UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

EMERSON CRISTIANO BARBANO

Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de
terceiro harmônico

São Carlos
2012

EMERSON CRISTIANO BARBANO

Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de
terceiro harmônico

Dissertação 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
Mestre em Ciências.

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

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2012

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

Ficha catalográfica elaborada pelo serviço de Biblioteca e Informação do IFSC/USP

Barbano, Emerson Cristiano

Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico / Emerson Cristiano Barbano; orientador Lino Misoguti – versão corrigida -- São Carlos, 2012.

95 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2012.

1. Óptica não linear. 2. Geração de terceiro harmônico. 3. Técnica de varredura-Z. 4. Pulsos ultracurtos. I. Misoguti, Lino , orient. II. Título.

*Aos meus pais e ao meu irmão,
pelo carinho, educação e apoio que me proporcionaram em todos esses anos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, José Carlos e Rosa, que com simplicidade me proporcionaram amor e educação. E ao meu irmão Elton, por sempre acreditar e apoiar.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Lino Misoguti, pelos ensinamentos, paciência, amizade e apoio nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio pelas sugestões acerca do trabalho, pela amizade, orientação no período de iniciação científica e por sempre ter me ajudado, até mesmo antes de eu começar minha carreira acadêmica.

Ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, pelo exemplo de profissionalismo, dedicação à ciência e principalmente pela amizade.

Ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza pela oportunidade, que possibilitou o início dos meus estudos, e pelos diálogos ao longo de minha carreira acadêmica.

Ao meu amigo André Orlandi de Oliveira, pela amizade sincera e companheirismo em todos os momentos, e aos meus amigos de república Rafael e Bruno, pela amizade, momentos de descontração e longas discussões construtivas que sempre tivemos a respeito de qualquer coisa.

Aos meus amigos do grupo de Fotônica: Anderson, Gustavo (Jordan), Juliana, Jonathas, Marcelo, Ruben, Vinícius, Regina, Nathália, Oriana, Renato, Otuka, Bruno Callegaro, José Francisco, Gabriel (Lost), PH, Rafael (SUS), Daniel Corrêa, Ismael, Leonardo (Tchê), Marcão, André Romero, Yashashchandra e Daniel Foschini.

Aos amigos da turma de Bacharelado em Física 2006: Alexandre (Xuxa), Amanda, Aron, Cássio (Pirata), Cora, Daniel Araújo, Daniel (Mingau), Danilo (Bottini), Danilo (Deilão), Diogo (Goiano), Elton, Felipe (PM), Fernando (Fininho), Helena, Hudson, Itauã (Jesus), Jonathan (Bob), José Maurício, Leonardo, Liciane Pataca, Luiz, Marcel (Maguila), Mário, Natália, Pedro (Pepê), Pedro (Tião), Rafael (Albino), Rafael Hafner, Renata, Rodrigo (3D), Rodrigo (Gostosa), Tássio, Thiago Rocha, Thiago Garcia, Tiago (Tafarel), Uilson, Victório e Wesley.

Aos funcionários da biblioteca e da seção de pós-graduação do IFSC pela atenção e simpatia.

À CAPES e à FAPESP pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Toda a nossa ciência, comparada à realidade, é primitiva e inocente; e, no entanto,
é o que temos de mais valioso.”*

Albert Einstein

RESUMO

BARBANO, E. C. *Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico*. 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Neste trabalho fizemos um estudo da geração de terceiro harmônico (GTH) usando pulsos de femtossegundos (fs). A GTH é uma importante técnica que permite estudar propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de materiais. Estudamos a GTH aplicando as técnicas de franjas de Maker e a de varredura-Z em diferentes materiais levando em conta as contribuições de suas interfaces. A técnica de franjas de Maker com GTH permite a determinação de propriedades ópticas lineares e não lineares de volume, mas não de interface, portanto, a técnica de varredura-Z na condição de focalização forte foi implementada para estudar a influência da interface na GTH. Estudamos diversos vidros ópticos (sílica, K10, SK11, LLF1 e LLF6) e também diferentes soluções (acetona, clorofórmio, DMSO e tolueno) em uma cubeta. Em termos de número de interfaces, usando uma lâmina de vidro temos duas, no caso de um sanduíche de dois vidros temos três (entrada, meio e saída) e temos quatro interfaces para a cubeta. Observamos que elas contribuem tanto nas intensidades quanto nos espectros dos terceiros harmônicos (TH) gerados. Dependendo do tipo de interface e do sentido de propagação, tanto a intensidade quanto o espectro do TH são diferentes. Observamos que a reflexão de Fresnel atua significativamente nas diferenças de intensidades da GTH nas interfaces entre dois meios com índices de refração lineares diferentes. Uma interferência construtiva ocorre quando o feixe de laser propaga de um material com índice de refração mais alto para outro com índice mais baixo, aumentando a intensidade do laser e, conseqüentemente, gerando mais TH. Uma interferência destrutiva ocorre numa propagação oposta. Outro efeito interessante observado foi que, além da magnitude da não linearidade do meio, existem as contribuições da propagação e da modulação de fase cruzada no alargamento espectral do TH. Dessa forma, o alargamento espectral depende da não linearidade do meio e também do sentido de propagação no caso de interfaces. Em resumo, esse estudo nos levou a uma melhor compreensão dos fenômenos não lineares de GTH nas interfaces, e também possibilitou o surgimento de um novo método que pode ser usado para a determinação da susceptibilidade de terceira ordem de materiais.

Palavras-chave: Óptica não linear. Geração de terceiro harmônico. Técnica de varredura-Z. Pulsos ultracurtos.

ABSTRACT

BARBANO, E. C. *Z-scan technique with femtosecond pulse and third-harmonic generation*. 2012. 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

In this work we did a study of the third-harmonic generation (THG) using femtosecond pulses. The THG is an important technique which allows studying third-order nonlinear optical properties of materials. We studied the THG by the Maker fringes and the Z-scan techniques in different materials taking into account their interfaces contributions. The Maker fringes technique with THG allows the determination of the bulk linear and the nonlinear properties, but not of the interface. Therefore, the Z-scan technique in the tight focused condition was implemented to study the interface influences on the THG. We studied several optical glasses (silica, K10, SK11, LLF1 and LLF6) and different solutions (acetone, chloroform, DMSO and toluene) in a cuvette. In term of numbers of interfaces, using a glass slab we have two, in the case of two sandwiched optical glasses we have three (input, middle and output) and for the cuvette we have four interfaces. We have observed that they play an important role on the third-harmonic (TH) intensities and spectra. Depending of the interface type and propagation direction, the TH intensity and spectrum are different. We have observed that the Fresnel reflection has a significant effect on the THG intensity differences between two media with different linear refractive indices. A constructive interference occurs when the laser beam propagates from one material with higher refractive index to one with lower refractive index, increasing the laser intensity and, consequently generating more TH. A destructive interference occurs in the opposite propagation case. Another important effect observed was that, beside the material's nonlinearity magnitude, there are propagation and cross-phase modulation contributions to the TH spectrum broadening. In this way, the spectrum broadening depends on the material's nonlinear properties and the propagation direction on the case of interfaces. In summary, this study leads to a better understanding of the TH nonlinear phenomena, and also, has allowed one new method for third-order nonlinear susceptibility determination.

Keywords: Nonlinear optics. Third-harmonic generation. Z-scan technique. Ultrashort pulses.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Distribuição da amplitude do campo gaussiano em função da coordenada radial.....	34
Figura 1.2 - Variação da cintura do feixe e do raio de curvatura da frente de onda durante a propagação de um feixe gaussiano.	35
Figura 1.3 - Intensidade do campo gerado em função de $\Delta kL/2$	39
Figura 1.4 - Intensidade do harmônico gerado em função do ângulo de incidência do feixe fundamental.	39
Figura 1.5 - Dependência de J_3 com $b\Delta k$ para o caso de forte focalização.....	40
Figura 1.6 - Mudança que ocorre na fase de Gouy com a passagem do feixe pelo foco.	41
Figura 2.1 - Efeito de autofocalização em um meio tipo Kerr com n_2 positivo.....	48
Figura 2.2 - (a) Perfil temporal do pulso; (b) Alargamento do espectro do pulso que se propaga por um meio com n_2 positivo.	50
Figura 3.1 - Direção de propagação das ondas durante o processo de GTH.....	52
Figura 3.2 - Montagem experimental utilizada nas medidas de Franjas de Maker com pulsos de femtossegundos.....	56
Figura 3.3 - (a) Espectrograma experimental do TH obtido para Sílica de 1,870 mm de espessura para um feixe de excitação em 1900 nm; (b) Curva teórica correspondente.....	57
Figura 3.4 - Curva experimental e ajuste teórico (linha escura e linha clara respectivamente) para a sílica.	57
Figura 3.5 - Espectro experimental de um conjunto de medidas com o harmônico fundamental variando de 1600 nm a 1900 nm.	58
Figura 3.6 - Curva experimental (a) e ajuste teórico (b) para os vidros (espessuras): K10 (1,351mm), SK11 (1,322mm), SF2 (1,279mm), LLF6 (1,288mm), F2 (1,317mm), F14 (1,298mm), SF5 (1,295 mm) e SF6 (1,317mm). ..	60
Figura 3.7 - Painel do programa usado na determinação dos coeficientes de Sellmeier.	61

Figura 3.8 - Curva de dispersão para o vidro LLF6. Cada curva corresponde a um ajuste da tabela 3.1.	62
Figura 3.9 - As diferentes curvas obtidas na figura 3.8 apresentam o mesmo comportamento.....	63
Figura 3.10 - Curva de dispersão para o vidro F14. Cada curva corresponde a um ajuste da tabela 3.2.	63
Figura 3.11 - Gráfico mostrando que as diferentes curvas obtidas na figura 3.10 apresentam o mesmo comportamento.	64
Figura 4.1 - Diagrama esquemático da técnica de varredura-Z para a medida de não linearidades refrativas (a) e absorcivas (b). Temos uma assinatura-Z para os casos refrativos de $n_2 > 0$ (a)(1) e $n_2 < 0$ (a)(2) e absorcivo de dois fótons (b).	67
Figura 4.2 - F14 (1,298 mm). (a) GTH usando a técnica das franjas de Maker com resolução espectral; (b) A visibilidade das franjas é pior no lado vermelho do espectro.	69
Figura 4.3 – Montagem da técnica de varredura-Z usada para medir o espectro do terceiro harmônico gerado.....	69
Figura 4.4 - Espectro do TH em função de z obtido com uma lente de 150 mm de distância focal (a). O espectro em $z=0$ mostra o padrão de oscilação das franjas (b). A assinatura-Z refrativa fornece os parâmetros do feixe (c) e (d) é a integral do TH em função de z.	70
Figura 4.5 - Espectro do TH, a assinatura-Z refrativa e o sinal de TH integrado em função da posição z para diferentes parâmetros de Rayleigh. Os comprimentos focais usados (a), (b), (c) e (d) são de 100 mm, 65 mm, 50 mm e 35 mm, respectivamente.	72
Figura 4.6 - (a) Resultado experimental usando uma lente de foco curto; (b) A visibilidade das franjas depende da interface.	73
Figura 4.7 - Perfil do TH gerado em função da intensidade.....	77
Figura 4.8 - (a) Intensidade de pico do TH em função da potência do feixe fundamental; (b) Gráfico log-log mostrando que a intensidade do harmônico gerado é proporcional ao cubo da intensidade da radiação incidente na amostra.	77
Figura 4.9 - Alargamento do TH em função da intensidade.....	78
Figura 4.10 - GTH para uma junção entre a sílica e o vidro K10. Propagação do feixe da sílica para o K10 (SILICA/K10) e do K10 para a sílica (K10/SILICA).	80

- Figura 4.11** - Sinais de GTH nas interfaces, para as diferentes soluções, obtidos para a mesma potência incidente de laser, 0,32 mW (0,32 μ J por pulso): SiO₂/ar (interface de saída) (a), solução/SiO₂ (b), SiO₂/solução (c) e ar/SiO₂ (interface de entrada) (d).81
- Figura 4.12** - Espectro do TH gerado nas interfaces, para diferentes soluções, usando-se a mesma potência laser: SiO₂/ar (interface de saída) (a), solução/ SiO₂ (b), SiO₂/solução (c) e ar/SiO₂ (interface de entrada) (d).83
- Figura 4.13** - (a) Curva de varredura-Z refrativa para a sílica, $\lambda=1400$ nm, a curva vermelha corresponde ao ajuste teórico; (b) Espectrograma do TH para o feixe fundamental em 1400 nm.85
- Figura 4.14** - Curvas de varredura-Z refrativa para os vidros K10, SK11, LLF1 e LLF6.86
- Figura 4.15** - Medida espectral do TH para os vidros ópticos K10, SK11, LLF1 e LLF6.86

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Coeficientes de Sellmeier para o vidro LLF6.	61
Tabela 3.2 - Coeficientes de Sellmeier para o vidro F14.	63
Tabela 4.1 - Intensidade do feixe e parâmetros z_0 e w_0 , obtidos pelo sinal de varredura-Z refrativa.....	71
Tabela 4.2 - Valor da largura de banda em cada interface para os diferentes solventes.	82
Tabela 4.3 - Comparação entre as não linearidades obtidas pela técnica de varredura-Z e pelo alargamento do TH.	87

SUMÁRIO

Introdução	23
1 Fundamentos teóricos da geração de harmônicos	27
1.1 Introdução à óptica não linear	27
1.2 Equação de ondas	28
1.3 Equação de ondas para um meio óptico não linear e a equação de onda paraxial	29
1.4 Feixes gaussianos	33
1.5 Geração de harmônicos usando feixes gaussianos focalizados	35
2 Efeito Kerr óptico	43
2.1 Índice de refração não linear	43
2.2 Autofocalização	47
2.3 Automodulação de fase	48
3 Estudo da GTH através da técnica das franjas de Maker	51
3.1 Franjas de Maker – Considerações teóricas	52
3.2 Descrição experimental	55
3.3 Resultados obtidos com a técnica das franjas de Maker	56
3.4 Determinação dos coeficientes de Sellmeier	60
3.5 Discussão	64
4 Estudo da GTH através da técnica de varredura-Z	65
4.1 Técnica de varredura-Z	65
4.2 GTH com a técnica de varredura-Z	68
4.3 GTH em diferentes intervalos de Rayleigh	71
4.4 Proposta	74
4.5 GTH em função da intensidade	76
4.6 GTH em diferentes interfaces	79
5 Conclusões e perspectivas	89
Referências	91

Introdução

A conversão de frequência usando processos ópticos não lineares tem sido bastante estudada sob o ponto de vista de conceitos fundamentais e em termos de novas aplicações desde o advento dos primeiros lasers. Mais recentemente, com o desenvolvimento de lasers de pulsos ultracurtos, os fenômenos ópticos não lineares passaram a ser mais facilmente observados e estudados. Uma das propriedades fundamentais do pulso ultracurto de femtossegundo (fs) é a curta duração temporal, mas também temos que destacar a alta intensidade e a ampla banda espectral. Como exemplo, essas propriedades podem ser exploradas em diferentes aplicações como na geração de novas frequências (1) e formatação de pulso, baseadas na alta potência de pico e na banda espectral do pulso (2), respectivamente.

Dentre as aplicações relacionadas com a geração de novas frequências podemos destacar a geração de terceiro harmônico (GTH), que é um fenômeno não linear presente em qualquer tipo de material, pois não é limitado por condições de simetria, como acontece no caso da geração de segundo harmônico. A técnica de GTH é valiosa para a caracterização de não linearidades cúbicas em materiais ópticos, sendo importante para determinar se um dado material tem potencial para aplicações em dispositivos ópticos como chaves e moduladores rápidos.

Recentemente foi proposto um estudo do fenômeno de GTH com uso de lasers de fs, baseado na técnica das franjas de Maker (3), onde foi possível determinar, além da susceptibilidade de terceira ordem, a curva de dispersão de materiais transparentes, usando-se de auxílio um programa baseado em um algoritmo genético evolutivo (4-5). Nosso trabalho começou com este desenvolvimento, visando obter a curva de dispersão de materiais isotrópicos sem a necessidade de desenvolver o algoritmo genético, de forma que a técnica se tornasse mais popular e viável na área de refratometria. Durante estes estudos, observamos um efeito interessante de interferência espectral que nos motivou a estender a análise do processo de GTH usando a técnica de varredura-Z (6-7), que é uma técnica simples, precisa e muito utilizada para investigar não linearidades absorcivas e refrativas em diferentes tipos de materiais. A técnica de varredura-Z, aliada ao processo de GTH, já tem sido usada e interpretada em diversos trabalhos (8-12) e através dela pudemos observar, em estudos preliminares, que informações importantes são obtidas na condição de feixe fortemente focalizado (13).

É de conhecimento da comunidade científica que no regime de forte focalização, a GTH na técnica de varredura-Z aparece apenas como um efeito de interface. Alguns explicaram este fenômeno de superfície introduzindo uma susceptibilidade não linear de terceira ordem de superfície, $\chi_{surface}^{(3)}$, (14). Porém, sem a necessidade de considerar susceptibilidade de terceira ordem de superfície, na condição de forte focalização, temos a GTH influenciada pelo tipo de interface entre dois meios diferentes. Este efeito é bastante interessante e sofre forte influência da fase de Gouy (15), que tem como principal manifestação o fato de que, quando o feixe laser é focalizado totalmente dentro da amostra contínua (sem interface), o terceiro harmônico (TH) gerado antes do foco interfere destrutivamente com o TH gerado após o foco. Dessa forma, é possível observar a luz gerada apenas quando há uma quebra de simetria, condição que é satisfeita na interface entre dois meios diferentes. Assim, heterogeneidades com contraste advindo do parâmetro $\chi^{(3)}$, podem levar ao surgimento do sinal de TH. Este mecanismo de indicação de contraste é o princípio da técnica de microscopia por GTH, que tem sido uma ferramenta extensivamente usada nas ciências biológicas e de materiais (16-21).

Ao estudarmos o processo de GTH na condição de forte focalização, pudemos evidenciar a contribuição das interfaces e, para nossa surpresa, observamos que o harmônico gerado na interface de saída do material transparente, difere do harmônico gerado na interface de entrada tanto na intensidade como no espectro. Assim, fizemos uma série de medidas com o intuito de compreender estes novos aspectos ainda não abordados na literatura. Os resultados obtidos mostraram importantes evidências de que os efeitos estão relacionados com a reflexão de Fresnel, que ocorre nas superfícies da amostra, e com o efeito de modulação de fase cruzada (*cross-phase modulation*), que diz respeito ao alargamento do harmônico gerado devido ao forte feixe fundamental incidente na amostra. Nosso estudo da GTH em interfaces é de grande relevância, pois além do ponto de vista da física básica, relacionado com a melhor compreensão do processo de GTH, também há o fato de que o melhor entendimento do fenômeno pode trazer benefícios à aplicação da técnica na área de microscopia. Ainda mostraremos que o estudo aqui apresentado pode nos levar a uma nova técnica de caracterização, com potencial na determinação de propriedades ópticas não linearidades de terceira ordem.

No primeiro capítulo apresentamos os fundamentos teóricos da geração de harmônicos, realizando cálculos analíticos para o caso de um feixe laser com perfil transversal de intensidade gaussiano. O segundo capítulo também é dedicado à aspectos teóricos, nele descrevemos o efeito Kerr óptico e duas importantes consequências: autofocalização (*“Kerr lensing”*) e automodulação de fase.

No capítulo três discutimos a técnica das franjas de Maker resolvida espectralmente, a montagem experimental usada na coleta de dados e os resultados obtidos. O estudo da GTH através das franjas de Maker nos trouxe informação a respeito da curva de dispersão de materiais ópticos e nos motivou a analisar a GTH de um ponto de vista mais fundamental utilizando a técnica de varredura-Z.

O capítulo quatro traz uma descrição resumida da técnica de varredura-Z e os resultados para o caso de GTH no regime de forte focalização, que acreditamos ser a principal contribuição deste projeto de mestrado. Também mostramos como a técnica pode ser usada como novo método de determinação de propriedades ópticas não lineares.

O capítulo cinco é reservado para discussões, conclusões e propostas futuras.

1 Fundamentos teóricos da geração de harmônicos

Nesta seção vamos apresentar um desenvolvimento matemático para obtermos a equação de ondas para um meio óptico não linear, que é a origem dos processos ópticos não lineares discutidos neste trabalho. Para isso faremos uma expansão da polarização, onde surgem os termos com dependência não linear com o campo elétrico, e usaremos a aproximação SVEA (*slowly varying envelope approximation*), que supõe que a amplitude do campo varia lentamente numa distância correspondente a um comprimento de onda. Com essas considerações obteremos a equação conhecida como equação de onda paraxial. Finalmente estudaremos o processo de geração de harmônicos com o uso de feixes gaussianos focalizados, que é um dos principais fenômenos ópticos não lineares estudados nos laboratórios de pesquisa atualmente.

1.1 Introdução à óptica não linear

Óptica não linear é o estudo de fenômenos que ocorrem como consequência da modificação de propriedades ópticas de um sistema material pela presença da luz. Estes fenômenos são “não lineares” no sentido de que eles ocorrem quando a resposta do sistema material depende de uma maneira não linear do campo óptico aplicado. Muito embora as propriedades não lineares da constante dielétrica e da susceptibilidade magnética fossem conhecidas há muito tempo, os processos ópticos não lineares só começaram a ser observados experimentalmente com mais frequência no início da década de 60. Isto decorreu do fato de que tais processos necessitam de altas intensidades de campo eletromagnético para se manifestarem, o que só é possível com o uso de fontes de radiação laser.

1.2 Equação de ondas (22)

O ponto de partida para descrever a relação não linear da interação da radiação com a matéria são as equações de Maxwell, que no sistema internacional (MKS) são escritas como segue:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (1.4)$$

em que $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são os campos elétrico e magnético respectivamente, $\vec{B}$ é o campo indução magnética, $\vec{D}$ é o campo deslocamento elétrico, ρ é a densidade de portadores livres e $\vec{J}$ é a densidade de corrente devida aos portadores livres. Temos também as relações:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (1.6)$$

sendo $\vec{P}$ a polarização elétrica e $\vec{M}$ a magnetização, que correspondem à resposta do meio devido à presença dos campos elétrico e magnético, respectivamente. ϵ_0 e μ_0 são constantes denominadas respectivamente de permissividade e permeabilidade do vácuo.

Considerando o caso em que o meio é não magnético, ou seja, $\vec{M} = \vec{0}$ e que não temos nem cargas e nem correntes livres de forma que $\vec{J} = \vec{0}$ e $\rho = 0$, podemos reescrever a equação (1.1),

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \quad (1.7)$$

Aplicando o rotacional nos dois lados da igualdade na equação (1.2) e utilizando a equação (1.7) vem que

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) &= -\frac{\partial}{\partial t} (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \right] \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \end{aligned} \quad (1.8)$$

O lado esquerdo da equação (1.8) corresponde à equação de ondas para a propagação da luz no vácuo, enquanto que o termo do lado direito leva em conta a interação do campo eletromagnético com o meio.

1.3 Equação de ondas para um meio óptico não linear e a equação de onda paraxial (22-23)

No caso da óptica linear, a polarização induzida depende linearmente do campo elétrico,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \vec{\chi} : \vec{E} \quad (1.9)$$

em que $\vec{\chi}$ é a susceptibilidade elétrica do meio. O caráter tensorial da susceptibilidade indica que a polarização e o campo podem não ser paralelos, meios anisotrópicos. Para um meio isotrópico, a susceptibilidade elétrica é uma quantidade escalar χ .

Em um regime de alta intensidade do campo óptico, porém ainda pequeno se comparado ao campo atômico, a polarização pode ser expressa como uma série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \vec{\chi}^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.10)$$

em que $\vec{\chi}^{(1)}$ é a susceptibilidade linear e $\vec{\chi}^{(2)}, \vec{\chi}^{(3)}, \dots$ definem o grau de não linearidade da resposta do meio ao campo.

A polarização dada na equação (1.10) pode ser escrita separando a contribuição linear da não linear:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{NL} \quad (1.11)$$

de forma que $\vec{P}^{(1)}$ é a parte de $\vec{P}$ que depende linearmente do campo elétrico e $\vec{P}^{NL}$ a que depende não linearmente. Podemos agora substituir a equação (1.11) na equação de ondas obtida na seção 1.2,

$$\begin{aligned} \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{NL}) \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon_0 \vec{\chi}^{(1)} : \vec{E}) &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \\ \nabla^2 \vec{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \left(1 + \vec{\chi}^{(1)}\right) : \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \end{aligned} \quad (1.12)$$

Usando as definições $c^2 = 1/\mu_0 \varepsilon_0$ e $\vec{\epsilon}^{(1)} = 1 + \vec{\chi}^{(1)}$, temos:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\vec{\epsilon}^{(1)}}{c^2} : \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{NL} \quad (1.13)$$

c é a velocidade da luz no vácuo e $\vec{\epsilon}^{(1)}$ é a constante dielétrica. A resposta não linear do meio age como termo fonte que aparece no lado direito da equação (1.13) e que

está relacionada com o surgimento de novas componentes de frequência na solução da equação de onda. Na ausência do termo fonte, a equação (1.13) admite, para meios isotrópicos, soluções da forma de ondas livres propagando-se com velocidade $v = c/n$, onde n é o índice de refração linear que satisfaz $n^2 = \epsilon$.

Em processos não lineares podem existir em geral várias ondas de mesma frequência (degeneradas) ou de frequências diferentes (não degeneradas) se propagando no meio. Para o caso de um meio dispersivo, devemos considerar cada componente de frequência separadamente. Neste caso podemos escrever o campo elétrico e a polarização não linear usando o princípio da superposição:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + c. c. \quad (1.14a)$$

$$\vec{P}^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}_n^{NL}(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + c. c. \quad (1.14b)$$

Como o meio é dispersivo, $\vec{\epsilon}^{(1)} = \vec{\epsilon}^{(1)}(\omega_n)$. Assim, substituindo as equações (1.14a) e (1.14b) na equação (1.13) obtemos uma equação de onda que é válida para cada componente de frequência do campo em um meio óptico não linear:

$$\nabla^2 \vec{E}_n - \frac{\vec{\epsilon}^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_n^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.15)$$

Em um material isotrópico a constante dielétrica é uma grandeza escalar, e assim, podemos considerar que cada componente de frequência do campo deve obedecer à equação de onda

$$\nabla^2 \vec{E}_n - \frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n)}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_n}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}_n^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.16)$$

O operador laplaciano pode ser escrito em coordenadas cilíndricas como:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \nabla_T^2 \quad (1.17)$$

onde estamos tomando a direção z como sendo a direção de propagação da onda eletromagnética. O laplaciano transversal em coordenadas cilíndricas é:

$$\nabla_T^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (1.18)$$

Vamos representar o campo elétrico $\vec{E}_n$ e a polarização $\vec{P}_n^{NL}$ como sendo:

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \vec{A}_n(\vec{r}) e^{i(k_n z - \omega_n t)} + c. c. \quad (1.19a)$$

$$\vec{P}_n^{NL}(\vec{r}, t) = \vec{p}_n(\vec{r}) e^{i(k'_n z - \omega_n t)} + c. c. \quad (1.19b)$$

onde permitimos que $\vec{E}_n$ e $\vec{P}_n^{NL}$ sejam ondas não planas de forma que as amplitudes complexas $\vec{A}_n$ e $\vec{p}_n$ sejam quantidades que variam espacialmente. $k = \omega n/c$ é o vetor de onda. Substituindo as equações (1.19a) e (1.19b) na equação (1.16) e usando o laplaciano em coordenadas cilíndricas, dado na equação (1.17), podemos obter:

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_n(\vec{r}) + 2ik_n \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_n(\vec{r}) + \left(\frac{\epsilon^{(1)}(\omega_n) \omega_n^2}{c^2} - k_n^2 \right) \vec{A}_n(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_n(\vec{r}) \right] e^{i(k_n z - \omega_n t)} \\ & = \frac{-\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_n(\vec{r}) e^{i(k'_n z - \omega_n t)} \end{aligned} \quad (1.20)$$

Como o termo entre parênteses do lado esquerdo da igualdade é nulo, vamos reescrever a expressão como segue:

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_n(\vec{r}) + 2ik_n \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_n(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_n(\vec{r}) = \frac{-\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_n(\vec{r}) e^{i\Delta k z} \quad (1.21)$$

com $\Delta k = k'_n - k_n$.

Na maioria dos casos práticos de interesse, a largura $\Delta\omega$ do campo óptico centrado em uma dada frequência ω é tal que $\Delta\omega \ll \omega$. Nestes casos, a amplitude da onda eletromagnética varia muito pouco num período óptico $T = 2\pi/\omega$ e o desenvolvimento da equação (1.21) pode ser simplificado usando a aproximação conhecida como SVEA (*slowly varying envelope approximation*):

$$\left| \frac{\partial^2}{\partial z^2} \vec{A}_n(\vec{r}) \right| \ll \left| k_n \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_n(\vec{r}) \right| \quad (1.22)$$

Esta aproximação supõe que a amplitude varia lentamente numa distância correspondente a um comprimento de onda. Assim, com esta consideração a equação (1.21) torna-se

$$2ik_n \frac{\partial}{\partial z} \vec{A}_n(\vec{r}) + \nabla_T^2 \vec{A}_n(\vec{r}) = \frac{-\omega_n^2}{\epsilon_0 c^2} \vec{p}_n(\vec{r}) e^{i\Delta k z} \quad (1.23)$$

que é conhecida como equação de onda paraxial, porque a aproximação de negligenciar a contribuição $\partial^2 A / \partial z^2$ é justificável na medida em que a onda $\vec{E}_n$ está se propagando principalmente ao longo do eixo z .

1.4 Feixes gaussianos

As ondas eletromagnéticas associadas à feixes laser são geralmente caracterizadas por um perfil transversal gaussiano, ou seja, a distribuição transversal de intensidade corresponde a uma gaussiana, esta possui uma simetria circular centrada sobre o eixo do feixe (eixo de propagação). Sendo assim, é de grande interesse estudar as soluções da equação (1.23) para ondas com este perfil de simetria. A seguir apresentamos a expressão para o feixe gaussiano que pode ser obtida como solução da forma paraxial da equação de Helmholtz, para um meio que possui condições de contorno com simetria azimutal (23).

$$A(r, z) = \mathcal{A} \frac{w_0}{w(z)} e^{-r^2/w^2(z)} e^{-i[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)}]} \quad (1.24)$$

Na equação (1.24) estamos supondo que a onda tem sua propagação confinada em torno do eixo z . Podemos notar que a amplitude do campo decai exponencialmente com o aumento da coordenada radial (figura 1.1). $w(z)$ é a largura do feixe e um dos parâmetros mais importantes da gaussiana (24) de forma que é importante sabermos como ela evolui à medida que o feixe se propaga (figura 1.2). Podemos expressar $w(z)$ por:

$$w^2(z) = \frac{2z_0}{k} [1 + (z/z_0)^2] = w_0^2 [1 + (z/z_0)^2] \quad (1.25)$$

em que w_0 é o valor de $w(z)$ em $z = 0$ e z_0 é um parâmetro conhecido como comprimento de Rayleigh. z_0 corresponde ao valor de z para o qual o raio do feixe aumenta de um fator $\sqrt{2}$ se comparado com o valor em $r = 0$. Vemos da equação (1.25) que w_0 e z_0 estão relacionados por:

$$z_0 = \frac{kw_0^2}{2} = \pi n w_0^2 / \lambda \quad (1.26)$$

Figura 1.1 - Distribuição da amplitude do campo gaussiano em função da coordenada radial.

Na equação (1.24) temos ainda outros parâmetros como o raio de curvatura da frente de onda, $R(z)$, e a fase $\eta(z)$ dados por:

$$R(z) = z[1 + (z/z_0)^2] \quad (1.27)$$

$$\eta(z) = \arctan (z/z_0) \quad (1.28)$$

O raio de curvatura é infinito para $z = 0$ e $z \rightarrow \infty$, tendo valor mínimo quando $z = \pm z_0$. A equação (1.28) representa a variação espacial da fase da onda gaussiana, também conhecida como fase de Gouy. Para z muito maior que z_0 vemos da equação (1.25) que $w(z)$ tende a $w_0 z/z_0$. Assim, usando a equação (1.26) encontramos que:

$$\frac{w(z)}{z} = \frac{\lambda}{\pi n w_0} = \tan (\theta) \approx \theta \quad (1.29)$$

em que θ é o ângulo de divergência do feixe.

Figura 1.2 - Variação da cintura do feixe e do raio de curvatura da frente de onda durante a propagação de um feixe gaussiano.

1.5 Geração de harmônicos usando feixes gaussianos focalizados

A radiação é normalmente focalizada dentro do meio óptico não linear para aumentar sua intensidade e também aumentar a eficiência do processo óptico não linear. Esta radiação incidente corresponde na prática ao feixe com perfil transversal gaussiano. Sendo assim, vamos descrever a seguir os fundamentos matemáticos para geração de harmônicos com feixes gaussianos focalizados. Para o

desenvolvimento teórico seguiremos o mesmo procedimento usado por Boyd (22), de utilizar uma expressão mais conveniente para o campo gaussiano, que é equivalente a equação (1.24), porém mais fácil de trabalhar por ser mais compacta. Seja,

$$A(r, z) = \frac{\mathcal{A}}{1 + i\xi} e^{-r^2/w_0^2(1+i\xi)} \quad (1.30)$$

em que

$$\xi = z/z_0 = 2z/b \quad (1.31)$$

sendo $b = 2z_0$ o parâmetro confocal.

De acordo com a equação (1.23), a amplitude A_q da componente de frequência $\omega_q = q\omega$ do campo óptico, deve obedecer à equação:

$$2ik_q \frac{\partial}{\partial z} A_q + \nabla_T^2 A_q = \frac{-\omega_q^2}{\epsilon_0 c^2} p_q e^{i\Delta k z} \quad (1.32)$$

em que $\Delta k = qk_1 - k_q$. Usando que $p_q = \epsilon_0 \chi^{(q)} A_1^q$ temos:

$$2ik_q \frac{\partial}{\partial z} A_q + \nabla_T^2 A_q = \frac{-\omega_q^2}{c^2} \chi^{(q)} A_1^q e^{i\Delta k z} \quad (1.33)$$

onde $\chi^{(q)}$ é a susceptibilidade não linear que descreve a geração de harmônico de ordem q , e A_1 é a amplitude complexa da onda fundamental, ou seja,

$$A_1(r, z) = \frac{\mathcal{A}_1}{1 + i\xi} e^{-r^2/w_0^2(1+i\xi)} \quad (1.34)$$

Note que estamos considerando que a interação ocorre longe da região de absorção do material e assim podemos assumir que χ independe de ω .

A equação (1.33) há muito tempo já é objeto de estudo, Kleinman *et al.* (25) apresentaram solução para geração de segundo harmônico e J. F. Ward e G. H. C. New (26) para um caso geral de geração de harmônico de ordem q . Podemos resolver a equação (1.33) adotando a solução tentativa:

$$A_q(r, z) = \frac{\mathcal{A}_q}{1 + i\xi} e^{-qr^2/w_0^2(1+i\xi)} \quad (1.35)$$

que possui a mesma dependência radial do termo fonte na equação (1.33) e que corresponde a um feixe com o mesmo parâmetro confocal que o feixe fundamental. Assim, se as equações (1.34) e (1.35) são substituídas na equação (1.33), nós verificamos que a solução tentativa satisfaz a equação desde que $\mathcal{A}_q(z)$ obedeça à equação diferencial (27):

$$\frac{d\mathcal{A}_q}{dz} = \frac{iq\omega}{2n_q c} \chi^{(q)} \mathcal{A}_1^q \frac{e^{i\Delta k_z}}{(1 + i\xi)^{q-1}} \quad (1.36)$$

A equação (1.36) pode ser integrada diretamente nos levando a:

$$\mathcal{A}_q(z) = \frac{iq\omega}{2nc} \chi^{(q)} \mathcal{A}_1^q \int_{z_e}^z \frac{e^{i\Delta k z'} dz'}{(1 + 2iz'/b)^{q-1}} \quad (1.37)$$

em que z_e é o valor de z na entrada do meio não linear.

A integral que aparece em (1.37) é idêntica à integral de *phase-matching* (28) e vamos denotá-la por:

$$J_q(\Delta k, z_e, z) = \int_{z_e}^z \frac{e^{i\Delta k z'} dz'}{(1 + 2iz'/b)^{q-1}} \quad (1.38)$$

Note que para o caso em que $b \gg |z_e|, |z|$, que corresponde ao caso limite de onda plana,

$$J_q(\Delta k, z_e, z) = \int_{z_e}^z e^{i\Delta k z'} dz' = \frac{e^{i\Delta k z} - e^{i\Delta k z_e}}{i\Delta k} \quad (1.39)$$

Assim, comparando as integrais em (1.38) e (1.39), vemos que o denominador no integrando da equação (1.38) é o fator que leva em conta o efeito de focalização.

A irradiância do harmônico gerado é dada pela magnitude da média temporal do vetor de Poynting, que de acordo com a nossa definição da amplitude do campo é dada por:

$$I_q = 2n_q \varepsilon_0 c |A_q|^2 \quad (1.40)$$

Portanto, a intensidade do harmônico gerado é proporcional a:

$$I_q \propto |J_q(\Delta k, z_e, z)|^2 = L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (1.41)$$

em que $L = z - z_e$ é o comprimento de interação do feixe na amostra. O gráfico de I_q como função de $\Delta k L/2$ está ilustrado na figura 1.3. O primeiro mínimo ocorre quando o argumento da função vale π , condição que é satisfeita quando a luz percorre um comprimento igual a

$$Lc = 2\pi/\Delta k \quad (1.42)$$

Lc é chamado de comprimento de coerência. Temos a máxima conversão do feixe fundamental para o harmônico gerado, ou seja, eficiência máxima de conversão, quando $\Delta k = 0$, que é chamada de condição de *phase-matching* (casamento de fase).

Figura 1.3 - Intensidade do campo gerado em função de $\Delta kL/2$.

Este comportamento previsto pela equação (1.41) foi observado experimentalmente pela primeira vez por Maker *et al.* (3). Em seu experimento, Maker usou um laser de rubi como feixe de bombeio que gerava segundo harmônico ao incidir em um cristal de quartzo. Ao girar o cristal, mudando o ângulo de incidência do feixe fundamental na amostra, ele variava o caminho percorrido pela onda na frequência fundamental e pelo harmônico, variando assim o termo $\Delta kL/2$. Como consequência, ele obteve um padrão de máximos e mínimos que caracterizam o que ficou conhecido como franjas de Maker. Podemos ver na figura 1.4 uma ilustração do comportamento esperado em uma medida de franjas de Maker.

Figura 1.4 - Intensidade do harmônico gerado em função do ângulo de incidência do feixe fundamental.

Também há o limite oposto em que podemos analisar a integral da equação (1.38), que é quando temos $b \ll |z_e|, |z|$, correspondendo ao caso em que a onda fundamental é focalizada fortemente dentro do meio, implicando em $z_e = -|z_e|$ e $z = |z|$. Neste limite, podemos reescrever a integral como:

$$J_q(\Delta k, z_e, z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{i\Delta k z'} dz'}{(1 + 2iz'/b)^{q-1}} \quad (1.43)$$

Esta integral é resolvida pelo método da integral de contorno calculando-se o resíduo (27) e a solução é:

$$J_q(\Delta k, z_e, z) = \begin{cases} 0, & \Delta k \leq 0 \\ \frac{\pi b}{(q-2)!} \left(\frac{b\Delta k}{2}\right)^{q-2} e^{-b\Delta k/2}, & \Delta k > 0 \end{cases} \quad (1.44)$$

Nosso interesse particular neste trabalho é o comportamento da equação (1.44) para o caso em que ocorre geração de terceiro harmônico, que pode ser entendido quanticamente como um processo em que três fótons de frequência ω são convertidos em um único fóton de frequência 3ω , com a mesma direção de propagação dos fótons incidentes. Neste caso, temos $q = 3$ e assim,

$$J_3(\Delta k, z_e, z) = \begin{cases} 0, & \Delta k \leq 0 \\ \frac{\pi b^2 \Delta k}{2} e^{-b\Delta k/2}, & \Delta k > 0 \end{cases} \quad (1.45)$$

A figura 1.5 ilustra o comportamento do resultado obtido na equação (1.45):

Figura 1.5 - Dependência de J_3 com $b\Delta k$ para o caso de forte focalização.

Vemos então que há uma diferença fundamental entre os dois limites analisados da equação (1.38). No primeiro caso, $b \gg |z_e|, |z|$, temos máxima geração para $\Delta k = 0$ sendo que para o segundo caso (feixe fortemente focalizado

dentro do meio) o harmônico desaparece nesta condição. Este comportamento está relacionado com o fato de que o feixe sofre uma mudança de fase de π radianos ao passar pelo foco (mudança na fase de Gouy) (15) e esta mudança é três vezes maior para a polarização de terceira ordem se comparada com o feixe fundamental (figura 1.6). Como consequência, é necessário que haja uma incompatibilidade dos vetores de onda Δk (*wavevector mismatch*) para compensar esta diferença de fase e tornar o processo de conversão eficiente (29). Um estudo bastante amplo do comportamento de J_q em função de $b\Delta k$, para valores discretos de b/L , pode ser encontrado no trabalho de Bjorklund (30).

Figura 1.6 - Mudança que ocorre na fase de Gouy com a passagem do feixe pelo foco.

2 Efeito Kerr óptico

Já vimos que quando um meio é sujeito a um campo elétrico intenso, como o de um pulso de luz laser, por exemplo, podemos expressar a polarização por meio de uma expansão em série de potências do campo, equação (1.10). Também estudamos como os termos não lineares da polarização nos levam a fenômenos como o de geração de harmônicos. Aqui discutiremos outro efeito não linear conhecido como efeito Kerr óptico, que corresponde à situação em que o índice de refração do material depende da intensidade da luz incidente no meio. Este comportamento está relacionado com o aparecimento de um novo parâmetro, que é um termo de correção que surge no índice de refração no regime de alta radiação incidente. Este parâmetro é o que chamamos de índice de refração não linear, n_2 . Sua determinação é muito importante, pois através dela podemos dizer se um dado material tem potencial para aplicações tecnológicas, como processamento de informação e chaveamento óptico. O efeito Kerr óptico é responsável pelo surgimento de dois outros fenômenos importantes, o efeito de autofocalização e o efeito de automodulação de fase, que também serão abordados nos tópicos a seguir.

2.1 Índice de refração não linear

Para ilustrar como os efeitos se manifestam, vamos considerar o caso simples em que o campo elétrico é monocromático e pode ser escrito como:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.1)$$

A substituição da equação (2.1) na equação (1.10) nos leva a:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) \quad (2.2)$$

Pode-se mostrar que através de relações trigonométricas a equação (2.2) pode ser reescrita como:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 [1 + \cos(2\omega t)] + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t) \right] \quad (2.3)$$

A equação (2.3) traz resultados interessantes. Vê-se claramente o surgimento de novas componentes de frequência. O termo linear é a já conhecida polarização que aparece como resposta do meio ao campo na frequência ω . No termo de segunda ordem, há uma componente constante da polarização, que está relacionada ao fenômeno de retificação óptica (22), e uma componente oscilatória que corresponde à geração de segundo harmônico. O último termo na equação (2.3) nos mostra que, devido ao termo de terceira ordem, o meio apresenta resposta nas frequências 3ω e ω . A primeira é responsável pela geração de terceiro harmônico e a segunda é a que descreve a contribuição não linear para a polarização na frequência do campo incidente. Esta última introduz uma contribuição não linear ao índice de refração experimentado pelo feixe que se propaga pelo meio na frequência ω (31), dando origem ao efeito Kerr óptico.

Vemos que os efeitos de segunda ordem dependem de $\chi^{(2)}$ enquanto que os efeitos de terceira ordem manifestam-se através de $\chi^{(3)}$. Porém é importante dizer que uma contribuição de $\chi^{(2)}$ só pode ocorrer em materiais não-centrossimétricos. Já efeitos relacionados à $\chi^{(3)}$ não exigem que o meio possua algum tipo especial de simetria. Isso pode ser entendido através da equação (1.10), pois, em um meio com simetria de inversão, ao invertermos o sentido do campo elétrico a polarização também é invertida, o que só acontece se tivermos $\chi^{(2)} = 0$. Logo, para materiais com simetria de inversão $\chi^{(2)} = 0$ e a não linearidade de terceira ordem é a mais importante. Assim, podemos dizer que em materiais com estrutura centro-simétrica, a polarização induzida pelo campo pode ser escrita como:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \left[\frac{3}{4} \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \cos(3\omega t) \right] \quad (2.4)$$

Vamos agora estudar como o termo não linear da polarização, para meios centro-simétricos, pode influenciar na propagação do feixe. Para isso, consideremos o termo da polarização na equação (2.4) dependente de ω :

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t) \quad (2.5a)$$

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right] E(t) \quad (2.5b)$$

e a equação de ondas escalar, supondo que o feixe se propaga ao longo da direção z ,

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Assim, substituindo a equação (2.5b) na equação (2.6) temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= 0 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \left[1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right] \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2.7)$$

Da equação de ondas obtida em (2.7) concluímos que:

$$\frac{1}{v^2} = \mu_0 \varepsilon_0 \left[1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right] \quad (2.8)$$

em que v é a velocidade de propagação da luz no meio. Já dissemos anteriormente que $c^2 = 1/\mu_0 \varepsilon_0$, então,

$$\left(\frac{c}{v} \right)^2 = n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \quad (2.9)$$

Logo,

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \left[1 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4(1 + \chi^{(1)})} \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Aqui, vamos denotar o índice de refração linear, $\sqrt{1 + \chi^{(1)}}$, por n_0 . Então,

$$n = n_0 \left[1 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4(n_0^2)} \right]^{1/2} \approx n_0 \left[1 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{8(n_0^2)} \right] \quad (2.11)$$

em que a aproximação foi obtida por meio de uma expansão em série de Taylor.

Para a nossa definição de campo na equação (2.1), temos que a irradiância é dada por:

$$I = \frac{1}{2} cn_0 \varepsilon_0 E_0^2 \quad (2.12)$$

Portanto, podemos usar a equação (2.12) para expressar o índice de refração efetivo em função de I ,

$$n = n_0 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{cn_0^2 \varepsilon_0} I \quad (2.13)$$

É mais comum a expressão em (2.13) ser escrita na forma:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.14)$$

em que n_2 é o índice de refração não linear do meio material. Portanto, no MKS:

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{cn_0^2 \varepsilon_0} \quad (2.15)$$

A equação (2.14) nos diz que a mudança no índice de refração é proporcional à intensidade de luz atravessando o material. Normalmente, os valores de n_2 são relativamente pequenos, da ordem de $10^{-20} \text{m}^2/\text{W}$ para vidros ópticos típicos, e assim como o índice de refração linear, é sensível ao comprimento de onda.

Vale ressaltar que, nesta seção, para simplificar a álgebra, tomamos a forma escalar dos campos $\vec{E}$ e $\vec{P}$, e assim, trabalhamos com $\vec{\chi}$ sendo também uma grandeza escalar. Porém, ao considerarmos os campos na forma vetorial, tornasse necessário levar em conta a natureza tensorial da susceptibilidade elétrica. Podemos observar na álgebra desenvolvida acima que a grandeza n_2 está relacionada com a resposta do meio na frequência ω , ou seja, com o termo $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$, já que consideramos apenas os termos da polarização que oscilam na mesma frequência que o feixe fundamental. Já para o processo de GTH devemos considerar a resposta do meio na frequência do harmônico gerado, ou seja, $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$.

2.2 Autofocalização

Uma consequência interessante associada ao efeito Kerr óptico em meios materiais é a autofocalização (*"Kerr lensing"*). Um feixe com perfil transversal gaussiano possui uma distribuição transversal de intensidade, ou seja, $I = I(r)$, em que r é a coordenada radial do plano transversal à direção de propagação do feixe. Assim, para um meio tipo Kerr, temos que o índice de refração é dado por:

$$n(r) = n_0 + n_2 I(r) \quad (2.16)$$

Devido ao perfil espacial de intensidade na seção do feixe laser que se propaga pelo meio tipo Kerr, a alteração do índice de refração será mais intensa na região próxima ao eixo de propagação do que nas bordas do feixe. Como consequência, o meio causa na onda um deslocamento de fase não uniforme, causando uma curvatura na frente de onda (32). Este efeito leva ao que é conhecido como lente induzida, já que o próprio pulso faz com que o material se comporte

como uma lente, figura 2.1. Um meio com $n_2 > 0$, induz uma lente positiva, levando a uma autofocalização do feixe. Em um meio com $n_2 < 0$, o material se comporta como uma lente divergente acarretando em uma autodefocalização.

Figura 2.1 - Efeito de autofocalização em um meio tipo Kerr com n_2 positivo.

2.3 Automodulação de fase

A automodulação de fase (*SPM – self-phase modulation*) é a mudança na fase de uma onda que ocorre quando um pulso intenso altera o índice de refração do meio em que a onda está se propagando (33). Com o advento de lasers com pulsos ultracurtos, devido à intensidade de pico atingir valores extremamente altos, este efeito se tornou comum. Ao se propagar através de um meio, um pulso sofre uma defasagem dada por:

$$\phi(t) = kL - \omega_0 t = \frac{\omega_0}{c} nL - \omega_0 t \quad (2.17)$$

em que L é o comprimento de propagação. Para um pulso com perfil de intensidade dependente do tempo $I(t)$, propagando-se em um meio tipo Kerr de comprimento L , se usarmos a expressão para n dada pela equação (2.14), encontramos que a defasagem fica (34):

$$\phi(t) = \frac{\omega_0}{c} n_0 L + \frac{\omega_0}{c} n_2 L I(t) - \omega_0 t \quad (2.18)$$

Assim, como a fase da onda depende do tempo, podemos encontrar a frequência instantânea usando:

$$\omega(t) = -\frac{d\phi(t)}{dt} \quad (2.19)$$

o que nos leva a:

$$\omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 L \frac{dI(t)}{dt} \quad (2.20)$$

Podemos reescrever a equação (2.20) como:

$$\delta\omega = \omega(t) - \omega_0 = -\frac{2\pi}{\lambda} n_2 L \frac{dI(t)}{dt} \quad (2.21)$$

A equação (2.21) nos mostra que, como resultado da variação de fase da onda com o tempo, o pulso tem seu espectro alterado, pois novas frequências são criadas durante sua propagação pelo meio. O sinal sofre um desvio de frequência que é dependente do tempo levando ao surgimento de novas frequências. Este fenômeno é uma consequência direta da existência da não linearidade no meio. A figura 2.2 ilustra o comportamento do desvio de frequência de um pulso com perfil temporal gaussiano se propagando em um meio com n_2 positivo. Assim, vemos que no processo de automodulação de fase com n_2 positivo, que corresponde à situação normal em meios transparentes, na frente do pulso onde temos $dI(t)/dt > 0$, a frequência instantânea $\omega(t)$ é desviada para frequências mais baixas, ou seja, pro lado vermelho do espectro, enquanto que na cauda do pulso onde $dI(t)/dt < 0$, a frequência instantânea $\omega(t)$ é desviada para frequências mais altas, pro lado azul do espectro. A mudança de sinal do $\delta\omega$ ao longo do pulso, tem implicações importantes. Por exemplo, para meios em que estamos no regime de dispersão normal, as frequências menores se propagam mais rapidamente do que as

frequências maiores, de forma que o efeito de automodulação de fase somado ao efeito de dispersão, faz com que o pulso se alargue a medida que se propaga, pois a parte da frente do pulso, onde a automodulação de fase gera as frequências menores, tende a se afastar da cauda que é onde o efeito de automodulação de fase gera as frequências maiores. Porém, para o caso em que estamos no regime de dispersão anômala, as frequências menores se propagam mais devagar do que as frequências maiores, e assim, a combinação da automodulação de fase com a dispersão resulta em uma compressão do pulso. Na região espectral do visível os meios transparentes normalmente estão no regime de dispersão normal, de modo que o resultado tende sempre a ser o alargamento do pulso.

Figura 2.2 - (a) Perfil temporal do pulso; (b) Alargamento do espectro do pulso que se propaga por um meio com n_2 positivo.

3 Estudo da GTH através da técnica das franjas de Maker

A geração de terceiro harmônico é uma técnica muito boa para caracterizar não linearidades cúbicas de materiais ópticos. Esta caracterização é importante no sentido de que ela nos permite determinar se um dado material tem potencial para aplicações em dispositivos ópticos, tais como chaves e moduladores rápidos. A técnica das Franjas de Maker tem sido extensivamente usada para esta finalidade (35-36).

A técnica das Franjas de Maker tem este nome em homenagem ao pesquisador que primeiro observou as franjas de interferência (3) para o fenômeno de geração de segundo harmônico. Posteriormente a técnica foi estudada em detalhes, onde fizeram uma comparação entre teoria e experimento (37) verificando que ela pode fornecer valores precisos para comprimentos de coerência e coeficientes ópticos não lineares. Ela é baseada na observação de um padrão oscilatório que aparece no harmônico gerado em função do ângulo de incidência na amostra. A técnica tradicionalmente é realizada com pulsos longos, quase monocromáticos, para calcular a susceptibilidade não linear de terceiro harmônico e o comprimento de coerência de segundo e terceiro harmônico dos materiais. As medidas do harmônico normalmente são feitas usando um único detector, do tipo fotomultiplicadora. Porém, a partir do momento em que lasers de femtossegundo começaram a ser usados para caracterização óptica não linear, devido à suas altas intensidades de pico, foi necessário alterar a forma de detecção, coletando-se o sinal com um espectrômetro (4). Isso porque pulsos ultracurtos possuem uma larga faixa espectral, e assim, o padrão oscilatório pode ser destruído pela superposição de padrões produzidos por comprimentos de ondas diferentes dentro da largura de banda grande. O espectrômetro, além de corrigir este problema, pois distingue as franjas para os diferentes comprimentos de onda, também nos fornece o comportamento das franjas ao longo do espectro, o que traz informação sobre a curva de dispersão do material, que é uma de suas propriedades ópticas mais importantes. Assim, através de um fenômeno óptico não linear, também é possível determinar uma propriedade linear do material que é objeto de estudo (5).

3.1 Franjas de Maker – Considerações teóricas

Aqui vamos descrever sucintamente os principais aspectos teóricos necessários para a análise dos nossos dados experimentais, mais detalhes podem ser encontrados na tese de Rodriguez, E. A. V. (38). As expressões a seguir foram obtidas considerando que estamos em um regime de intensidade em que efeitos como automodulação de fase e autofocalização (que estão associados à variação do índice de refração com a intensidade) podem ser desprezados.

O feixe fundamental, ω , que se propaga dentro do material, produz uma onda de terceiro harmônico, 3ω , que se propaga num ângulo ligeiramente diferente, dado pela equação :

$$n_{\omega} \sin \theta_{\omega} = n_{3\omega} \sin \theta_{3\omega} \quad (3.1)$$

A figura 3.1 ilustra o comportamento das duas ondas (feixe fundamental e terceiro harmônico). Na primeira interface o feixe fundamental é parcialmente refletido e parcialmente transmitido. A parte transmitida se propaga dentro do meio e gera um harmônico que se propaga numa direção próxima. Na interface de saída as duas ondas que se propagam ao longo do material possuem componentes que são refletidas e refratadas.

Figura 3.1 - Direção de propagação das ondas durante o processo de GTH.

A introdução de um espectrômetro permite a observação direta da distribuição espectral do TH, mesmo que a fonte de radiação seja um laser de pulsos ultracurtos. Assim, supondo que o índice de refração e a susceptibilidade não linear são

aproximadamente constantes, dentro da largura de banda de 10 nm do feixe fundamental, podemos seguir a aproximação de Wang *et al* (36) e escrever:

$$I^{3\omega} \propto \left| \frac{\chi^{(3)}}{\Delta\epsilon} \right|^2 |G(\omega)|^2 f(\theta) A^2 (t_{12}^\omega)^6 \sin^2 \left[\frac{3\pi(n_2^\omega \cos\theta_2^\omega - n_2^{3\omega} \cos\theta_2^{3\omega})L}{\lambda} \right] \quad (3.2)$$

em que L é a espessura da amostra, λ é o comprimento de onda no centro da banda do feixe fundamental, $\Delta\epsilon$ é a dispersão da constante dielétrica, $f(\theta)$ é um fator que depende da geometria de detecção e os índices 1 e 2 correspondem ao ar e à amostra, respectivamente. A função $G(\omega)$ descreve as combinações das componentes espectrais contidas no pulso de luz incidente, é intrínseca ao feixe luminoso e não à amostra, podendo ser expressa por:

$$G(\omega) = \iint E(3\omega - \omega_b - \omega_c) E(\omega_b) E(\omega_c) d\omega_b d\omega_c \quad (3.3)$$

sendo $\omega_i (i = a, b, c)$ as componentes espectrais do feixe fundamental e ω o valor médio, tal que $3\omega = \omega_a + \omega_b + \omega_c$. O valor de $G(\omega)$ pode ser determinado experimentalmente através de um procedimento de calibração com uma amostra bem conhecida. O coeficiente de transmissão de Fresnel t_{12}^ω na equação (3.2) é dado por:

$$t_{12}^\omega = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_1 + n_2^\omega \cos\theta_2^\omega} \quad (3.4)$$

enquanto o fator A é obtido das condições de contorno:

$$A = \frac{n_2^{3\omega} \cos\theta_2^{3\omega} + n_2^\omega \cos\theta_2^\omega}{n_2^{3\omega} \cos\theta_2^{3\omega} + n_1^{3\omega} \cos\theta_1^{3\omega}} \quad (3.5)$$

em que θ_2 é o ângulo dentro da amostra e pode ser obtido pela lei de Snell. O índice de refração é dado pela equação de Sellmeier:

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{a\lambda^2}{(\lambda^2 - b)} + \frac{c\lambda^2}{(\lambda^2 - d)} + \frac{e\lambda^2}{(\lambda^2 - f)} \quad (3.6)$$

em que a, b, c, d, e e f são os coeficientes de Sellmeier e o comprimento de onda é dado em micrômetros. O comprimento de coerência pode ser inferido a partir dos máximos (mínimos) valores das franjas de Maker.

Note que no capítulo 1, quando vimos os fundamentos teóricos da geração de harmônicos, obtivemos que a intensidade de um harmônico de ordem q , equação (1.41), obedecia à proporção:

$$I_q \propto L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (3.7)$$

Para GTH, $\Delta k = 3k_1 - k_3$. Usando $k_i = \omega_i n^{\omega_i}/c$ e que $\omega_i = 2\pi c/\lambda_i$ temos que:

$$I^{3\omega} \propto \text{sen}^2\left(\frac{3\pi(n^\omega - n^{3\omega})L}{\lambda_1}\right) \quad (3.8)$$

que é a mesma relação de proporcionalidade que obtemos na equação (3.2) para o caso de incidência normal. Da equação (3.2) podemos dizer ainda que o padrão oscilatório, obtido na técnica das Franjas de Maker, está relacionado com o índice de refração do material nos comprimentos de onda do feixe fundamental e do TH, enquanto que a magnitude do sinal medido traz informação da não linearidade da amostra, no caso, a susceptibilidade elétrica de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Neste trabalho usamos a técnica das franjas de Maker principalmente na determinação do índice de refração linear, de forma que estamos mais interessados na análise do padrão oscilatório das franjas.

3.2 Descrição experimental

A montagem experimental que utilizamos é ilustrada na figura 3.2. A geração de TH é obtida usando um pulso de comprimento de onda sintonizável, gerado por um amplificador paramétrico óptico (OPA – *optical parametric amplifier* – TOPAS Quantronix), sintonizável de ~460 nm até 2,6 μm , bombeado por um sistema laser de Ti:safira amplificado (CPA 2001 Clark) com taxa de repetição de 1 KHz e comprimento de onda central em 775 nm. Os pulsos na saída do OPA apresentam duração de ~120 fs. O feixe é focalizado com uma lente de 20 cm de distância focal sobre a amostra, que é colocada num estágio de rotação controlado por computador. A base rotacional é acionada por um motor de passos que é controlado usando um programa criado em plataforma LabView. Os feixes, fundamental e de TH gerado, são separados por um prisma, isso nos permite coletar apenas o sinal de TH. Este sinal é focalizado com uma lente de distância focal curta na entrada de uma fibra óptica que conduz o feixe até o sistema de detecção. Ao invés de um detector simples, como normalmente usado na técnica, utilizamos um espectrômetro portátil da empresa Ocean Optics, modelo HR-4000, com resolução de 0,5 nm e faixa de medição entre 200 nm – 1100 nm. Isso nos permitiu a medição completa da banda espectral para cada caminho óptico (cada passo angular do motor de passo) percorrido pelo feixe dentro da amostra. O uso do prisma para separar os feixes também evita danos no espectrômetro devido ao feixe fundamental intenso.

Para que possamos utilizar as expressões teóricas, apresentadas na seção 3.1, em nossos resultados experimentais, é importante que o experimento seja realizado em um regime adequado de intensidade e que as amostras possuam espessuras muito menores que o comprimento Rayleigh do feixe laser. Neste trabalho, a potência média incidente na amostra é de 15 mW. As espessuras dos vidros variam no intervalo de 1,2 a 1,9 mm. O experimento é relativamente simples de ser executado. A principal dificuldade está associada à coleta da luz no espectrômetro, já que o sinal é bem fraco para o regime de potência média usado. Outro ponto importante é o alinhamento, o eixo de rotação deve ser perpendicular à direção de propagação do feixe laser e passar pelo seu ponto focal.

Figura 3.2 - Montagem experimental utilizada nas medidas de Franjas de Maker com pulsos de femtossegundos.

3.3 Resultados obtidos com a técnica das franjas de Maker

Aqui vamos apresentar os resultados que obtivemos com a técnica das franjas de Maker. Nosso propósito principal foi verificar a viabilidade da técnica para caracterização da curva de dispersão de vidros ópticos, testando-a primeiro com materiais já conhecidos, cujos coeficientes de Sellmeier estão disponíveis na literatura. Primeiro usamos uma análise comparativa dos resultados experimentais com os esperados teoricamente. O próximo passo foi obter os coeficientes de Sellmeier sem a necessidade de desenvolver um algoritmo genético evolutivo (4-5), onde, mais uma vez, trabalhamos com vidros ópticos comerciais, para que pudéssemos comparar os valores obtidos pelo método com os encontrados na literatura.

As primeiras medidas foram realizadas com a sílica que é um material com a curva de dispersão já bem conhecida (39). Na figura 3.3 temos em (a) o resultado experimental de uma única medida e em (b) o correspondente gráfico teórico obtido com a equação (3.2), usando os coeficientes tabelados de Sellmeier. Nos gráficos temos o comprimento de onda e o ângulo de incidência, sendo que a intensidade está em uma escala de cor que vai de azul para vermelho (de baixa para alta intensidade). A espessura da amostra é 1,870 mm, medida com um relógio comparador digital de leitura milesimal (0,001 mm), e o comprimento de onda de excitação usado foi de aproximadamente 1900 nm.

Figura 3.3 - (a) Espectrograma experimental do TH obtido para Silica de 1,870 nm de espessura para um feixe de excitação em 1900 nm; (b) Curva teórica correspondente.

A figura 3.4 mostra as franjas obtidas para um comprimento de onda fixo (640 nm) (obtido a partir do gráfico da figura 3.3), novamente comparando a curva teórica com a experimental (aqui fizemos um ajuste no mínimo de intensidade da curva experimental para compararmos melhor as franjas).

Figura 3.4 - Curva experimental e ajuste teórico (linha escura e linha clara respectivamente) para a sílica.

Uma série de medidas foi feita com a sílica, variando o feixe fundamental de 1600 nm a 1900 nm (figura 3.5). As franjas obtidas, nas diferentes medidas, foram colocadas em um único gráfico, onde é possível observar a conexão das franjas nos diferentes comprimentos de onda. As linhas que aparecem na horizontal correspondem aos comprimentos de onda em que foram feitas as conexões. O fato das diferentes medidas juntas apresentarem a continuidade das franjas mostra a consistência dos resultados.

Figura 3.5 - Espectro experimental de um conjunto de medidas com o harmônico fundamental variando de 1600 nm a 1900 nm.

Vários vidros foram estudados e os resultados mostram-se em concordância com a literatura (40), pois os espectrogramas obtidos nas medidas experimentais mostram-se muito próximos do que é esperado. Na figura 3.6 são ilustrados os espectros para várias amostras de vidros. Os resultados de alguns materiais aparecem em comprimentos de onda diferentes porque o laser usado nas medidas apresentava uma pequena variação de intensidade, causando assimetria de intensidade nos espectros em relação ao ângulo zero. Portanto, os gráficos na figura 3.6 são os selecionados por apresentarem melhor simetria de intensidade.

(continua)

(continuação)

SK11

SF2

LLF6

F2

(continua)

(continuação)

Figura 3.6 - Curva experimental (a) e ajuste teórico (b) para os vidros (espessuras): K10 (1,351 mm), SK11 (1,322 mm), SF2 (1,279 mm), LLF6 (1,288 mm), F2 (1,317 mm), F14 (1,298 mm), SF5 (1,295 mm) e SF6 (1,317 mm).

3.4 Determinação dos coeficientes de Sellmeier

Nesta etapa do trabalho tentamos obter os seis parâmetros da curva de dispersão do índice de refração (equação 3.6). Para isso, utilizamos um programa,

desenvolvido em plataforma LabView, que permite variarmos os coeficientes de Sellmeier até que a curva teórica coincida com a experimental. Na figura 3.7 temos uma ilustração do painel frontal do programa. Na ilustração estamos analisando o vidro LLF6 com o harmônico fundamental em 1400 nm. O gráfico maior, no canto direito do painel, faz a sobreposição da curva teórica (vermelha) com a experimental (branca).

Figura 3.7 - Painel do programa usado na determinação dos coeficientes de Sellmeier.

Através do programa desenvolvido foi possível notar o quão sensível é o padrão de franjas com relação à variação na espessura do material. A variação de 1 μm na espessura já é o suficiente para notarmos uma pequena modificação no padrão. Sendo assim, aumenta-se a exigência de que as amostras estudadas apresentem superfícies plano-paralelas.

Tabela 3.1 - Coeficientes de Sellmeier para o vidro LLF6.

Coeficientes	Tabelado	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3
a	1,2006684	1,10742	1,00222	1,10341
b	0,00851611	0,00799	0,00679	0,00809
c	0,10368905	0,18219	0,19620	0,20220
d	0,04188051	0,03044	0,03317	0,02806
e	0,95473938	0,91793	0,85089	1,03801
f	114,989738	100,164	106,824	115,159

O procedimento adotado para o ajuste teórico foi o de observar na literatura o intervalo dentro do qual os parâmetros variam, para alterá-los no programa dentro deste intervalo e obter o melhor ajuste. A dificuldade de trabalhar com seis variáveis

é que o grande número de parâmetros permite obter um bom casamento entre as curvas teóricas e experimentais com diferentes valores para os coeficientes. Na tabela 3.1 temos os resultados obtidos para três ajustes distintos, realizados independentemente, relacionados a uma única medida para o vidro LLF6.

Na figura 3.8 apresentamos o índice de refração em função do comprimento de onda, usando os dados da tabela 3.1, de acordo com a equação (3.6), dentro de um intervalo no qual a equação de Sellmeier é válida para o LLF6. Notamos que em geral as curvas são diferentes. Apenas o ajuste 3 coincide com a curva obtida usando os valores tabelados (mesmo com o valor individual de cada coeficiente sendo diferente).

Figura 3.8 - Curva de dispersão para o vidro LLF6. Cada curva corresponde a um ajuste da tabela 3.1.

Através do gráfico da figura 3.8 é possível perceber que embora as curvas não apresentem a mesma magnitude do índice de refração, elas apresentam o mesmo comportamento, ou seja, apresentam aproximadamente a mesma derivada para cada comprimento de onda no gráfico. Baseados nisso, deslocamos as curvas do ajuste 1 e 2 para cima, acrescentando um *offset* no eixo vertical, e o resultado obtido é apresentado na figura 3.9.

Uma possível explicação para isso é que o programa fornece o padrão oscilatório da equação (3.2). Os coeficientes são variados até que o padrão das franjas teóricas fique igual ao das experimentais. Embora seja possível ajustarmos o comportamento das franjas de interferência, o ajuste não permite sabermos qual é a ordem das franjas que estamos analisando, que é o que está relacionado com o valor absoluto de n . Vale ressaltar que mesmo assim, a informação do comportamento da curva, como obtido, somada a uma medida simples do índice de

refração para um dado λ , é o suficiente para determinarmos o valor absoluto de n em função de λ (curva de dispersão do material analisado).

Figura 3.9 - As diferentes curvas obtidas na figura 3.8 apresentam o mesmo comportamento.

Na tabela 3.2 apresentamos também alguns resultados para o vidro F14:

Tabela 3.2 - Coeficientes de Sellmeier para o vidro F14.

Coeficientes	Tabelado	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3
a	1,31949800	1,42357	1,23377	1,47467
b	0,00980475	0,01197	0,00857	0,01144
c	0,18110690	0,08619	0,18229	0,08459
d	0,04653310	0,05237	0,04938	0,05734
e	0,92185000	0,95514	0,96084	1,00204
f	109,855300	110,920	118,990	109,990

Figura 3.10 - Curva de dispersão para o vidro F14. Cada curva corresponde a um ajuste da tabela 3.2.

Na figura 3.10 apresentamos o gráfico correspondente aos dados da tabela 3.2. Fazendo uma correção no *offset*, assim como fizemos no gráfico da figura 3.9, obtemos o gráfico da figura 3.11.

Figura 3.11 - Gráfico mostrando que as diferentes curvas obtidas na figura 3.10 apresentam o mesmo comportamento.

3.5 Discussão

Dos espectrogramas apresentados vemos que o padrão oscilatório traz informação do comprimento de coerência, equação (1.42), que está relacionado com a diferença entre os índices de refração nas frequências 3ω e ω . Sendo assim, uma única medida é capaz de prover informação da curva de dispersão da amostra analisada. Os resultados que obtivemos mostram o grande potencial da técnica para a obtenção dos coeficientes de Sellmeier e o método utilizado mostra ser capaz de prever com precisão o comportamento da curva do índice de refração em função do comprimento de onda. Porém, ainda não é possível obter o valor absoluto do índice de refração do material com precisão realizando uma única medida, pois, é preciso que outra medida seja realizada para obtenção do valor do índice de refração absoluto para um dado comprimento de onda, medida que pode ser feita usando-se um refratômetro de Pulfrich, refratômetro de Abbe ou outro refratômetro baseado em interferometria, por exemplo. No entanto, a condição de duas técnicas serem necessárias foge da nossa proposta.

Acreditamos que o fato de nós conseguirmos obter com precisão o comportamento da curva de dispersão e consequentemente Δn (diferença entre o índice de refração do TH e do fundamental), mas não o valor de n , pode estar associado com o não conhecimento da ordem absoluta das franjas analisadas.

4 Estudo da GTH através da técnica de varredura-Z

4.1 Técnica de varredura-Z

Dentre as técnicas de medida de não linearidades ópticas, a varredura-Z se destaca devido à simplicidade e sensibilidade na determinação de não linearidades refrativas e absorcivas (6-7). Uma das principais características é permitir que se estime o coeficiente não linear sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. Faremos a seguir uma breve descrição da técnica de varredura-Z visando estabelecer os conceitos fundamentais do método.

Na técnica de varredura-Z tradicional, o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura, S , quando um feixe de perfil transversal gaussiano é focalizado em uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação (z). Para eliminar efeitos lineares, a potência transmitida pela amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco (z_{∞}), em que os efeitos não lineares não estão presentes. Tal quantidade é denominada transmitância normalizada $T(z) = P(z)/P(z_{\infty})$. Assim, o resultado observado é uma curva da transmitância normalizada em função da posição z da amostra.

Sendo o caso de um meio tipo Kerr ($n = n_0 + n_2 I$), com índice de refração não linear $n_2 > 0$, o que induz uma lente convergente e acarreta numa autofocalização do feixe, considere que inicialmente a amostra está distante do foco ($z \ll 0$). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e não ocorre efeito não linear, sendo assim, $T(z) = 1$. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade começa a induzir um efeito de autofocalização, e assim, o efeito de lente induzida começa a se tornar importante. Uma lente convergente colocada antes do plano focal ($z < 0$) tende a aumentar a divergência do feixe e a transmitância na abertura é reduzida, como mostra a figura 4.1(a). No foco ($z = 0$), a lente fina não provoca mudança na abertura do feixe. Já com a amostra no lado positivo ($z > 0$) do foco, o efeito da lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como se vê na figura 4.1(a). E quando a amostra é levada muito

distante do foco ($z \gg 0$), a transmitância retorna ao valor original $T(z) = 1$, sem efeito não linear.

Um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguido por um máximo de transmitância pós-focal (pico) é o resultado conhecido como assinatura-Z de uma não linearidade refrativa positiva, figura 4.1(a)(1). Dessa forma pode-se extrair a variação de transmitância pico-vale, ΔT_{pv} , e a distância z entre o pico e o vale, Δz_{pv} . Não linearidades negativas ($n_2 < 0$) induzem lentes divergentes e o comportamento induzido no feixe pela lente divergente é contrário ao da lente convergente. Ou seja, com a configuração pico-vale invertida, figura 4.1(a)(2).

Através do valor de Δz_{pv} pode-se determinar o importante parâmetro z_0 (parâmetro de Rayleigh) do feixe de laser utilizado (6), para uma amostra fina (espessura da amostra $< z_0$) temos:

$$\Delta z_{pv} = 1,7z_0 \quad (4.1)$$

Através da grandeza ΔT_{pv} pode-se determinar n_2 , no caso do uso de uma abertura, S , pequena e não linearidades puramente refrativas:

$$\Delta T_{pv} = 0,406|\Delta\Phi_0| \quad (4.2)$$

em que $\Delta\Phi_0$ está relacionado à mudança de fase induzida pela não linearidade da amostra. No caso de um laser de perfil temporal gaussiano temos:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kn_2 I_0 L_{eff}}{\sqrt{2}} \quad (4.3)$$

sendo a irradiância do feixe no foco dada por $I_0 = 2P/\pi w_0^2$ (potência de pico do laser, P , e cintura do feixe no foco, w_0), e o comprimento efetivo da amostra dado por $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ (absorção linear do meio, α , e espessura da amostra, L). Essas relações são válidas no caso de amostras finas, $L_{eff} < z_0$.

Para o caso de medidas de não linearidades absorcivas, remove-se a abertura S ($S=1$) colocando-se uma lente de tal forma a focalizar todo o feixe no detector, figura 4.1(b). O procedimento de varredura da amostra é igual ao caso refrativo descrito anteriormente. Neste caso, a assinatura-Z, $T(z)$, passa a

apresentar apenas um mínimo no caso de absorção de dois fótons, por exemplo. Para uma não linearidade puramente absorciva, o laser induz um processo de absorção dependente da intensidade, $\alpha = \alpha_0 + \beta I$, onde I é a intensidade do feixe laser, α_0 e β são os coeficientes de absorção linear e não linear, respectivamente. Neste caso, uma relação simplificada pode ser usada para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons, β , com $T(z)$ dada por (6):

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (4.4)$$

em que:

$$q_0(z, t) = \frac{\beta I_0(t)L}{(1 + z^2/z_0^2)} \quad (4.5)$$

com a espessura da amostra L , comprimento de Rayleigh z_0 e irradiância do pulso I_0 . Usando-se uma expansão até $m=1$, pode-se obter bons valores na determinação de β .

Figura 4.1 - Diagrama esquemático da técnica de varredura-Z para a medida de não linearidades refrativas (a) e absorcivas (b). Temos uma assinatura-Z para os casos refrativos de $n_2 > 0$ (a)(1) e $n_2 < 0$ (a)(2) e absorcivo de dois fótons (b).

Não linearidades refrativas e absorcivas ressonantes também podem ser determinadas usando a técnica de varredura-Z. Neste caso, a análise do resultado de assinatura-Z deve ser estudada caso a caso dependendo do tipo de origem da não linearidade, níveis de energia envolvidos, tempo de vida dos estados, seções de choque, etc.

Para o caso de amostras grossas (espessura da amostra $> z_0$), a assinatura-Z passa a se comportar de forma diferente e a teoria acima para o caso de amostra fina não pode ser mais empregada. No entanto, ainda é possível a determinação dos parâmetros do feixe usando teorias adequadas especialmente desenvolvidas para amostras grossas (41).

4.2 GTH com a técnica de varredura-Z

É indiscutível o potencial de aplicação dos pulsos de femtossegundos na GTH devido à alta intensidade de pico que eles proporcionam. No capítulo anterior apresentamos alguns estudos da GTH em vidros usando a técnica de franjas de Maker. Mostramos como se pode trabalhar com a técnica, quando lasers de pulsos ultracurtos são empregados, utilizando um espectrômetro para a detecção do padrão oscilatório. O espectrômetro permite a deconvolução do padrão de interferência para cada cor, e dessa forma, a oscilação aparece com boa visibilidade. Os resultados experimentais obtidos com essa técnica fornecem detalhes da influência da banda espectral do laser de fs e da dispersão do índice de refração do meio.

Nos resultados já apresentados, mostramos o comportamento das franjas para um dado comprimento de onda (figura 3.4). Porém, também podemos analisar o comportamento para um ângulo fixo, e ao fazermos isso, observamos uma interessante distorção no espectro do terceiro harmônico, que afeta a visibilidade das franjas para a região do espectro que possui os maiores comprimentos de onda, figura 4.2.

Na figura 4.2 (a) apresentamos o espectrograma para um vidro de F14 com feixe de bombeio em 1490 nm. O perfil das franjas ao longo do ângulo zero é apresentado na figura 4.2 (b), onde é possível observarmos que a visibilidade das franjas é pior para comprimentos de onda mais longos.

Figura 4.2 - F14 (1,298 mm). (a) GTH usando a técnica das franjas de Maker com resolução espectral; (b) A visibilidade das franjas é pior no lado vermelho do espectro.

Para entendermos esse efeito, resolvemos fazer uma investigação a partir da técnica de varredura-Z, já que esta nos permite estudar em mais detalhes a influência de parâmetros como cintura do feixe, intervalo Rayleigh e intensidade do feixe laser. Neste caso, ao invés de variarmos o ângulo de incidência, mudamos a posição da amostra com relação ao foco da lente, mantendo o ângulo de incidência fixo e igual a zero (figura 4.3).

Figura 4.3 – Montagem da técnica de varredura-Z usada para medir o espectro do terceiro harmônico gerado.

Neste estudo utilizamos o mesmo amplificador paramétrico óptico TOPAS (bombeado por um sistema laser de Ti:safira amplificado, CPA 2001 Clark, como descrito no capítulo 3), sintonizado para gerar pulsos no infravermelho, de forma que o harmônico gerado estivesse na região visível do espectro. Usamos como amostra para teste uma lâmina de sílica fundida com 1,867 mm de espessura cujo coeficiente

não linear é bastante conhecido ($\chi^{(3)}_{\text{THG}}=4,3 \times 10^{-22} \text{ (m/V)}^2$, $n_2=3,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$) (42). Seguindo o procedimento usual da técnica de varredura-Z, transladamos a amostra ao longo da direção z passando pelo foco do feixe em $z = 0$ (o sistema de translação foi controlado via *software* desenvolvido no programa *LabView 7.0*). Valores negativos de z correspondem à amostra posicionada entre o plano focal e a lente. Para determinar a refração não linear pura e os parâmetros do feixe, usamos uma pequena abertura para coletar a transmitância normalizada. Com um procedimento similar à varredura-Z de fenda aberta, coletamos o espectro do TH em função da posição z da amostra com um espectrômetro de alta resolução (HR 4000 – *Ocean Optics*). Para evitar dano ao espectrômetro, um prisma foi posicionado após a amostra para separar o feixe fundamental do harmônico. Uma lente foi usada para levar a maior parte do TH para dentro do espectrômetro.

Figura 4.4 - Espectro do TH em função de z obtido com uma lente de 150 mm de distância focal (a). O espectro em $z=0$ mostra o padrão de oscilação das franjas (b). A assinatura-Z refrativa fornece os parâmetros do feixe (c) e (d) é a integral do TH em função de z .

Na figura 4.4 apresentamos uma medida de GTH com a técnica de varredura-Z usando o feixe fundamental em 1330 nm, o ajuste teórico das modulações das franjas na figura 4.4 (b) foi feito usando-se (da equação (3.2)):

$$I^{3\omega}(\lambda) \propto \text{sen}^2 \left[\frac{3\pi d}{\lambda} (n^{3\omega} - n^{\omega}) \right] = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi d}{L_c} \right) \quad (4.6)$$

e mais uma envoltória de perfil gaussiano. Na equação (4.6) temos que d é a espessura da amostra, λ é o comprimento de onda no centro da banda do feixe fundamental, $n^{3\omega}$ e n^ω são os índices de refração nos comprimentos de onda do TH e do feixe fundamental, respectivamente. O comprimento de coerência L_c da amostra é $L_c = \lambda/[3(n^{3\omega} - n^\omega)]$. Podemos notar que a visibilidade das franjas é pior para comprimentos de onda mais longos (figura 4.4 (b)).

4.3 GTH em diferentes intervalos de Rayleigh

Para entender a assimetria no sinal, medimos a GTH em função do parâmetro Rayleigh z_0 . Com isto, reduzindo z_0 , foi possível localizar melhor a região responsável pela geração do TH bem como averiguar a influência das interfaces. Usamos um conjunto extra de 4 lentes com distâncias focais de 100 mm, 65 mm, 50 mm e 35 mm, os resultados são apresentados na figura 4.5. Essa série de lentes nos fornece um mapa da GTH em função dos parâmetros do feixe. Parâmetros que podem ser determinados pelo sinal obtido da varredura-Z refrativa, veja tabela (4.1). Como usamos lentes de foco curto, a condição experimental é de amostra grossa, portanto uma teoria de varredura-Z para esse tipo de amostra foi utilizada (41).

Tabela 4.1 - Intensidade do feixe e parâmetros z_0 e w_0 , obtidos pelo sinal de varredura-Z refrativa.

Comprimento Focal (mm)	Intensidade (10^{15} W/m ²)	z_0 (mm)	w_0 (μ m)
35	1,0	0,066	4,4
50	1,4	0,166	7,0
65	1,5	0,196	7,6
100	1,3	0,706	14,4
150	2,0	1,760	22,7

Olhando para o TH em termos de distribuição espectral e posição de geração na amostra, temos informações interessantes. Vemos que o harmônico é gerado na interface ar/vidro (ou vidro/ar) e que o harmônico gerado na interface de saída difere do harmônico gerado na interface de entrada tanto no espectro como na intensidade. Na medida em que reduzimos o parâmetro z_0 , diminuindo o comprimento focal da lente, as contribuições das interfaces de entrada e de saída da amostra ficam mais evidentes.

O fato do sinal de GTH aparecer como um efeito de superfície, quando fazemos a varredura-Z, está associado com a mudança na fase de Gouy que ocorre quando o feixe gaussiano passa pelo foco (veja a parte final da seção 1.5). O harmônico que é gerado na segunda metade do volume focal está fora de fase com o que é gerado na primeira metade e eles se cancelam (43), em outras palavras, o harmônico gerado após o foco interfere destrutivamente com o que é gerado antes do foco.

Figura 4.5 - Espectro do TH para sílica (1,867 nm), a assinatura-Z refrativa e o sinal de TH integrado em função da posição z para diferentes parâmetros de Rayleigh. Os comprimentos focais usados (a), (b), (c) e (d) são de 100 mm, 65 mm, 50 mm e 35 mm, respectivamente.

A presença de uma interface entre dois meios diferentes, dentro do volume focal, pode levar ao surgimento de um sinal significativo de GTH quando o feixe é focalizado na interface. Isso porque o campo elétrico relativo ao harmônico gerado é proporcional à $\chi_{meio}^{(3)}$ e portanto, o harmônico gerado antes do foco, mesmo que possua fase oposta, terá magnitude diferente do harmônico gerado após o foco, de forma que o TH resultante será diferente de zero. Se os dois meios possuírem o mesmo índice de refração, mas diferentes $\chi^{(3)}$, a intensidade do sinal de GTH será proporcional ao quadrado da diferença entre os valores de $\chi^{(3)}$.

Pela figura 4.5 vemos que o TH gerado na superfície de saída (z negativo) é mais avermelhado que o TH gerado na superfície de entrada (z positivo). Esse fato explica porque a visibilidade das franjas tende a decrescer para o lado vermelho do pulso de TH na condição de amostra fina (figura 4.4(b)). Basicamente, as franjas têm origem da propagação dentro do material (*bulk*) e ocorrem de forma eficiente para o lado azul do espectro, que, durante a propagação, sofre interferência com o TH gerado ao longo do *bulk*. Por outro lado, a parte vermelha do espectro do TH quase não apresenta franjas, porque ela foi gerada principalmente na superfície de saída e não se propagou pela amostra, figura 4.6.

Figura 4.6 – Sílica (1,867 mm), feixe de bombeio em 1270 nm. (a) Resultado experimental usando uma lente de foco curto; (b) A visibilidade das franjas depende da interface.

Com os resultados apresentados nos gráficos da figura 4.5 nos deparamos com dois novos efeitos, a diferença no espectro e na intensidade entre os harmônicos gerados na interface de saída e de entrada. A luz que foi gerada na entrada do material apresenta uma largura de banda consideravelmente maior, e voltada para o azul, do que a gerada na saída e, ainda, possui menor intensidade de pico. Não há registros na literatura de trabalhos que abordem a diferença no espectro. A diferença no perfil de intensidade já havia sido observada, porém não estudada. D. Stoker, M. F. Becker e J. W. Keto (11) argumentaram que, no trabalho deles, o sinal na superfície de saída apresentou-se mais forte possivelmente devido a uma compensação da dispersão da velocidade de grupo, causada pela montagem experimental. Dan Oron e Yaron Silberberg (9) atribuíram a diferença às aberrações na faceta de entrada da lâmina (*cover glass*) que provavelmente levaram à assimetria.

Ao refazermos as medidas notamos que este comportamento é sistemático, o harmônico na interface de saída é mais forte que o gerado na interface de entrada. O fenômeno não deve ocorrer por efeito de dispersão, pois o material apresenta uma dispersão positiva na região do espectro que trabalhamos. Assim, o feixe fundamental deve se alargar durante a propagação no meio, de forma que sua menor intensidade de pico geraria um harmônico menos intenso na interface de saída do vidro, ou seja, considerando o efeito de dispersão, esperaríamos o comportamento inverso.

4.4 Proposta

Usando amostras na forma de lâminas, nós estudamos a GTH através da técnica de varredura-Z na condição de focalização forte e pudemos separar a contribuição de volume e de interface. No caso de volume, a GTH é fortemente afetada pela fase de Gouy, que evita a GTH quando um feixe de laser é focalizado dentro da amostra. Por outro lado, nas interfaces, devido à quebra de simetria do meio, a GTH ocorre. Nestes experimentos, nós observamos que a GTH nas interfaces de saída e de entrada são diferentes no que diz respeito à magnitude do harmônico gerado e banda espectral. Para explicar a assimetria no perfil de intensidade, podemos considerar a influência da reflexão de Fresnel (44). Quando o pulso de luz entra num meio isotrópico com incidência normal, existe uma reflexão na interface ar-amostra. Considerando que $n_{ar} < n_{amostra}$, a onda refletida sofre uma mudança de fase de 180° com respeito à onda incidente. Essa mudança de fase resulta numa interferência parcialmente destrutiva das duas ondas numa profundidade de $\lambda/4$ da superfície de entrada. Como resultado, a intensidade da luz na superfície de entrada I_{en} é diminuída em comparação com a onda incidente I_0 . Por outro lado, na superfície de saída a onda refletida não sofre nenhuma mudança de fase, assim a intensidade na superfície de saída I_{ex} também é alterada, pois há uma interferência parcialmente construtiva.

Isso é usado para explicar porque danos de superfície são observados mais frequentemente na face de saída de um componente óptico, enquanto se esperava que ocorressem primeiramente na face de entrada, já que a radiação que chega à

superfície de saída sofreu reflexão na primeira face do material e, portanto, deveria ser menor. Uma abordagem para esses efeitos pode ser encontrada no trabalho de W. Koechner (44), onde diz que a relação das intensidades da luz na superfície de entrada I_{en} e da onda incidente I_0 é:

$$I_{en} = \frac{4}{(n+1)^2} I_0 \quad (4.7)$$

e que a intensidade na superfície de saída I_{ex} , onde a onda refletida não sofre mudança de fase, está relacionada com a intensidade incidente na amostra por:

$$I_{ex} = \left[\frac{4n}{(n+1)^2} \right]^2 I_0 \quad (4.8)$$

de forma que

$$\frac{I_{ex}}{I_{en}} = \left(\frac{2n}{n+1} \right)^2 \quad (4.9)$$

Isso explica porque quando uma amostra de material dielétrico transparente é exposta a um feixe colimado de luz, ela normalmente sofre dano na superfície de saída em um nível de potência menor do que a superfície de entrada.

Essa interferência desequilibra as intensidades efetivas e possivelmente explica porque o TH gerado na interface de saída é mais forte que o gerado na interface de entrada, já que a magnitude do harmônico gerado está relacionada com a intensidade do campo fundamental na interface.

Em termos da banda espectral do TH, é possível notar que ela é maior e desviada para o azul quando a geração ocorre na superfície de entrada do material. Atribuímos este alargamento espectral à propagação do TH pela amostra, mais especificamente, ao efeito de modulação de fase (seção 2.3). Considerando que o TH não é forte o suficiente para se auto-alargar, nós temos que levar em conta a modulação de fase cruzada (45) devido ao feixe fundamental forte. Assim, temos que:

$$\Delta\lambda(3\omega) \propto n_2(\omega)l \frac{dI_0(t)}{dt} \quad (4.10)$$

em que $n_2(\omega)$ é o índice de refração não linear (seção 2.1) para o feixe fundamental, $I_0(t)$ é a intensidade do pulso incidente e l é o comprimento de interação, que tem valor aproximadamente igual ao do parâmetro confocal (região onde temos intensidade suficientemente forte do feixe fundamental). Outra possibilidade é que o feixe fundamental sofra alargamento durante a propagação no meio e, assim, gere o TH já com uma larga banda espectral. Porém, como a geração ocorre na interface de entrada do material, onde o feixe fundamental ainda não está alargado, a hipótese de modulação de fase cruzada é mais provável. Além disso, é característico da modulação de fase cruzada um alargamento espectral assimétrico, com desvio pra região azul do espectro para o feixe que possui maior frequência. Este comportamento está relacionado com a diferença na velocidade de grupo que há entre os dois feixes (45) que se propagam pela amostra. De acordo com este modelo, não temos alargamento significativo para o TH gerado na interface de saída, isso porque a propagação ocorre no ar que tem não linearidade insignificante.

4.5 GTH em função da intensidade

Com o intuito de compreender melhor o processo de GTH e testar nossas hipóteses, começamos um estudo mais detalhado na condição de feixe fortemente focalizado. Assim, de agora em diante, as medidas apresentadas foram realizadas com uma lente de distância focal de 5 cm, situação diferente será mencionada. Outra mudança que fizemos na montagem experimental com relação à figura 4.3, é na forma de separarmos o TH do fundamental quando coletamos o sinal de TH no espectrômetro. Ao invés de trabalharmos com prisma, passamos a usar dois espelhos dicróicos para separar os feixes. Isso porque a separação espacial dos diferentes comprimentos de onda, causada pelo prisma, dificulta a coleta de todo o espectro dentro do espectrômetro, principalmente o sinal da interface de entrada que possui maior largura de banda.

É importante ficar claro que, como no método de varredura-Z o valor negativo de z corresponde à amostra posicionada entre a lente que focaliza e seu plano focal, a interface de saída (entrada) da amostra aparece em z negativo (positivo), o que pode ser observado na figura 4.5.

Figura 4.7 - Perfil do TH gerado em função da intensidade para uma amostra de sílica (1,225 mm).

Iniciamos uma análise do comportamento do sinal de TH em função da intensidade da onda incidente. As medidas foram realizadas com uma lâmina de sílica com espessura de 1,225 mm. Variamos a potência média do feixe fundamental ($\lambda_{\omega} = 1400$ nm) de 0,30 mW à 0,79 mW (o que corresponde a uma variação de 0,30 à 0,79 μ J por pulso). A detecção foi feita substituindo o espectrômetro por um fotodetector de silício acoplado a um amplificador *lock-in* (EGG-Princeton). O comportamento do TH gerado nas interfaces da amostra pode ser visualizado na figura 4.7.

Figura 4.8 - (a) Intensidade de pico do TH em função da potência do feixe fundamental; (b) Gráfico log-log mostrando que a intensidade do harmônico gerado é proporcional ao cubo da intensidade da radiação incidente na amostra, as retas possuem coeficientes angulares iguais a 2,8 e 3,1 que correspondem as interfaces de entrada e saída respectivamente.

Na figura 4.8(a) apresentamos o comportamento da intensidade de pico do TH em função da potência do feixe incidente. Fizemos um gráfico log-log, figura 4.8 (b), para mostrar que a intensidade do sinal de TH tem uma dependência com a intensidade do feixe fundamental do tipo $I^{3\omega} \propto (I^\omega)^3$. Os coeficientes angulares, obtidos para o ajuste das retas, nas interfaces de entrada e saída são $2,8 \pm 0,1$ e $3,1 \pm 0,1$, respectivamente.

Também analisamos o comportamento do espectro do TH em função da potência do feixe de bombeio. Supondo que não há alargamento do harmônico gerado na interface de saída, podemos dizer que o alargamento do TH gerado na interface de entrada, corresponde à quantas vezes sua largura de banda é maior que a largura de banda do harmônico gerado na interface de saída. A largura do espectro nós estabelecemos como sendo a largura do feixe no ponto em que a potência tem um decréscimo de $1/e^2$ com relação ao valor de pico. O gráfico da figura 4.9 apresenta o alargamento (banda do TH na interface de entrada / banda do TH na interface de saída) em função da potência do feixe fundamental. O comportamento linear observado está de acordo com o esperado pela equação (4.10).

Figura 4.9 - Alargamento do TH em função da intensidade.

Se nossa proposta para explicar o alargamento do TH, gerado na interface de entrada do material, estiver correta, podemos dizer que este alargamento é proporcional ao índice de refração não linear da amostra no comprimento de onda do feixe fundamental.

4.6 GTH em diferentes interfaces

Os efeitos observados nas medidas experimentais dependem de propriedades do material como índice de refração linear (reflexão de Fresnel), índice de refração não linear (modulação de fase cruzada) e susceptibilidade elétrica de terceira ordem (magnitude do harmônico gerado). Dessa forma, torna-se interessante estudar o sinal de TH usando diferentes materiais, assim como o processo de geração na interface entre dois meios ópticos transparentes diferentes (*sandwich* de dois vidros diferentes, por exemplo), o que nos permite examinar a influência das amostras na GTH.

Iniciamos os estudos usando duas amostras “sanduichadas”, o que resulta em três interfaces: entrada, meio e saída. Na figura 4.10 temos a GTH em função da posição z para o caso de junção das lâminas de sílica e K10. Analisamos os dois casos de propagação do feixe fundamental, ou seja, no sentido sílica para o K10 (SILICA/K10) e no sentido K10 para a sílica (K10/SILICA). Para que fosse possível combinar os dois materiais, sem que ficasse uma fina camada de ar entre eles, nós usamos um gel na interface entre as lâminas. Este gel (*Gel-Visilox, V-788, Silicone Optical Compound*, índice de refração no visível: 1,463 (46)) casa o índice de refração com a sílica e, a princípio, permite estudarmos o efeito sem causar influência. A medida foi realizada com o feixe fundamental em 1400 nm, gerando TH em 467 nm. Os índices de refração da sílica e do K10, no comprimento de onda do feixe fundamental, são obtidos pelas suas curvas de dispersão (40) e valem 1,45 e 1,49, respectivamente. As espessuras são 1,225 mm para a sílica e 1,155 mm para o K10.

Nesta condição não deve haver mudança de fase na onda refletida quando o feixe vai do K10 para a sílica, isso porque o índice de refração do primeiro é maior que o do segundo. Porém, devemos ter mudança de fase para a propagação da sílica para o K10 pelo mesmo motivo. Na interface de entrada temos maior geração quando o feixe incide primeiro no K10, como as duas medidas foram realizadas com a mesma potência do feixe fundamental (0,46 mW), isso deve indicar um maior coeficiente não linear para o K10. Pode-se notar que a principal diferença entre os dois gráficos na figura 4.10 é a inversão que ocorre entre a interface central e a de

saída. Porém, é difícil avaliar os resultados das duas últimas interfaces, pois provavelmente o $\chi^{(3)}$ do gel não é igual ao da sílica.

Figura 4.10 - GTH para uma junção entre a sílica e o vidro K10. Propagação do feixe da sílica para o K10 (SILICA/K10) e do K10 para a sílica (K10/SILICA).

Um ponto que nos chamou atenção, é que em poucos minutos, que é a escala de tempo de duração de uma medida, ocorre formação de bolha no gel no ponto onde incidimos o laser. Este fator, somado ao não conhecimento do coeficiente $\chi^{(3)}$ do gel, impossibilita uma interpretação confiável dos resultados. Assim, passamos a fazer um estudo diferente, desta vez, utilizando uma cubeta que pode ser preenchida com diferentes soluções. Com isso, eliminamos o problema da presença de ar na junção entre os dois meios, já que com este arranjo experimental há um perfeito casamento físico entre os materiais nas interfaces.

Nesta etapa usamos uma cubeta de sílica fundida que tem um caminho óptico interno de 2 mm e duas janelas de 1,2 mm de espessura cada. Dessa forma, a espessura total é de aproximadamente 4,4 mm. O uso da cubeta permite que tenhamos quatro interfaces diferentes que são ordenadas no sentido de propagação do feixe laser: ar/SiO₂ (interface de entrada), SiO₂/solução, solução/SiO₂ e SiO₂/ar (interface de saída). Podemos usar soluções com índices de refração menor ou maior que o da sílica (material da cubeta), possibilitando mudarmos de uma interferência construtiva para uma destrutiva na interface apenas mudando o índice de refração linear do líquido. Nas duas interfaces internas, a GTH depende da diferença entre as não linearidades da sílica e da solução ($\Delta\chi^{(3)}$) (8,47).

Aqui trabalhamos com quatro diferentes soluções: acetona ($n=1,36$), clorofórmio ($n=1,45$), DMSO (dimetil sulfóxido) ($n=1,48$) e tolueno ($n=1,50$). Essa

seleção foi feita de forma que tenhamos duas soluções com índice de refração linear mais alto que o da sílica ($n=1.46$) e duas com índices mais baixos. Os valores para n aqui apresentados são os encontrados na literatura para a região visível do espectro (587,56 nm) (48), porém, acreditamos que o mesmo comportamento seja observado na região do infravermelho.

Figura 4.11 - Sinais de GTH nas interfaces, para as diferentes soluções, obtidos para a mesma potência incidente de laser, 0,32 mW (0,32 μ J por pulso): SiO₂/ar (interface de saída) (a), solução/SiO₂ (b), SiO₂/solução (c) e ar/SiO₂ (interface de entrada) (d).

Medimos as intensidades integradas para cada posição z , figura 4.11, usando o detector de silício, o TH gerado é centrado em 467 nm. Os solventes não apresentaram efeito de absorção nos comprimentos de onda trabalhados. Nos resultados obtidos é possível notar que os THs gerados nas interfaces de saída (a) e entrada (d) da cubeta são quase iguais. Esses sinais correspondem ao TH gerado na sílica. Normalmente para amostras finas, os THs gerados nas interfaces de saída são mais fortes que os gerados na entrada, mas aqui, devido ao longo caminho óptico na cubeta ($\sim 4,4$ mm), os sinais são aproximadamente os mesmos. Basicamente, a dispersão da velocidade de grupo (*chirp*) faz o pulso fundamental

alongar temporalmente e, conseqüentemente, reduzir sua intensidade na interface de saída.

No caso das duas interfaces internas o índice de refração linear também afeta a GTH, mas a transição dos índices de refração é muito menos abrupta se comparada com o caso das interfaces externas. Neste caso, a reflexão de Fresnel causa apenas uma pequena mudança na intensidade dos feixes nas duas interfaces internas, mas que mesmo assim, afeta a razão entre os dois sinais de GTH. Essa diferença pode ser notada pela inversão das intensidades relativas dos picos para o caso das interfaces solução/SiO₂ (b) e SiO₂/solução (c). Para solução com índice de refração menor que o da sílica, o pico (b) é menor que o pico (c). Para solução com índice de refração maior que o da sílica, o resultado é oposto, isto é, o pico (b) é maior que o pico (c).

Nas mesmas condições experimentais medimos o espectro do TH, figura 4.12, onde pudemos notar um forte alargamento quando o feixe se propaga por uma amostra com alta não linearidade. Por exemplo, o alargamento do pico (c) ocorre com o feixe propagando na solução e o do pico (b) e (d) na sílica fundida. O alargamento em (c) é maior que em (b) e (d) porque a não linearidade de todas as soluções é maior que a da sílica. Nenhum alargamento significativo ocorre quando a GTH ocorre na interface de saída (picos (a)) porque a propagação ocorre no ar.

Tabela 4.2 - Valor da largura de banda em cada interface para os diferentes solventes.

Solvente	Interface (a) banda (nm±1)	Interface (b) banda (nm±1)	Interface (c) banda (nm±1)	Interface (d) banda (nm±1)
Acetona	8	14	19	13
Clorofórmio	8	14	26	15
DMSO	8	16	32	16
Tolueno	8	15	26	13

A largura da banda espectral para cada interface, medida a $1/e^2$ da intensidade de pico do harmônico gerado, pode ser vista na tabela 4.2. É interessante observarmos que o TH gerado na face de saída da cubeta apresenta a mesma largura de banda, independentemente do solvente usado. Isso está de acordo com o que esperávamos já que a propagação ocorre no ar em todos os casos. Também se pode notar que as interfaces (b) e (c) têm valores próximos para a largura de banda, em ambas a propagação ocorre no material da cubeta. Na figura 4.12 o alargamento em (b) parece razoavelmente maior do que em (d), o que provavelmente se deve ao fato de o TH gerado em (d) ser menos intenso e,

portanto, menos visível na figura. O harmônico gerado na interface (c) com certeza é o que sofre maior alargamento, ele se propaga pelo solvente e traz informação de sua não linearidade.

Figura 4.12 - Espectro do TH gerado nas interfaces, para diferentes soluções, usando-se a mesma potência laser: SiO₂/ar (interface de saída) (a), solução/ SiO₂ (b), SiO₂/solução (c) e ar/SiO₂ (interface de entrada) (d).

Usando os alargamentos experimentais no TH gerado nas diferentes interfaces da figura 4.12 e a lei de proporcionalidade da não linearidade (equação 4.10), podemos estimar o índice de refração não linear de todas as soluções usando o alargamento ocorrido na sílica como referência, ou seja, usando o valor médio das larguras de banda nas interfaces (b) e (d). A razão entre o alargamento devido à solução e o alargamento devido à sílica nos fornece a razão $(n_{2(\text{solução})}/n_{2(\text{sílica})})$. Com isso obtemos: acetona (1,4x), clorofórmio (1,8x), DMSO (2,0x) e tolueno (1,9x). A não linearidade de um solvente comparada com a de outro, com os resultados aqui obtidos, reflete mais ou menos o comportamento encontrado na literatura, embora sua razão com relação à sílica seja discrepante (42). O valor absoluto de n_2 ainda é difícil de ser analisado, pois existe grande divergência nos valores encontrados na literatura.

Outra possibilidade de análise, é olharmos para a magnitude do harmônico gerado, figura 4.11, que está relacionada com o parâmetro $\chi^{(3)}$. Já discutimos que quando um pulso se propaga de um material com índice de refração linear baixo para outro com índice alto, a GTH será menor que para uma propagação contrária. Assim, os picos do TH na figura 4.11 estão relacionados com o índice de refração linear, ao mesmo tempo que possuem uma dependência com o cubo da intensidade do feixe fundamental, de forma que é difícil prever a razão entre dois picos. No caso das duas interfaces internas, a magnitude do TH é devida a diferença entre as susceptibilidades de terceira ordem ($\Delta\chi^{(3)} = \chi_{solução}^{(3)} - \chi_{sílica}^{(3)}$). Nas interfaces externas, a geração está relacionada apenas com o parâmetro não linear da sílica, já que a não linearidade do ar é desprezível. Logo, usando o sinal da sílica como referência, podemos usar um modelo simplificado, semelhante ao usado por Shcheslavskiy (47), para estimar a não linearidade das soluções. Nas interfaces internas temos:

$$I^{3\omega} \propto |\Delta\chi^{(3)}|^2 (I^\omega)^3 = \left| \chi_{solução}^{(3)} - \chi_{sílica}^{(3)} \right|^2 (I^\omega)^3 \quad (4.6)$$

enquanto que nas interfaces externas:

$$I_{sílica}^{3\omega} \propto (\chi_{sílica}^{(3)})^2 (I^\omega)^3 \quad (4.7)$$

Então, podemos dizer que:

$$\chi_{solução}^{(3)} = \chi_{sílica}^{(3)} \left[1 + \sqrt{\left(\frac{I^{3\omega}}{I_{sílica}^{3\omega}} \right)} \right] \quad (4.8)$$

em que $I^{3\omega}$ e $I_{sílica}^{3\omega}$ são os THs gerados nas interfaces solução/sílica (ou sílica/solução) e sílica/ar (ou ar/sílica), respectivamente.

Esse simples procedimento considera que em todas as quatro interfaces o laser preserva suas propriedades intrínsecas como: cintura, intensidade de pico e parâmetro confocal. Usando o sinal de TH integrado e considerando o valor médio dos sinais das duas interfaces internas, minimizando o efeito da reflexão de Fresnel,

podemos obter a razão entre as susceptibilidades ($\chi^{(3)}_{\text{solução}}/\chi^{(3)}_{\text{sílica}}$): acetona (2,2x), cloróformio (2,3x), DMSO (2,7x) e tolueno (2,5x). Estes resultados também refletem mais ou menos os valores encontrados na literatura (42). Este modelo é simplificado e os resultados ainda são preliminares, mas mostram que muitos estudos podem ser desenvolvidos acerca da GTH com feixes fortemente focalizados.

Voltando à análise da largura de banda do TH gerado, determinamos o valor do parâmetro n_2 , medindo o alargamento do TH, para alguns vidros antes utilizados na técnica das franjas de Maker (K10, SK11, LLF1 e LLF6), e comparamos com o valor obtido através da técnica de varredura-Z refrativa tradicional. Na técnica de varredura-Z trabalhamos com uma lente de distância focal de 15 cm, potência média incidente de 0,22 mW, comprimento de onda central em 1400 nm. O sinal foi coletado com um fotodetector de germânio e novamente usamos a sílica como material de referência, os gráficos relativos a ela são apresentados na figura 4.13.

Figura 4.13 - (a) Curva de varredura-Z refrativa para a sílica, $\lambda=1400$ nm, a curva vermelha corresponde ao ajuste teórico; (b) Espectrograma do TH para o feixe fundamental em 1400 nm.

As curvas de varredura-Z para os vidros K10, SK11, LLF1 e LLF6 são mostradas na figura 4.14. Na figura 4.15 temos o comportamento espectral do sinal de GTH, de onde obtemos o alargamento sofrido pelo feixe gerado na interface de entrada. Comparando o valor deste alargamento com o ocorrido na sílica obtemos a não linearidade de cada amostra.

O valor de n_2 para cada vidro relativamente à sílica é apresentado na tabela 4.3. Analisando os resultados obtidos pelo alargamento do TH com os obtidos pela técnica de varredura-Z, vemos que há boa proximidade dos valores, o que mostra que o nosso método apresenta grande potencial para ser usado na determinação do índice de refração não linear.

Figura 4.14 - Curvas de varredura-Z refrativa para os vidros K10, SK11, LLF1 e LLF6.

Figura 4.15 - Medida espectral do TH para os vidros ópticos K10, SK11, LLF1 e LLF6.

Tabela 4.3 - Comparação entre as não linearidades obtidas pela técnica de varredura-Z e pelo alargamento do TH.

Material	Varredura-Z	Alargamento do TH
	$n_{2(material)}/n_{2(silica)} \pm 0,3$	$n_{2(material)}/n_{2(silica)} \pm 0,5$
K10	1,4	1,4
SK11	1,5	1,7
LLF1	1,4	1,4
LLF6	1,5	1,6

Note que embora o processo de GTH esteja relacionado ao termo $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$, o alargamento do TH gerado deve-se ao termo $n_2(\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega))$, que é responsável pelo efeito Kerr óptico e, consequentemente, pela assinatura-Z refrativa e modulação de fase cruzada. É importante frisarmos isso para deixar claro que na tabela 4.3 as mesmas grandezas estão sendo comparadas. $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ e $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ ainda são motivo de discussão na literatura no estudo de processos ópticos não lineares de terceira ordem e experimentos recentes vêm sendo realizados (42) para verificar se há uma diferença significativa entre seus valores.

5 Conclusões e perspectivas

Nesta dissertação apresentamos alguns estudos relativos ao processo de GTH usando pulsos ultracurtos de femtossegundo. Mostramos como usar a técnica das franjas de Maker, fazendo a coleta do sinal de TH através de um espectrômetro, para determinar o índice de refração linear de amostras. Foi possível determinarmos com precisão a curva de dispersão dos materiais, de forma que o valor de Δn (diferença do índice de refração entre dois comprimentos de onda distintos) pode ser encontrado. No entanto, não conseguimos obter com grande precisão o valor absoluto do índice de refração. Acreditamos que acrescentando informação de qual é a ordem absoluta das franjas que estamos analisando, será possível resolver este problema. Além disso, técnicas complementares podem ser utilizadas para a determinação do valor absoluto do índice de refração num determinado comprimento de onda, e assim, complementar a medida de dispersão obtida pela nossa técnica de franjas de Maker.

No estudo da GTH a partir da técnica de varredura-Z com pulsos ultracurtos, na condição de forte focalização, vimos que o terceiro harmônico gerado, ao se propagar por uma amostra não linear, sofre um alargamento assimétrico da banda espectral com desvio para o lado azul do espectro. Isso se deve ao efeito de modulação de fase cruzada, ou seja, o harmônico gerado sofre uma modulação de fase devido ao forte feixe fundamental que também se propaga pela amostra. Quando o TH gerado se propaga pelo ar não há alargamento. Ao trabalharmos com a GTH aliada a técnica de varredura-Z, na condição de feixe fortemente focalizado, vimos que o sinal de TH gerado na interface de entrada de um material é menos intenso que o gerado na interface de saída. Nossos resultados experimentais apresentaram fortes indícios de que este efeito é uma consequência da reflexão de Fresnel, que contribui com uma interferência construtiva (destrutiva) na saída (entrada) da amostra, aumentando (diminuindo) a intensidade do laser. Com o uso de um sanduíche de duas amostras e uma cubeta, esse efeito foi novamente verificado, pois observamos que ocorre inversão das razões das intensidades de GTH com a mudança no sentido de propagação do feixe entre dois meios com índices de refração diferentes, corroborando com a nossa explicação proposta. Ainda novos estudos devem ser realizados com relação a isso, como por exemplo,

usar vidros com uma camada de filme anti-reflexo para o comprimento de onda do feixe fundamental, pois assim, as reflexões deverão ser eliminadas e não deveremos ter diferença entre os sinais nas interfaces. Também faremos mais análises da GTH, usando cubetas feitas de outros materiais e preenchidas com diferentes solventes.

Acreditamos que esta investigação dos processos não lineares em interfaces, olhando para a intensidade e o espectro, abrirá um novo campo de estudo para o entendimento de conceitos fundamentais e caracterização de materiais. Na parte de caracterização, com mais experimentos e análise dos resultados, pretendemos aperfeiçoar os possíveis métodos aqui apresentados para determinação de propriedades ópticas não lineares.

Como proposta de novos estudos do processo de GTH, podemos citar a GTH a partir de dois feixes, em que se pode ter um controle individual das intensidades, polarização e atraso temporal dos feixes fundamentais. Além disso, aproveitando a larga banda espectral dos pulsos ultracurtos, é possível realizar experimentos de manipulação da fase espectral, desde que se tenham os equipamentos adequados.

As análises feitas aqui e também as próximas a serem realizadas, fornecem e fornecerão mais informações para o entendimento básico dos processos não lineares, trazendo contribuições tanto para a ciência básica quanto aplicada.

REFERÊNCIAS

- 1 MIDORIKAWA, K. High-order harmonic generation and attosecond science. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 9, p. 090001-1 - 090001-12, 2011.
- 2 BRIKNER, T.; GERBER, G. Quantum control of gas-phase and liquid-phase femtochemistry. **Chemphyschem**, v. 4, n. 5, p. 418-438, 2003.
- 3 MAKER, P. D. et al. Effects of dispersion and focusing on production of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 8, n. 1, p. 21-&, 1962.
- 4 HEISLER, I. A. et al. Spectrally resolved femtosecond Maker fringes technique. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 9, p. 091109-1 - 091109-3, 2008.
- 5 HEISLER, I. A. et al. Femtosecond third-harmonic generation in a glass ceramic containing sodium niobate nanocrystals. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 28, n. 5, p. 1077-1081, 2011.
- 6 SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989.
- 7 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- 8 BARAD, Y. et al. Nonlinear scanning laser microscopy by third harmonic generation. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 8, p. 922-924, 1997.
- 9 ORON, D.; SILBERBERG, Y. Third-harmonic generation with cylindrical gaussian beams. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 21, n. 11, p. 1964-1968, 2004.
- 10 STOKER, D. et al. Optical third-harmonic surface microscopy using ultra-short laser pulses. **Physica Status Solidi C - conferences and critical reviews**, v. 2, n. 12, p. 3978-3982, 2005.
- 11 STOKER, D.; BECKER, M. F.; KETO, J. W. Optical third-harmonic generation using ultrashort laser pulses. **Physical Review A**, v. 71, n. 6, p. 061802-1 - 061802-4, 2005.

12 STOKER, D. S. et al. Ultrafast third-harmonic generation from textured aluminum nitride-sapphire interfaces. **Physical Review A**, v. 73, n. 5, p. 053812-1 - 053812-12, 2006.

13 BARBANO, E. C., SIQUEIRA, J. P., MENDONÇA, C. R., MISOGUTI, L., ZILIO, S. C., Broadband third-harmonic generation on interfaces using femtosecond pulses. **Proceedings of SPIE Photonics WEST**. San Francisco, California, USA. vol. 7917, 79170T, 2011.

14 TSANG, T. Y. F. Optical 3rd-harmonic generation at interfaces. **Physical Review A**, v. 52, n. 5, p. 4116-4125, 1995.

15 GOUY, L. G. Sur une propriété nouvelle des ondes lumineuses. **Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 110, p. 1251-1253, 1890.

16 SQUIER, J. A. et al. Third harmonic generation microscopy. **Optics Express**, v. 3, n. 9, p. 315-324, 1998.

17 SQUIER, J. A.; MULLER, M. Third-harmonic generation imaging of laser-induced breakdown in glass. **Applied Optics**, v. 38, n. 27, p. 5789-5794, 1999.

18 YELIN, D.; SILBERBERG, Y. Laser scanning third-harmonic-generation microscopy in biology. **Optics Express**, v. 5, n. 8, p. 169-175, 1999.

19 CANIONI, L. et al. Imaging of Ca²⁺ intracellular dynamics with a third-harmonic generation microscope. **Optics Letters**, v. 26, n. 8, p. 515-517, 2001.

20 YELIN, D. et al. Depth-resolved imaging of nematic liquid crystals by third-harmonic microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 21, p. 3107-3109, 1999.

21 DEBARRE, 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.

22 BOYD, R. W. Wave-equation description of nonlinear optical interaction. In: _____. **Nonlinear optics**. 3rd ed, Burlington, MA: Academic Press, 2008. cap. 2, p. 69-133.

- 23 ZILIO, S. C. Óptica não linear. In: _____. **Óptica moderna: fundamentos e aplicações**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009. cap. 16, p. 295-307.
- 24 ESTRADA, D. M. E. **Propagação de feixes ópticos em meios não-lineares**. 2008. 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Electrotécnica e de Computadores) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.
- 25 KLEINMAN, D. A.; ASHKIN, A.; BOYD, G. D. 2nd-harmonic generation of light by focused laser beams. **Physical Review**, v. 145, n. 1, p. 338-&, 1966.
- 26 WARD, J. F.; NEW, G. H. C. Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam. **Physical Review**, v. 185, n. 1, p. 57-&, 1969.
- 27 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. 96 p. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- 28 PUELL, H. et al. 3rd-harmonic generation of mode-locked Nd-glass laser-pulses in phase-matched Rb-Xe mixtures. **Physical Review A**, v. 14, n. 6, p. 2240-2257, 1976.
- 29 CHENG, J. X.; XIE, X. S. Green's function formulation for third-harmonic generation microscopy. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 19, n. 7, p. 1604-1610, 2002.
- 30 BJORKLUND, G. C. Effects of focusing on 3rd-order nonlinear processes in isotropic media. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. QE11, n. 6, p. 287-296, 1975.
- 31 SILVA, D. L. **Otimização de pulsos ultracurtos via absorção de dois fótons**. 2005. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciências “Física Aplicada”) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- 32 MENDONÇA, C. R. **Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência**. 1996. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências “Física Básica”) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

33 SHEN, Y. R. **The principles of nonlinear optics**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

34 CRUZ, C. H. B. **Fenômenos ultrarápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações**. Campinas: Instituto de Física Gleb Wataghin, 1992.

35 D'AMORE, F. et al. Third order optical characterisation of a pi-conjugated polydiacetylene by Maker fringes technique. **Synthetic Metals**, v. 127, n. 1-3, p. 143-146, 2002.

36 WANG, X. H. et al. Determining the cubic susceptibility $\chi^{(3)}$ of films or glasses by the Maker fringe method: a representative study of spin-coated films of copper phthalocyanine derivation. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 15, n. 7, p. 1895-1903, 1998.

37 JERPHAGN, J.; KURTZ, S. K. Maker fringes - a detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 41, n. 4, p. 1667-&, 1970.

38 RODRIGUEZ, E. A. V. **Caracterização óptica de materiais nanoestruturados por técnicas de geração de segundo e terceiro harmônico**. 2007. 87 p. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.

39 MALITSON, I. H. Interspecimen comparison of refractive index of fused silica. **Journal of the Optical Society of America**, v. 55, n. 10P1, p. 1205-&, 1965.

40 SCHOTT OPTICAL GLASS DATA SHEET – CATALOG. Disponível em: <http://www.us.schott.com/advanced_optics/english/our_products/materials/data_tools/index.html>. Acesso em: 29 Sept. 2009.

41 TIAN, J. G. et al. Analysis of beam-propagation in thick nonlinear media. **Applied Optics**, v. 34, n. 21, p. 4331-4336, 1995.

42 RAU, I. et al. Comparison of Z-scan and THG derived nonlinear index of refraction in selected organic solvents. **Journal of the Optical Society of America B-optical physics**, v. 25, n. 10, p. 1738-1747, 2008.

43 REINTJES, J. F. Third-harmonic generation and third-order frequency mixing. In: _____. **Nonlinear optical parametric processes in liquids and gases**. Orlando, Florida: Academic Press, 1984. cap. 2, p. 31-148.

-
- 44 KOECHNER, W. Damage of optical elements. In: _____. **Solid-state laser engineering**. 6th ed. New York: Springer, 2006. cap. 11, p. 680-701.
- 45 AGRAWAL, G. P. Cross-phase modulation. In: _____. **Nonlinear fiber optics**. 4th ed. Burlington, MA: Academic Press, 2007. cap. 7, p. 226-273.
- 46 TECHNICAL DATA SHEET. Disponível em: <www.precisionconverting.com/downloads/MSDS/v788datasheet.pdf>. Acesso em: 29 July. 2011.
- 47 SHCHESLAVSKIY, V.; PETROV, G.; YAKOVLEV, V. V. Nonlinear optical susceptibility measurements of solutions using third-harmonic generation on the interface. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 22, p. 3982-3984, 2003.
- 48 Burdick & Jackson solvents – Refractive Index. Disponível em: <<http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/Refractive%20Index.htm>>. Acesso em: 04 Aug. 2011.