

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

Renato Mafra Moysés

**Novas técnicas experimentais para discriminação de três diferentes efeitos  
ópticos não lineares refrativos: eletrônico não ressonante, orientação  
molecular e térmico**

São Carlos  
2023



Renato Mafra Moysés

**Novas técnicas experimentais para discriminação de três diferentes efeitos  
ópticos não lineares refrativos: eletrônico não ressonante, orientação  
molecular e térmico**

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 Teórica e Experimental.

Orientador: Prof. Dr. Lino Misoguti.

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos

2023

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

Moysés, Renato Mafra

Novas técnicas experimentais para discriminação de três diferentes efeitos ópticos não lineares refrativos: eletrônico não ressonante, orientação molecular e térmico / Renato Mafra Moysés; orientador Lino Misoguti - versão corrigida -- São Carlos, 2023.  
104 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Teórica e Experimental) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2023.

1. Óptica não linear. 2. Pulsos ultracurtos. 3. Discriminação de efeitos refrativos. I. Misoguti, Lino, orient. II. Título.

Ao meu pai Fábio, à minha mãe Márcia,  
à minha irmã Bruna e à Marcela, minha namorada.

Amo vocês.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Lino Misoguti, o orientador desta dissertação, por todo seu apoio durante todos esses anos, sempre presente no desenvolvimento de todo o trabalho. Seus ensinamentos foram essenciais para meu desenvolvimento como cientista.

Ao Prof. Dr. Emerson Cristiano Barbano pela colaboração nos trabalhos.

Ao Prof. Dr. Leonardo De Boni e ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, por todo conhecimento compartilhado.

Ao técnico André Romero pelo auxílio no laboratório.

À banca avaliadora presente, Prof. Dr. Jonathas de Paula Siqueira e Prof. Dr. Paulo Henrique Dias Ferreira.

A todos colegas do Grupo de Fotônica pela convivência e pelas conversas.

À família e aos amigos, devo tudo a vocês.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo financiamento durante os primeiros meses de meu mestrado a partir do Código 88887.641932/2021-00 e ao CNPq pelo financiamento para a realização desta pesquisa, via processo 162028/2021-0.





## RESUMO

MOYSÉS, R. M. **Novas técnicas experimentais para discriminação de três diferentes efeitos ópticos não lineares refrativos:** eletrônico não ressonante, orientação molecular e térmico. 2023. 104 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

Neste trabalho, foi proposto pela primeira vez a aplicação conjunta de três técnicas de medida de refração não linear: Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP), Varredura-Z Heterodina Resolvida em Polarização (VZHRP) e Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE) para investigar, distinguir e quantificar três tipos de efeitos não lineares: eletrônico não ressonante, orientação molecular e térmico. A grande contribuição deste trabalho foi a detecção e a discriminação destes três efeitos pelas técnicas de VZRP e VZHRP, mesmo quando estes ocorrem simultaneamente. Grosso modo, nestas duas técnicas, a polarização do laser (linear e circular) discrimina os dois efeitos não lineares rápidos, enquanto que o efeito térmico lento é determinado pela realização de medidas em função da taxa de repetição do laser, na primeira técnica, e pela detecção heterodina, na segunda. Por outro lado, medidas de RNLPE são cegas ao efeito térmico e, portanto, fornecem resultados complementares das não linearidades eletrônica e orientacional. É utilizado o sistema laser Carbide (Light Conversion) de pulsos de 200 femtossegundos em 515 nm, com taxa de repetição variável e alta (até 1 MHz) para realização de medidas em dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ) puro e contaminado, de maneira a calibrar e testar a viabilidade das técnicas propostas. Neste caso, os pulsos ultracurtos de altas intensidades excitam as não linearidades rápidas, eletrônica e orientacional, e, simultaneamente, o efeito térmico lento cumulativo, devido à alta taxa de repetição do laser. Este solvente foi escolhido por causa de suas conhecidas altas não linearidades e por ser bastante estudado na literatura. Além do solvente puro, que apresentou efeito térmico proveniente de absorção de dois fótons (A2F), foi caracterizado  $\text{CS}_2$  contaminado com corante Disperse Red 13 (DR13), por causa do seu alto efeito térmico devido à forte absorção linear em 515 nm. Em suma, foi possível verificar que os resultados obtidos pelas técnicas são confiáveis e, desta forma, acredita-se que elas possam ser aplicadas para detectar e discriminar diferentes efeitos não lineares, mesmo que ocorram misturados, em muitos materiais.

Palavras-chave: Óptica não linear. Pulsos ultracurtos. Discriminação de efeitos refrativos.



## ABSTRACT

MOYSÉS, R. M. **New experimental techniques to discriminate three different nonlinear optical refractive effects:** nonresonant electronic, molecular orientation, and thermal. 2023. 104 p. Dissertation (Master in Science) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

In this work, it was proposed for the first time the combined application of three techniques for nonlinear refraction measurements: Polarization Resolved Z-Scan (PRZS), Polarization Resolved Heterodyne Z-Scan (PRHZS), and Nonlinear Ellipse Rotation (NER) to investigate, distinguish and quantify three types of nonlinearities: nonresonant electronic, molecular orientation and thermal. The greater contribution of this work was the detection and discrimination of these three effects by the PRZS and PRHZS techniques even when they occur simultaneously. Roughly speaking, in these two techniques, the laser polarization (linear and circular) discriminates the two fast nonlinear effects, meanwhile, the slow thermal effect is determined by laser repetition rate measurements, in the first technique, and by heterodyne detection, in the second one. On the other hand, NER measurements are blind to thermal effect, and, in this way, provide complementary results about electronic and orientational nonlinearities. It's employed the laser system Carbide (Light Conversion) of 200 femtoseconds pulses at 515 nm, with tunable and high repetition rate (up to 1 MHz) to perform measurements in pure and contaminated carbon disulfide (CS<sub>2</sub>), to calibrate and test the viability of the proposed techniques. In this case, the high intensities ultrashort pulses excite the fast nonlinearities, electronic and orientational, and, simultaneously, the slow cumulative thermal effect, due to the laser high repetition rate. This solvent was chosen because of its well-known high nonlinearities and for being well-studied in the literature. Besides the pure solvent, which presented thermal effect from the two-photon absorption (2PA), a Disperse Red 13 (DR13) contaminated CS<sub>2</sub> was characterized because of its high thermal effect due to strong linear absorption at 515 nm. In summary, it was possible to verify that the obtained results by these techniques are reliable and, in this way, we believe that they can be applied to detect and discriminate different nonlinear effects, even when they occur mixed, in many materials.

Keywords: Nonlinear optics. Ultrashort pulses. Discrimination of refractive effects.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – (a) Campo elétrico externo tende a separar a nuvem eletrônica (área azul) e o núcleo (+), resultando na polarização $P(t)$ do átomo. (b) Para campos moderados, a polarização acompanha a oscilação do campo, com possível atraso de fase, porém campos intensos geram não linearidades no sinal de $P(t)$ .....	24
Figura 2.2 - Representação do Efeito Kerr em termos de frequência dos fótons.....	27
Figura 2.3 – Dois possíveis processos relacionados ao Efeito Kerr, (a) ressonante com o nível virtual de um único fóton e (b) ressonante com o nível virtual de dois fótons...	31
Figura 2.4 – Representação dos versores $\sigma +$ e $\sigma -$ no sistema de coordenadas $xy$ .....	32
Figura 2.5 – (a) Geometria da molécula de $CS_2$ , (b) Representação de uma possível configuração entre campo elétrico ( $E$ ) e momento de dipolo ( $p$ ) que origina torque. ....	38
Figura 2.6 – (a) Perfil espacial de intensidade gaussiana para o feixe, (b) Efeito de autofocalização gerado em um meio com $n_2$ positivo.....	44
Figura 2.7 – Representação do efeito de autofocalização em meios não lineares de espessura $L$ com (a) $n_2$ positivo e (b) $n_2$ negativo para o caso de incidência de feixe laser com perfil gaussiano. ....	45
Figura 3.1 - Curvas teóricas da assinatura típica da Varredura-Z refrativa tradicional. Parâmetros utilizados: $\langle \Delta\Phi_0 \rangle = 0,05, z_0 = 0,4$ .....	48
Figura 3.2 - Fator de correção quando se trabalha com mistura de efeitos não lineares rápidos (linha contínua preta) e lentos (linha vermelha tracejada). Seguindo o sinal positivo de VZ (eletrônico/orientacional) o valor é de 0,82 e seguindo o sinal negativo (térmico) é de 0,71.....	52
Figura 3.3 - Mudança prevista pelo modelo na assinatura típica de VZ (Eq. (3.13)). conforme $\Delta\Phi_0$ e $ \theta $ são variados. Parâmetro utilizado: $z_0 = 0,4$ .....	55
Figura 3.4 – Determinação dos dois $\Delta Tpv$ 's gerados pelo caso em que $\Delta\Phi_0 \sim  \theta $ . Parâmetro utilizado: $z_0 = 0,4$ . ....	56
Figura 3.5 - Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de VZRP. ....	57
Figura 3.6 - Curvas teóricas esperadas para $\Delta\phi pv$ , para diferentes valores de $\Delta\Phi_0$ , no caso da VZH.....	61
Figura 3.7 - Curvas teóricas esperadas para $\Delta Tpv$ , para diferentes valores de $\Delta\Phi_0$ , no caso da VZH.....	62

Figura 3.8 - Comparação entre a transmitância e o deslocamento de fase esperados pela metodologia. Observa-se que o valor máximo de $\Delta\phi_{pv}$ é justamente 4 vezes menor que o de $\Delta T_{pv}$ , comprovando a equação (3.28b). .....	63
Figura 3.9 - Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de VZHRP.....	64
Figura 3.10 - Equivalência entre o sinal senoidal do modulador de intensidade (em verde) e o sinal de onda quadrada do <i>chopper</i> (em vermelho) ao passar pelo foco.....	65
Figura 3.11 – Curvas teóricas de $\Delta T_{pv}$ para VZHRP, considerando polarização linear (gráfico da esquerda) e circular (da direita). Parâmetros utilizados: $\Delta T_{pv\text{ele}} = 0,2$ ; $\Delta T_{pv\text{ori}} = 0,3$ ; $\theta_{lin} = 0,1$ ; $\theta_{circ} = \theta_{lin}1,5$ .....	67
Figura 3.12 – Efeito de rotação não linear da polarização elíptica. ....	69
Figura 3.13 – Montagem experimental para medidas de RNLPE. ....	70
Figura 3.14 – Deslocamento de fase associado a rotação da elipse registrado pelo <i>lock-in</i> . ...	70
Figura 3.15 – (a) Passagem de amostra fina para amostra grossa conforme a razão $L/(n_0z_0)$ aumenta, (b) dependência de $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ com o índice de refração não linear $n_2$ . ....	72
Figura 4.1 – Medidas experimentais obtidas para CS <sub>2</sub> puro (em preto) para polarização linear e circular em diferentes taxas de repetição. As curvas vermelhas representam o <i>fitting</i> proposto.....	76
Figura 4.2 – Valores de $\Delta T_{pv}$ para polarização linear e circular, correspondentes a contribuição eletrônica e orientacional do CS <sub>2</sub> puro em função da taxa de repetição. O <i>fitting</i> das curvas (linha preta e linha vermelha) é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados. ....	77
Figura 4.3 – Sinais de VZ correspondentes ao CS <sub>2</sub> contaminado com DR13 para três diferentes taxas de repetição e polarização linear e circular. Observa-se a transição de um sinal de VZ positivo para um negativo conforme a taxa de repetição aumenta. A curva vermelha representa o <i>fitting</i> proposto.....	79
Figura 4.4 – Valores de $\Delta T_{pv}$ para polarização linear e circular, correspondentes ao CS <sub>2</sub> contaminado em função da taxa de repetição. O <i>fitting</i> das curvas (linha preta e linha vermelha) é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados.....	80
Figura 4.5 – Valores de $\Delta T_{pv}$ para polarização linear e circular, para o CS <sub>2</sub> puro (esquerda) e contaminado (direita) em função da taxa de repetição. São comparados os valores encontrados quando o <i>chopper</i> é posicionado antes e depois do foco. O <i>fitting</i> das curvas é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados. ....	82

Figura 4.6 – Valores de $\Delta\phi_{pv}$ (esquerda) e $\Delta T_{pv}$ (direita) para polarização linear e circular, para o $CS_2$ puro em função da taxa de repetição. São comparados os valores encontrados para diferentes frequências do <i>chopper</i> posicionado antes da amostra, sendo as linhas contínuas dadas pelo modelo proposto. ....	82
Figura 4.7 – Medidas de VZHRP, em polarização linear e circular, para o deslocamento de fase do $CS_2$ puro em 1 MHz em função da frequência do <i>chopper</i> . A frequência de pico é 50 Hz e a partir dela os valores são convertidos em $\delta$ . ....	84
Figura 4.8 – Medidas de $\Delta T_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o $CS_2$ puro em 1 MHz em função da frequência do <i>chopper</i> . As linhas contínuas seguem o <i>fitting</i> proposto. ....	85
Figura 4.9 – Medidas de $\Delta\phi_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o $CS_2$ contaminado em 1 MHz em função da frequência do <i>chopper</i> . A frequência de pico é 40 Hz e a partir dela os valores são convertidos em $\delta$ . ....	87
Figura 4.10 – Medidas de $\Delta T_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o $CS_2$ contaminado em 1 MHz em função da frequência do <i>chopper</i> . As linhas contínuas seguem o <i>fitting</i> proposto. ....	88
Figura 4.11 – Valores de $\langle \alpha(z) \rangle_{lock - in}$ para diferentes taxas de repetição tanto para o a) $CS_2$ puro quanto para b) o contaminado. ....	90
Figura 4.12 – Valores de $\langle \alpha \rangle_{lock - inmax}$ para cada taxa de repetição do laser, para $CS_2$ puro e contaminado. As linhas contínuas representam os valores médios. ....	90
Figura 4.13 – Médias das curvas obtidas pelas medidas de RNLPE para diferentes taxas de repetição laser com ajustes teóricos propostos (linhas vermelhas) pela equação 4.1. ....	91
Figura 4.14 – Valores de $\langle \alpha \rangle_{lock - inmax}$ para diferentes ângulos da lâmina de quarto de onda, implicando em diferentes polarizações. As linhas contínuas seguem <i>fitting</i> senoidal. ....	92
Figura 4.15 – Medidas de $\Delta T_{pv}$ obtidas pela RNLPE, em polarização elíptica, em comparação com as medidas de VZRP para polarização linear e circular, para a) $CS_2$ puro e b) contaminado. ....	93





## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diferentes mecanismos responsáveis pela refração não linear efetiva de um meio com ordens de magnitude e tempo de resposta esperados. ....	36
Tabela 4.1 – Todos parâmetros obtidos para CS <sub>2</sub> puro e contaminado pelas técnicas VZRP e VZHRP.....	89



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>1.1 PROPOSTA DA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 CONCEITOS TEÓRICOS</b> .....	<b>23</b>
<b>2.1 ÓPTICA NÃO LINEAR (ONL)</b> .....	<b>23</b>
<b>2.2 ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3 EFEITOS ELETRÔNICOS, ORIENTACIONAIS E TÉRMICOS</b> .....	<b>36</b>
<b>2.3.1 Efeito eletrônico não ressonantes</b> .....	<b>36</b>
<b>2.3.2 Efeitos orientacionais moleculares</b> .....	<b>37</b>
<b>2.3.3 Efeitos térmicos</b> .....	<b>40</b>
<b>2.4 AUTOFOCALIZAÇÃO</b> .....	<b>43</b>
<b>3 TÉCNICAS DE MEDIDA</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1 VARREDURA-Z RESOLVIDA EM POLARIZAÇÃO (VZRP)</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2 VARREDURA-Z HETERODINA RESOLVIDA EM POLARIZAÇÃO (VZHRP)</b> .....	<b>58</b>
<b>3.3 ROTAÇÃO NÃO LINEAR DA POLARIZAÇÃO ELÍPTICA (RNLPE)</b> .....	<b>68</b>
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>75</b>
<b>4.1 MEDIDAS DA NOVA VZRP</b> .....	<b>75</b>
<b>4.2 MEDIDAS DE VZRP COM <i>CHOPPER</i> ANTES DA AMOSTRA</b> .....	<b>81</b>
<b>4.3 MEDIDAS DE VZHRP</b> .....	<b>83</b>
<b>4.4 MEDIDAS DE RNLPE</b> .....	<b>89</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>95</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>97</b>
<b>APÊNDICE</b> .....	<b>103</b>
<b>TRABALHOS PUBLICADOS</b> .....	<b>103</b>
<b>PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS NACIONAIS</b> .....	<b>103</b>
<b>PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS INTERNACIONAIS</b> .....	<b>103</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O estudo e a caracterização das propriedades ópticas não lineares têm grande importância não apenas sob o ponto de vista fundamental, mas também no desenvolvimento de novos materiais para aplicações tecnológicas. Com o desenvolvimento de sistemas laser de pulsos ultracurtos<sup>1</sup> o estudo de propriedades ópticas não lineares se desenvolveu significativamente uma vez que se tornou possível detectar e quantificar com mais facilidade, a partir de técnicas de espectroscopia óptica não linear, diferentes efeitos não lineares incluindo efeitos ultrarrápidos interessantes para aplicação em fotônica.<sup>2</sup>

Uma aplicação de extrema relevância, possibilitada pelo desenvolvimento da óptica não linear, é o chaveamento óptico (*All-Optical Switches, AOSs*)<sup>3-5</sup>. Essa tecnologia proporciona uma alternativa ao uso de dispositivos eletrônicos ou optoeletrônicos: utilizar aparelhos com funcionamento puramente óptico, visando atingir maiores velocidades de processamento e tornar assim mais eficiente o tratamento de informações.

Para encontrar um material com bom potencial de aplicação em *AOSs* deve-se considerar a influência de fenômenos ópticos não lineares durante a propagação da luz no meio, pois campos eletromagnéticos produzidos por *lasers* podem ser extremamente intensos. Já é sabido que materiais com alto índice de refração não linear são bons candidatos, porém a influência da absorção não linear<sup>6-7</sup> não pode ser desconsiderada.

Além disso, há diversas circunstâncias em que diferentes efeitos ópticos não lineares podem contribuir para uma única resposta do material, sendo comum a ocorrência de efeitos ultrarrápidos juntamente com lentos, como o térmico, em um experimento. Para certas aplicações é crucial identificar a interferência lenta térmica, algo já estudado nas últimas décadas<sup>8-11</sup>.

Neste trabalho, destacam-se três efeitos não lineares refrativos: eletrônico puro não-ressonante, orientacional molecular e térmico, pois estes podem ser discriminados a partir da dependência com a polarização, duração temporal do pulso e taxa de repetição do laser. Compreender a origem de cada um desses efeitos é fundamental ao estudar a refração não linear efetiva de um meio, ainda mais considerando que efeitos lentos podem ter sinal significativamente grande, mas de pouco interesse para aplicação em dispositivos.

Para lidar com esses casos de misturas de efeitos não lineares, pode-se utilizar métodos baseados na resolução temporal<sup>12</sup> ou também aqueles conhecidos como “cegos” a efeitos térmicos. O primeiro é adequado devido a diferença de diversas ordens de grandeza da escala temporal entre efeitos instantâneos e não instantâneos (rápidos ou lentos), possibilitando a

discriminação entre estes efeitos. Por instância, pode-se utilizar de técnicas de prova-bombeio (*pump-probe*)<sup>13</sup> e a partir do atraso entre dois feixes laser medir as não linearidades. Porém, há a complexidade do alinhamento e a impossibilidade de lidar com casos em que estão presentes efeitos térmicos com diferentes respostas temporais. Já o segundo caso pode ser ilustrado pelas medidas de Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE)<sup>14</sup>, que em feixe único é capaz de medir as não linearidades eletrônica e orientacional sem influência da parte térmica.

Outra possibilidade é justamente medir apenas a contribuição lenta, térmica, de um sistema material, a partir da técnica de Varredura-Z Heterodina (VZH)<sup>15-16</sup>, que em feixe único é capaz de estimar a duração do efeito térmico e medir sua magnitude a partir da utilização de um laser de onda contínua (*CW, continuous wave*). No entanto, é empregado um modulador de intensidade senoidal pouco comum na maioria dos laboratórios e não é muito apropriado para ser usado com pulsos ultracurtos devido a dispersão introduzida pelo modulador.

Também já foram exploradas técnicas baseadas na resolução da polarização<sup>17-19</sup> graças a diferente dependência dos efeitos não lineares com a polarização<sup>20</sup>. Isso recentemente motivou o desenvolvimento da técnica de Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP)<sup>21</sup>, capaz de discriminar e medir (em feixe único) simultaneamente dois efeitos não lineares refrativos, a partir de medidas com polarização linear e circular.

A partir do estado da arte apresentado, esta dissertação tem o intuito de propor novas metodologias para medir e discriminar diferentes efeitos não lineares refrativos presentes em um sistema material.

## 1.1 Proposta da dissertação

Neste trabalho é proposto o uso associado de três técnicas de medidas para poder discriminar os três efeitos citados usando pulsos ultracurtos de femtossegundos: a inédita VZRP com taxa de repetição variável, a Varredura-Z Heterodina Resolvida em Polarização (VZHRP) e as medidas de RNLPE.

A primeira técnica é uma extensão da VZRP recém desenvolvida, buscando discriminar simultaneamente não só duas, mas as três diferentes não linearidades presentes em um material. Ela foi motivada pela possibilidade de utilização de novos sistemas laser comerciais de pulsos ultracurtos que dispõem de taxa de repetição controlável, de baixas a altas frequências (ordem de mega-hertz) com altas potências. Dessa maneira, medidas com polarizações diferentes (linear e circular) podem discriminar os efeitos rápidos enquanto que

a contribuição lenta térmica tende a aumentar conforme a taxa de repetição aumenta. Logo, pela dependência linear entre a assinatura de Varredura-Z (VZ) e a taxa de repetição pode-se obter a magnitude e o sinal (positivo ou negativo) dos três efeitos. Essa técnica foi publicada<sup>22</sup> e os resultados estão contidos na seção 4.1 desta dissertação.

Vale destacar que no passado já foi proposto o controle do efeito térmico em uma amostra pela mudança da taxa de repetição do laser através de um seletor de pulso acusto-óptico<sup>23</sup>, porém havia a limitação em utilizar pulsos com baixa energia e assim apenas amostras com altas não linearidades podiam ser estudadas. Agora, um grande número de materiais pode ser caracterizado (não só pela magnitude, mas também pela origem dos efeitos) a partir da nova técnica de VZRP.

Após isso, trabalhou-se na segunda técnica: a VZHRP, sendo uma extensão da VZH para laser pulsado com medidas em polarização linear e circular. É utilizado o mesmo sistema laser da técnica anterior, porém a taxa de repetição do laser pode ser fixa, por exemplo, em 1 MHz, garantindo o surgimento de efeito térmico cumulativo. Neste caso, substituiu-se o modulador de intensidade senoidal, presente na versão original, por um simples *chopper* óptico e, desta forma, permitindo a utilização de pulsos ultracurtos e a detecção isolada do efeito térmico e das outras duas não linearidades como na técnica de VZRP. A vantagem da técnica VZHRP é obter a discriminação dos três efeitos (com o adicional da determinação do tempo de resposta do efeito térmico) sem necessitar de sistema laser com taxa de repetição controlável, porém as equações presentes na metodologia tornam-se mais complicadas e mais medidas são necessárias.

Por fim, para complementar com os resultados obtidos pelas outras técnicas, foram feitas medidas de RNLPE (no mesmo sistema laser) uma vez que ela apenas detecta efeitos não cumulativos como eletrônico puro e orientacional e é cega para efeitos térmicos. Esta técnica, diferentemente à VZ, tem também como principais características, ser pouco dependente da qualidade da amostra e perfil transversal do feixe laser. No passado, ela já foi utilizada para discriminar os efeitos eletrônico e orientacional a partir de medidas em função da duração do pulso<sup>14</sup>.

Para testar os novos modelos foram feitas medidas das três diferentes técnicas citadas em dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) puro, por ser um solvente já bem estudado na literatura<sup>13,24-26</sup> como material de calibração e por apresentar interessantes não linearidades eletrônica e orientacionais quando utilizado pulsos de femtossegundos. Além disso, em lasers com altas taxas de repetição pode haver a contribuição significativa do efeito térmico cumulativo entre os pulsos, mesmo que o solvente seja transparente. Ademais, para estudar o caso em que o

efeito térmico é dominante, também foram feitas medidas em CS<sub>2</sub> contaminado, isto é, acrescido de corante *disperse red 13* (DR13)<sup>27-28</sup>, em baixíssimas concentrações ( $\sim 10^{-6}$  M), induzindo assim maior efeito térmico a partir do aumento da absorção linear da solução.

A dissertação é dividida em 5 seções, sendo na próxima apresentados os principais conceitos teóricos envolvidos no trabalho desenvolvido, em seguida são descritas as três técnicas de medidas empregadas para discriminação das não linearidades, logo após são apresentados os principais resultados obtidos e por fim a conclusão do projeto.



## 2 CONCEITOS TEÓRICOS

Nesta seção são apresentados os principais conceitos por trás da metodologia proposta, através das relações da Óptica Não Linear referentes aos efeitos não lineares refrativos.

### 2.1 Óptica Não Linear (ONL)

A óptica não linear trata da interação luz-matéria nos casos especiais em que a resposta da matéria é não linear em relação ao campo eletromagnético aplicado, implicando em fenômenos ópticos dependentes da intensidade da luz. Geralmente, apenas a fonte de luz laser é capaz de alcançar intensidades suficientemente altas para ocorrência de não linearidades, atingindo campos elétricos da ordem de  $10^6$  a  $10^{12}$  V/cm, comparáveis ao campo interatômico. A resposta do material pode ser entendida macroscopicamente como a polarização induzida pelo campo óptico, a qual expressa a quantidade de dipolos elétricos por volume.

O surgimento de não linearidades na polarização pode ser entendido pela distorção da nuvem eletrônica de dipolos causada pelo campo, ilustrado pela Figura 2.1. Nesses casos, a polarização induzida pode ser expressada por uma série de potências do campo elétrico<sup>29</sup>,

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots), \quad (2.1)$$

na qual cada termo representa uma ordem diferente de fenômenos ópticos não lineares. Nela,  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\chi^{(N)}$  é a susceptibilidade elétrica de ordem  $N$  do meio e  $E$  é o campo elétrico. A equação (2.1) é apresentada em sua forma escalar, visando simplificar o primeiro contato do leitor com a ONL. Na realidade, as grandezas  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$  e assim por diante, são tensores complexos de rank  $(N+1)$  e a natureza vetorial tanto da polarização quanto do campo elétrico devem ser analisadas.

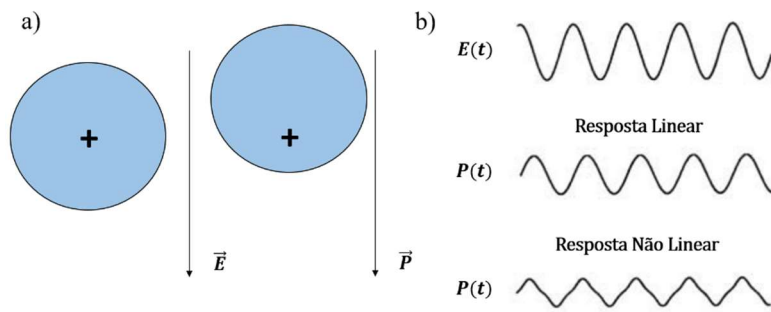


Figura 2.1 – (a) Campo elétrico externo tende a separar a nuvem eletrônica (área azul) e o núcleo (+), resultando na polarização  $P(t)$  do átomo. (b) Para campos moderados, a polarização acompanha a oscilação do campo, com possível atraso de fase, porém campos intensos geram não linearidades no sinal de  $P(t)$ .  
 Fonte: Adaptada de KRAUSZ<sup>30</sup>.

Vale comentar que essa série de potências prevê que quanto maior a ordem do termo, menor a magnitude do efeito óptico não linear, ou seja, mais difícil é sua observação. Além disso, a princípio diferentes ordens podem coexistir em um meio, misturando fenômenos de óptica linear com diferentes fenômenos ópticos não lineares. Porém, na prática, a simetria do meio estabelece regras para ocorrência dos fenômenos, devido à natureza tensorial de  $\chi$ , e diferentes condições experimentais (por exemplo a potência do feixe laser) podem auxiliar na observação e medição de ordens mais altas.

Tomando o primeiro termo exclusivamente, tem-se  $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$ , que é exatamente a descrição da óptica linear dada pelo eletromagnetismo. Essa ordem descreve, por exemplo, os fenômenos de refração linear e absorção linear, que são independentes da intensidade da luz e comumente observados na natureza. O modelo de Drude-Lorentz<sup>29</sup> consegue descrever bem esse regime da óptica, partindo de uma abordagem de osciladores harmônicos formados entre o núcleo (estático e positivo) e os elétrons (oscilantes e negativos).

Uma abordagem para analisar as não linearidades ópticas e equacionar  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  é justamente acrescentar um termo anarmônico na força restauradora desses osciladores harmônicos. Porém, neste trabalho limita-se apenas a apresentar uma estimativa destes valores, considerando que  $\chi^{(2)} \sim \chi^{(1)} / E_{at} \simeq 1,94 \times 10^{-12} \text{ m/V}$  e  $\chi^{(3)} \sim \chi^{(1)} / E_{at}^2 \simeq 3,78 \times 10^{-24} \text{ m}^2 / \text{V}^2$ , sendo  $E_{at}$  o campo elétrico experienciado pelo elétron no átomo de Bohr (raio  $a_0$ ) e  $\chi^{(1)} \simeq 1$  para matéria condensada.

Em  $\chi^{(2)}$  se iniciam os efeitos da ONL, como: Geração de Segundo Harmônico (GSH), Soma e Diferença de Frequências (GSF e GDF) e Amplificação Paramétrica Óptica (APO). Esses fenômenos são denominados paramétricos, ou seja, descrevem transições eletrônicas entre um nível real fundamental e níveis virtuais. Níveis virtuais podem ser entendidos como pequenas perturbações no hamiltoniano do sistema, longe da energia necessária para uma

transição real do estado fundamental ao primeiro excitado. A expressão (2.1), inclusive, é apenas válida no regime perturbativo da mecânica quântica<sup>30</sup>.

Em relação a simetria, efeitos de segunda ordem podem só ocorrer em meios não-centrossimétricos, isto é, meios que não apresentam simetria de inversão, como alguns cristais. Estes são empregados em sistemas laser para conversão de luz em frequência fundamental para outras frequências, possibilitando medidas em diferentes comprimentos de onda. Em contraste, gases, líquidos e meios amorfos (vidros) apresentam simetria de inversão e assim não geram efeitos não lineares de segunda ordem.

Vale ressaltar que, para eficiente geração de harmônicos, são necessárias condições de casamento de fase (*phase-matching*)<sup>31-32</sup> entre os campos de frequência fundamental e os campos de novas frequências geradas. Isso pode ser entendido como uma conservação dos vetores de onda dos diferentes campos, além da já usual conservação da energia.

A terceira ordem dá origem a fenômenos como: Absorção de Dois Fótons (A2F), Efeito Kerr e Geração de Terceiro Harmônico (GTH). Diferentemente da segunda ordem, esses efeitos podem ocorrer tanto em meios centrossimétricos como em não-centrossimétricos. Neste trabalho em específico destaca-se o Efeito Kerr, que será responsável pela refração não linear. Logo, na próxima subseção é explorado o Efeito Kerr e suas relações com o tensor de  $\chi^{(3)}$ .

## 2.2 Índice de refração não linear

A mudança no índice de refração de um meio ao ser incidido por um campo eletromagnético é atribuída ao Efeito Kerr óptico, por analogia ao tradicional efeito Kerr Eletro-óptico, no qual o índice de refração de um material varia proporcionalmente com o quadrado de um campo elétrico estático aplicado. No caso puramente óptico, o campo é oscilante e caracteriza-se o índice de refração ( $n$ ) pela dependência com a intensidade ( $I$ ) a partir de

$$n(I) = n_0 + n_2 I = n_0 + \Delta n. \quad (2.2)$$

Na expressão (2.2),  $n_0$  é o índice de refração linear do meio e  $n_2$  é o não linear, sendo  $\Delta n$  justamente a mudança na refração gerada pela não linearidade. Uma maneira de descrever  $n_2$  é a partir da equação de onda, que em uma dimensão arbitrária ( $z$ ) será dada por:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}. \quad (2.3)$$

Considerando o caso geral de um campo elétrico monocromático oscilante no tempo do tipo  $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ , pode-se descrever a polarização (escalar) no meio a partir de (2.1) como

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t) + \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(\omega t) + \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t) + \dots), \quad (2.4)$$

na qual são úteis as relações trigonométricas  $\cos^2(x) = \frac{1+\cos(2x)}{2}$  e  $\cos^3(x) = \frac{3}{4}\cos(x) + \frac{1}{4}\cos(3x)$ . Logo, a equação (2.4) é reescrita como

$$P = P(0) + P(\omega) + P(2\omega) + P(3\omega) + \dots, \quad (2.5a)$$

sendo cada termo responsável por diferentes fenômenos ópticos, a partir de

$$P(0) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2, \quad (2.5b)$$

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

$$P(2\omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} E_0^2 \cos(2\omega t), \quad (2.5d)$$

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

e assim por diante. A expressão (2.5b) revela um efeito de segunda ordem conhecido como Retificação Óptica (RO)<sup>33</sup>. Já as relações (2.5d) e (2.5e) são respectivamente a GSH e a GTH. O Efeito Kerr é um fenômeno que não altera a frequência do campo incidente, como ilustrado na Figura 2.2, sendo então representado pelo termo de  $\chi^{(3)}$  de  $P(\omega)$ .

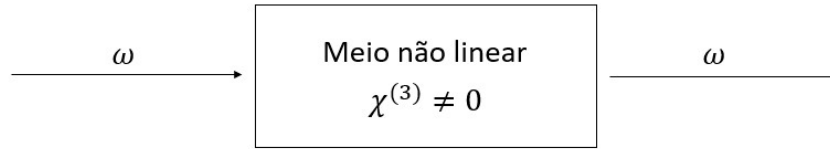


Figura 2.2 - Representação do Efeito Kerr em termos de frequência dos fótons.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

A equação (2.5c) pode ser representada como

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right] E(t), \quad (2.6)$$

que ao ser inserida na equação de onda revela como uma polarização dependente do tempo pode agir como fonte de novas componentes no campo elétrico. A equação (2.3) torna-se

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

que por analogia direta, sabendo-se que  $c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}$  e que o índice de refração é dado por  $n = c/v$ , permite a associação entre  $n$  e as susceptibilidades do meio:

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

Logo, tomando a raiz quadrada da expressão é encontrado

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \sqrt{1 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4(1 + \chi^{(1)})}}, \quad (2.9)$$

sendo, pelo eletromagnetismo,  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ . Uma aproximação tipo  $(1 + y)^n \approx 1 + ny$ , para  $y \ll 1$ , tem a capacidade de simplificar a equação (2.9), quando se considera que  $\frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4(1 + \chi^{(1)})} \ll 1$ , já que efeitos de primeira ordem são muitas ordens de grandeza maiores que os de terceira ordem, como mostrado na estimativa da subseção anterior. Assim, chega-se em

$$n \approx n_0 \left[ 1 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4n_0^2} \right] = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}E_0^2}{4n_0}, \quad (2.10)$$

que, ao partir da expressão da intensidade de uma onda eletromagnética  $I = \frac{1}{2}cn_0\varepsilon_0E_0^2$ , finalmente resulta em:

$$n = n_0 + \frac{3\chi^{(3)}}{4c\varepsilon_0n_0^2}I. \quad (2.11)$$

Como comentado anteriormente, os tensores de suscetibilidade do meio são grandezas complexas e no caso de  $\chi^{(1)}$  e  $\chi^{(3)}$  a parte real dos elementos será responsável pela descrição da refração e a parte imaginária pela absorção. Então, comparando as equações (2.2) e (2.11), calcula-se  $n_2$  a partir de

$$n_2 = \frac{3\text{Re}\{\chi^{(3)}\}}{4\varepsilon_0n_0^2c}. \quad (2.12)$$

Por enquanto, foram suprimidos os índices do tensor de  $\chi^{(3)}$  para simplificar a análise, o que pode ser feito assumindo luz linearmente polarizada. Por completeza, um formalismo apropriado para descrever a polarização não linear associada ao efeito Kerr é

$$P^{NL}(\omega) = 3\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)|E(\omega)|^2E(\omega). \quad (2.13)$$

Agora, as propriedades tensoriais de  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  são exploradas. Trata-se de um tensor de quarto rank, ou seja, descrito por  $3^4 = 81$  elementos, o que torna bastante complicada sua análise. Em sólidos cristalinos com baixa simetria, por exemplo, muitos termos serão independentes e não nulos. Uma maneira geral de representar o tensor para frequências arbitrárias é

$$\chi_{ijkl} \equiv \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3), \quad (2.14)$$

na qual  $ijkl$  são os eixos coordenados e  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$  são frequências não degeneradas.

Meios isotrópicos, como a maioria dos líquidos, apresentam simetria especial que reduz os termos independentes (não nulos) para apenas três. O fato de serem isotrópicos implica na não dependência dos fenômenos ópticos em relação à direção dos campos, tornando interessante o estudo de tais materiais como ponto de partida. Assim, a primeira relação a ser evidenciada é que cada um dos eixos coordenados deve ser equivalente, logo

$$\chi_{1111} = \chi_{2222} = \chi_{3333}, \quad (2.15a)$$

$$\chi_{1122} = \chi_{1133} = \chi_{2211} = \chi_{2233} = \chi_{3311} = \chi_{3322}, \quad (2.15b)$$

$$\chi_{1212} = \chi_{1313} = \chi_{2323} = \chi_{2121} = \chi_{3131} = \chi_{3232}, \quad (2.15c)$$

$$\chi_{1221} = \chi_{1331} = \chi_{2112} = \chi_{2332} = \chi_{3113} = \chi_{3223}. \quad (2.15d)$$

Dessa maneira, 21 elementos já são escritos a partir de apenas 4. Outra relação de simetria isotrópica é: um elemento deve ser nulo se um dos índices cartesianos (1, 2 ou 3) aparecer em uma quantidade ímpar de vezes no índice do tensor. A explicação pode ser feita a partir do exemplo do elemento  $\chi_{1222}$ , que representa uma resposta necessariamente na direção  $\hat{x}_1$  devido a um campo aplicado em  $\hat{x}_2$ , mas, pelo meio ser isotrópico, não há razão para resposta ser em  $\hat{x}_1$  e não em  $-\hat{x}_1$ . Essa relação faz com que os outros 60 elementos do tensor sejam nulos.

Os quatro elementos não nulos restantes, dados pelas equações (2.15a), (2.15b), (2.15c) e (2.15d) não são independentes e seguem a relação:

$$\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}. \quad (2.16)$$

A dedução dessa relação não é tão básica, fugindo do escopo dessa dissertação. Ela pode ser deduzida ao se exigir que o valor esperado da polarização não linear deve ser o mesmo quando calculado em dois sistemas de coordenadas diferentes, sendo um rotacionado um em relação ao outro por uma quantia arbitrária.

As equações podem, então, ser compactadas da seguinte forma

$$\chi_{ijkl} = \chi_{1122}\delta_{ij}\delta_{kl} + \chi_{1212}\delta_{ik}\delta_{jl} + \chi_{1221}\delta_{il}\delta_{jk}, \quad (2.17)$$

mostrando que, no caso em geral em que as frequências dos campos são arbitrárias, a susceptibilidade de terceira ordem tem apenas três diferentes elementos. Para o Efeito Kerr em específico a susceptibilidade é do tipo  $\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ , resultando em uma polarização

$$P_i(\omega) = 3\varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(-\omega). \quad (2.18)$$

Desse modo, a simetria de  $\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega)$  exige que  $\chi_{1122}$  seja igual a  $\chi_{1212}$ , e assim

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) &= \chi_{1122}(\omega = \omega + \omega - \omega)(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) \\ &+ \chi_{1221}(\omega = \omega + \omega - \omega)(\delta_{il}\delta_{jk}), \end{aligned} \quad (2.19)$$

possibilitando a representação da equação (2.18) como

$$\vec{P} = 6\varepsilon_0 \chi_{1122}(\vec{E} \cdot \vec{E}^*)\vec{E} + 3\varepsilon_0 \chi_{1221}(\vec{E} \cdot \vec{E})\vec{E}^*. \quad (2.20)$$

A partir dessa representação se definem dois importantes parâmetros da óptica não linear, os coeficientes de não linearidade  $A$  e  $B$ . Eles são utilizados para descrever a relação de um fenômeno óptico com a polarização sem carregar a notação tensorial, sendo definidos como

$$A = 6\chi_{1122} \quad (2.21a)$$

e

$$B = 6\chi_{1221}. \quad (2.21b)$$

Esses dois coeficientes contribuem diferentemente para a polarização não linear e são acessados distintamente por diversos processos ópticos. Contribuições do tipo ressonantes (com o nível virtual) de um fóton contribuem apenas para o coeficiente  $A$ . Já contribuições de



processos de dois fótons, ressonantes com níveis virtuais, contribuem tanto para  $A$  quanto para  $B^{29}$ . Esses processos podem ser visualizados na Figura 2.3, na qual  $f$  é o nível fundamental de energia e  $v$  e  $v'$  são níveis virtuais, ou seja, estados de espalhamento.

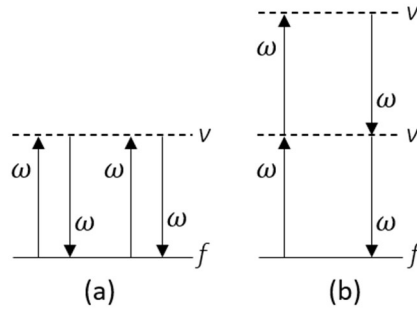


Figura 2.3 – Dois possíveis processos relacionados ao Efeito Kerr, (a) ressonante com o nível virtual de um único fóton e (b) ressonante com o nível virtual de dois fótons.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De maneira compacta, pode-se utilizar da equação (2.16) para escrever:

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{3} + \frac{B}{6}, \quad (2.22)$$

demonstrando que o tensor de susceptibilidade não linear que descreve a refração não linear de meios isotrópicos é descrito apenas por dois termos independentes. A razão entre esses dois coeficientes irá justamente depender da natureza do processo físico dominante responsável pela geração da não linearidade óptica.

Para os três mecanismos principais que influenciam no índice de refração não linear efetivo espera-se que:

$$\frac{B}{A} = \begin{cases} 6 \rightarrow \text{orientação molecular} \\ 1 \rightarrow \text{efeito eletrônico não ressonante} \\ 0 \rightarrow \text{efeito térmico} \end{cases} \quad (2.23)$$

Uma maneira de relacionar diretamente o índice de refração com os coeficientes  $A$  e  $B$  é através da análise da propagação do feixe laser em um meio. Ela pode ser feita a partir da consideração de um meio isotrópico com polarização

$$\vec{P} = \varepsilon_0 A (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \vec{E} + \varepsilon_0 \frac{B}{2} (\vec{E} \cdot \vec{E}) \vec{E}^* \quad (2.24)$$

e da decomposição do campo elétrico (arbitrariamente propagando-se na direção  $z$  positiva) em uma combinação linear,

$$\vec{E} = E_+ \hat{\sigma}_+ + E_- \hat{\sigma}_-. \quad (2.25)$$

A ideia é analisar o caso geral de uma polarização elíptica e a partir dela interpretar os casos especiais, polarização linear e circular, já que a elipse pode ser reduzida a uma reta ou a um círculo. Os versores adotados para o novo sistema de coordenadas são  $\hat{\sigma}_+$  e  $\hat{\sigma}_-$ , sendo correspondentes a componentes circulares à esquerda e à direita respectivamente, definidos a partir de

$$\hat{\sigma}_\pm = \frac{\hat{x} \pm i \hat{y}}{\sqrt{2}}. \quad (2.26)$$

A Figura 2.4 ilustra como os versores  $\hat{\sigma}_\pm$  são dispostos no sistema de coordenadas  $xy$ . Esses versores são extremamente úteis para realização dos produtos escalares presentes na equação (2.24), resultando em uma polarização não linear

$$\vec{P}^{NL} = \varepsilon_0 A (|E_+|^2 + |E_-|^2) \vec{E} + \varepsilon_0 B (E_+ E_-) \vec{E}^* = P_+ \hat{\sigma}_+ + P_- \hat{\sigma}_-, \quad (2.27)$$

na qual

$$P_\pm = \varepsilon_0 A |E_\pm|^2 E_\pm + \varepsilon_0 (A + B) |E_\mp|^2 E_\pm. \quad (2.28)$$

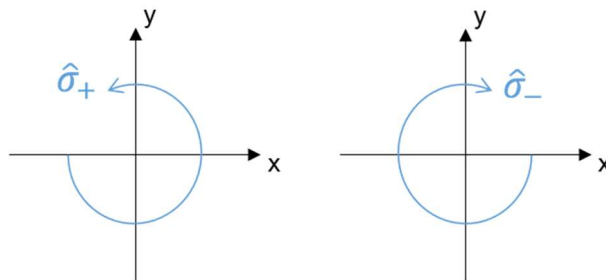


Figura 2.4 – Representação dos versores  $\hat{\sigma}_+$  e  $\hat{\sigma}_-$  no sistema de coordenadas  $xy$ .  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Essa polarização pode ser simplificada a partir da definição de uma susceptibilidade não linear, pelo formato

$$P_{\pm} \equiv \varepsilon_0 \chi_{\pm}^{NL} E_{\pm}, \quad (2.29a)$$

na qual

$$\chi_{\pm}^{NL} = A|E_{\pm}|^2 + (A + B)|E_{\mp}|^2. \quad (2.29b)$$

Quando inserida na equação de onda inhomogênea,

$$\nabla^2 \vec{E}(z, t) = \frac{\varepsilon^{(1)}}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z, t)}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2}, \quad (2.30)$$

pode revelar a conexão entre o índice de refração e  $A$  e  $B$ . Nela assume-se o caso simples de um campo elétrico oscilante do tipo  $\tilde{E} = E e^{-i\omega t} + c. c.$ , sendo  $\omega$  uma frequência arbitrária. Assim, chega-se em

$$\nabla^2 \tilde{E}_{\pm}(z, t) = \frac{(\varepsilon^{(1)} + \chi_{\pm}^{NL})}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}_{\pm}(z, t)}{\partial t^2}, \quad (2.31)$$

na qual o índice de refração está relacionado com a permissividade elétrica do meio.

Pela definição da susceptibilidade efetiva

$$\varepsilon_{\pm}^{(eff)} = \varepsilon^{(1)} + \chi_{\pm}^{NL}, \quad (2.32)$$

na qual espera-se que  $n_{\pm}^2 = \varepsilon_{\pm}^{(eff)}$  e  $n_0^2 = \varepsilon^{(1)}$ , encontra-se

$$n_{\pm}^2 = n_0^2 \left( 1 + \frac{1}{n_0^2} [A|E_{\pm}|^2 + (A + B)|E_{\mp}|^2] \right). \quad (2.33)$$

Aplicando a raiz quadrada e realizando aproximação igual a feita na equação (2.9), já que  $n_0^2 \gg A + B$ , chega-se na equação

$$n_{\pm} \cong n_0 + \frac{1}{2n_0} \left[ A|E_{\pm}|^2 + (A+B)|E_{\mp}|^2 \right], \quad (2.34)$$

que finalmente relaciona diretamente  $n$  e os coeficientes  $A$  e  $B$ .

Os dois casos de polarizações especiais, linear e circular, representam as únicas condições na qual a polarização elíptica não é rotacionada enquanto se propaga pelo meio. Para polarização circular, apenas uma das componentes de  $\hat{\sigma}_{\pm}$  está presente, logo a mudança no índice de refração, prevista pela equação (2.34), é dada por:

$$\Delta n_{circ} = \frac{1}{2n_0} A|E|^2. \quad (2.35)$$

Já para polarização linear, espera-se que  $|E_+| = |E_-|$ , pois um feixe linearmente polarizado deve ser uma combinação de quantias iguais das componentes circular à direita e à esquerda. O campo elétrico total, então, é dado por  $|E|^2 = 2|E_+|^2 = 2|E_-|^2$  e assim a mudança no índice de refração torna-se:

$$\Delta n_{lin} = \frac{1}{2n_0} \left( A + \frac{B}{2} \right) |E|^2. \quad (2.36)$$

As equações (2.35) e (2.36) motivam o desenvolvimento de técnicas resolvidas em polarização, considerando a distinta dependência de  $A$  e  $B$  com as polarizações linear e circular. Medidas de Varredura-Z (VZ), por exemplo, feitas com polarização linear acessam os coeficientes  $A$  e  $B$ , enquanto que com polarização circular acessam apenas  $A$ . Além disso, a razão entre as expressões revela diretamente o processo físico responsável pela mudança na refração, como previsto pela equação (2.23). Nesse caso, tem-se:

$$\frac{\Delta n_{lin}}{\Delta n_{circ}} = 1 + \frac{B}{2A} = \begin{cases} 4 \rightarrow \text{orientação molecular} \\ 1,5 \rightarrow \text{efeito eletrônico não ressonante} \\ 1 \rightarrow \text{efeito térmico} \end{cases}. \quad (2.37)$$

Ao lidar com misturas dos efeitos,  $\Delta n$  pode ser escrito como uma soma de termos independentes relacionados a cada mecanismo físico, sendo esse o princípio explorado pela Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP).

Por fim, desconsiderando os dois casos especiais, linear e circular, pode-se analisar também o caso geral da polarização elíptica. Primeiramente, observa-se que a diferença do índice de refração à esquerda e à direita é dado por

$$\Delta n \equiv n_+ - n_- = \frac{B}{2n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2), \quad (2.38)$$

revelando que as componentes possuem velocidades de fase diferentes e assim implicando na rotação da elipse conforme o feixe é propagado no meio. A dependência apenas em  $B$  é explorada pelas medidas de Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE), já que dessa maneira liga-se  $B$  a  $n_2$  a partir da determinação o ângulo de rotação da elipse. Para isso, parte-se da descrição da propagação do campo elétrico:

$$E(z) = E_+ \hat{\sigma}_+ + E_- \hat{\sigma}_- = A_+ e^{ik_+z} \hat{\sigma}_+ + A_- e^{ik_-z} \hat{\sigma}_-. \quad (2.39)$$

Pela definição dos vetores de onda das componentes circulares à esquerda e à direita,  $k_{\pm} = \frac{n_{\pm}\omega}{c}$ , a propagação do campo torna-se

$$E(z) = \left( A_+ e^{\frac{i}{2}\Delta n \frac{\omega z}{c}} \hat{\sigma}_+ + A_- e^{-\frac{i}{2}\Delta n \frac{\omega z}{c}} \hat{\sigma}_- \right) e^{\frac{i}{2}(n_+ + n_-) \frac{\omega z}{c}}, \quad (2.40)$$

na qual podem ser definidas a constante de propagação média  $k_m = \frac{1}{2}(n_+ + n_-) \frac{\omega}{c}$  e o ângulo de rotação

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta n \frac{\omega}{c} z. \quad (2.41)$$

Logo, chega-se na equação (2.42), que descreve uma onda com polarização elíptica igual à incidente, porém rotacionada de um ângulo  $\theta$ :

$$\vec{E}(z) = (A_+ \hat{\sigma}_+ e^{i\theta} + A_- \hat{\sigma}_- e^{-i\theta}) e^{ik_m z}. \quad (2.42)$$

Nessa subseção, então, foram fornecidas as ferramentas teóricas por trás do desenvolvimento da VZRP, pela equação (2.37), e da RNLPE, pela equação (2.41). Na

próxima subseção são comentadas as peculiaridades entre os três efeitos refrativos não lineares.

### 2.3 Efeitos eletrônicos, orientacionais e térmicos

Cada um dos efeitos pode ser caracterizado a partir de sua: relação com o tensor de  $\chi^{(3)}$  (expressa a partir de  $A$  e  $B$ ), ordem de grandeza típica e tempo de resposta típico<sup>34</sup>. A Tabela 2.1 é elaborada de modo a sintetizar todas essas informações.

Tabela 2.1 – Diferentes mecanismos responsáveis pela refração não linear efetiva de um meio com ordens de magnitude e tempo de resposta esperados.

Mecanismo	$n_2$ ( $m^2/W$ )	Tempo de Resposta
Eletrônico não-ressonante ( $B=A$ )	$\sim 10^{-20}$	$\sim 10^{-15}$ s (femtosegundos)
Orientacional molecular ( $B=6A$ )	$\sim 10^{-18}$	$\sim 10^{-12}$ s (picosegundos)
Efeito térmico ( $B=0$ )	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^{-3}$ s (milissegundos)

Fonte: Adaptada de BOYD<sup>34</sup>.

Tomando como referência a utilização de pulsos ultracurtos da ordem de centenas de femtosegundos, considera-se o efeito eletrônico como instantâneo, enquanto os efeitos moleculares orientacionais e térmicos são respectivamente não instantâneos rápidos e lentos. A ordem de grandeza típica dos efeitos é de extrema importância para correta caracterização das não linearidades de materiais.

#### 2.3.1 Efeito eletrônicos não ressonantes

As não linearidades eletrônicas não ressonantes são resultado da resposta (não linear) de elétrons ligados a um campo óptico aplicado. Esse efeito não é particularmente grande, já que tipicamente  $\chi^{(3)} \sim 10^{-22} m^2/V^2$ , mas está presente em todos materiais dielétricos. Por envolverem apenas transições virtuais, são não-linearidades extremamente rápidas, com o tempo de resposta característico dado pelo tempo de a nuvem eletrônica ser distorcida devido ao campo aplicado. Esse tempo pode ser estimado pelo período do elétron dar uma volta em sua órbita ao redor do núcleo, que de acordo com o modelo do átomo de Bohr é dado por

$$\tau = \frac{2\pi a_0}{v}, \quad (2.43)$$

onde  $a_0 = 0,5 \text{ \AA}$  é o raio do átomo de Bohr e  $v \simeq c/137$  é a velocidade típica do elétron. A estimativa é, então, de  $\tau \simeq 10^{-16} \text{ s}$ .

Como antes comentado, esse mecanismo é definido por  $B/A = 1$ , ou seja,  $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}$ . A dedução dessa relação pode ser encontrada também na referência<sup>34</sup>, necessitando de abordagem mais avançada do que a introdução proposta por esta dissertação.

Medidas em diferentes comprimentos de onda resultam em diferentes magnitudes do efeito, já que fótons com diferentes energias ( $E = hc/\lambda$ ) interagirão com diferentes níveis virtuais e a distorção da nuvem eletrônica não será a mesma. Outra maneira de entender essa diferença é pela seção de choque, que será maior conforme uma maior polarizabilidade ocorre e assim o índice de refração do meio é alterado.

Já foram reportados na literatura materiais orgânicos com grandes susceptibilidades não ressonantes de terceira ordem, da ordem até de  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ,<sup>35</sup> como consequência da resposta de elétrons- $\pi$  delocalizados. Essa grande resposta se deve a distribuição eletrônica altamente deformável quando o campo eletromagnético é aplicado, já que os elétrons- $\pi$  se situam em plano diferente da molécula.

Com isso, cresceu nas últimas décadas o interesse da engenharia molecular em sintetizar novos compostos orgânicos conjugados, isto é, que apresentam alternância entre ligações simples, duplas ou triplas por uma grande extensão molecular, induzindo altas polarizabilidades e conseqüentemente o engrandecimento dos efeitos não lineares<sup>36</sup>.

Materiais como azocompostos também foram extensamente pesquisados neste período de tempo<sup>37</sup>, pois são capazes de apresentar altas não linearidades devido ao deslocamento de elétrons no grupo aromático benzeno.

### 2.3.2 Efeitos orientacionais moleculares

O segundo mecanismo é a orientação molecular, contendo as não linearidades originadas da tendência de alinhamento de moléculas em relação ao campo elétrico aplicado. Dessa maneira, a onda óptica representada por esse campo experiência um valor modificado do índice de refração, já que a polarizabilidade média por molécula muda devido ao alinhamento.

Diferentemente dos efeitos eletrônicos, os orientacionais estão relacionados ao movimento do núcleo, sendo temporalmente não instantâneos justamente por ocorrerem em

um pequeno intervalo de tempo (no qual as moléculas se alinham) depois do campo interagir com a matéria.

Como exemplo, líquidos que são compostos de moléculas anisotrópicas (isto é, que possuem tensor de polarizabilidade anisotrópico), tipicamente possuem altos valores de  $n_2$  devido ao surgimento de não linearidades moleculares. Materiais como vidros não costumam apresentar esses efeitos, por geralmente possuírem estrutura isotrópica.

O material estudado nesta dissertação, o solvente dissulfeto de carbono ( $\text{CS}_2$ ), é um líquido com polarizabilidade ( $\alpha$ ) anisotrópica e portanto apresenta mecanismos nucleares dominantes em suas não linearidades. Ele possui geometria representada pela figura 2.5, na qual há uma polarizabilidade  $\alpha_3$  (experenciada por um campo óptico paralelo ao eixo de simetria) maior que  $\alpha_1$  (campo perpendicular ao eixo de simetria), e não apresenta formação de momento de dipolo permanente.

Quando o intenso campo eletromagnético do feixe laser interage com as moléculas do solvente são induzidos dipolos elétricos que aplicam torque ( $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$ ) e assim o eixo molecular tende a se alinhar com o campo incidente.

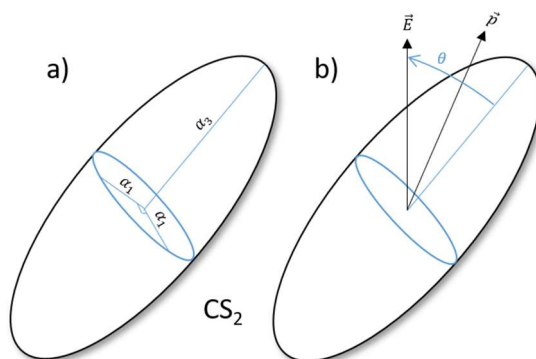


Figura 2.5 – (a) Geometria da molécula de  $\text{CS}_2$ , (b) Representação de uma possível configuração entre campo elétrico ( $E$ ) e momento de dipolo ( $p$ ) que origina torque.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para o  $\text{CS}_2$ , podem ser elencados três efeitos orientacionais principais: difusão, libração e colisão<sup>13</sup>. A difusão, resumidamente, trata do fenômeno de, após o intervalo de tempo no qual um pulso ultracurto é aplicado, as moléculas continuarem a se orientar em direção ao campo e depois serem termalizadas, relaxando dependendo da viscosidade do líquido.

Já a libração, decorre do fato de, em líquidos, a interação com moléculas vizinhas ser de extrema importância para descrever o movimento molecular. Ela é o movimento oscilatório resultante da molécula se alinhar ao campo enquanto é impedida pelos arredores, formando



assim uma oscilação coerente de várias moléculas e influenciando o índice de refração devido à perda de coerência entre vários osciladores.

Por último, a colisão é descrita pelas variações na polarizabilidade molecular causadas pelas colisões intermoleculares induzidas. Uma causa é a interação entre dipolo e dipolo induzido, que faz com que cada molécula experiencie, além do campo aplicado, o campo elétrico reirradiado do dipolo induzido em moléculas vizinhas, distorcendo assim a polarizabilidade e conseqüentemente o índice de refração.

Para modelar a mudança do índice de refração ( $\Delta n$ ) causada pelos efeitos orientacionais pode-se descrever o efeito Kerr por dois termos: um referente aos elétrons ligados e o outro ao movimento do núcleo. A equação resultante deste fenômeno<sup>13-14</sup> é dada por

$$\Delta n(t) = n_2^{ele} I(t) + \int_{-\infty}^{\infty} R(t-t') I(t') dt', \quad (2.44)$$

na qual o parâmetro  $R$  é a componente não instantânea da resposta de terceira ordem e  $n_2^{ele}$  é o índice de refração não linear originado de elétrons ligados. O primeiro termo prevê uma resposta instantânea, dada por esses elétrons, e o segundo termo trata de uma resposta nuclear não instantânea. Vale destacar que esse modelo considera comprimentos de onda distantes da banda de absorção linear do material, evitando assim transições eletrônicas reais e efeitos térmicos.

A resposta  $R(t)$  carrega as contribuições dos diferentes mecanismos orientacionais presentes em um sistema material. Uma abordagem é tratar estes efeitos como linearmente independentes<sup>38-39</sup> e, dessa maneira, descrever a componente nuclear como a soma das respostas

$$R(t) = \sum_m n_2^m r_m(t), \quad (2.45)$$

na qual  $n_2^m$  é a magnitude do  $m$ -ésimo mecanismo e a função de resposta temporal,  $r_m(t)$ , pode ser normalizada a partir de

$$\int_{-\infty}^{\infty} r_m(t) dt = 1. \quad (2.46)$$

Esse modelo descreve bem a interação não linear refrativa e pode ser empregado em técnicas de medida resolvidas temporalmente. No caso de uma análise em relação a polarização, vale comentar que, para o  $\text{CS}_2$ , mecanismos eletrônicos e nucleares induzidos por colisão seguem simetria isotrópica. Por outro lado, os efeitos nucleares de difusão e libração são classificados com simetria reorientacional, já que a anisotropia gerada no líquido atua de forma a aumentar a polarizabilidade média (e conseqüentemente o índice de refração) na direção do alinhamento das moléculas em relação ao campo e a diminuir nas direções perpendiculares.

Essas diferentes simetrias podem ser exploradas para, a partir do uso de polarizações apropriadas em uma técnica de medidas, discriminar os mecanismos. Porém, para esta dissertação utilizam-se técnicas que trabalham apenas com a determinação do índice de refração não linear causado pelo conjunto das não linearidades orientacionais,  $n_2^{ori}$ , sendo caracterizado por  $B/A = 6$ , ou seja,  $\chi_{1221}^{(3)} = 6\chi_{1122}^{(3)}$ .

### 2.3.3 Efeitos térmicos

Por fim, os efeitos térmicos ópticos não lineares são originados da absorção de parte da potência laser incidente ao passar por um material, descrevendo assim transições eletrônicas reais. Conseqüentemente, a temperatura da região iluminada do material aumenta, implicando na variação do índice de refração, que pode tanto aumentar quanto diminuir, dependendo de detalhes da estrutura interna do meio.

A escala temporal de mudanças de temperatura no material pode ser muito grande, da ordem até de segundos, conseqüentemente o efeito térmico pode induzir fortes fenômenos ópticos não lineares dependentes do tempo. Matematicamente, eles podem ser descritos por

$$n(t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right) T_1(t), \quad (2.47)$$

na qual  $(dn/dT)$  é a dependência do índice de refração com a temperatura de um dado sistema material e  $T_1$  é a mudança na temperatura induzida pelo laser. Essa mudança na temperatura pode ser determinada pela equação de transporte de calor

$$(\rho_0 C) \frac{\partial T_1(t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T_1(t) = \alpha I(r, t), \quad (2.48)$$

na qual  $(\rho_0 C)$  é a capacidade térmica por unidade de volume,  $\kappa$  é a condutividade térmica  $\alpha$  o coeficiente de absorção do meio.

Uma estimativa para a resposta temporal do efeito térmico,  $\tau$ , pode ser feita ao considerar um feixe laser circular de raio  $R$  e intensidade  $I_0$  incidindo em um material óptico de espessura  $L$  e coeficiente de absorção  $\alpha$ . Se  $\tau$  é definido como o tempo de a distribuição de temperatura atingir o estado estacionário após o campo laser ser subitamente ligado e desligado, pode-se aproximar  $\partial T_1 / \partial t \approx T_1 / \tau$  e  $\nabla^2 T_1 \approx T_1 / R^2$  e assim:

$$\tau \approx \frac{(\rho_0 C) R^2}{\kappa}. \quad (2.49)$$

Adotando valores típicos<sup>34</sup> de  $(\rho_0 C) = 10^6 \text{ J}/(\text{m}^3 \text{K})$ ,  $\kappa = 1 \text{ W}/(\text{m K})$  e  $R = 10 \text{ }\mu\text{m}$ , considerando um feixe colimado bastante estreito, encontra-se o valor de  $\tau \approx 100 \text{ }\mu\text{s}$ , sendo muito maior que a duração temporal da maioria dos sistemas laser pulsados. Logo, a princípio não se espera observar efeitos térmicos para feixes laser de femtossegundos.

Comparando o efeito térmico esperado quando se utiliza lasers contínuos (*CW*) ou pulsados, deve-se pontuar que para o primeiro caso a quantidade relevante é a potência (ou alternativamente a intensidade), enquanto que para o segundo é a energia do pulso (ou a fluência). No primeiro caso, a equação (2.48) é reduzida a

$$-\kappa \nabla^2 T_1(t) = \alpha I(r, t), \quad (2.50)$$

considerando que em estados estacionários a derivada temporal em  $T_1$  será nula. Para estimar a ordem de magnitude de  $\Delta n$  é suficiente considerar  $I^{(max)}$ , a intensidade no centro do feixe laser circular, e  $T_1^{(max)}$ , a mudança máxima na temperatura. Assim, pela aproximação  $\nabla^2 T_1 \approx -T_1^{(max)} / R^2$  espera-se que

$$T_1^{(max)} = \frac{\alpha I^{(max)} R^2}{\kappa}. \quad (2.51)$$

Esse resultado é inserido na equação (2.47), levando a máxima mudança no índice de refração

$$\Delta n = \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha I^{(max)} R^2}{\kappa}, \quad (2.52a)$$

que pode ser expresso como  $\Delta n = n_2^{ter} I^{(max)}$ , sendo  $n_2^{ter}$  o coeficiente de refração não linear efetivo dado pela contribuição térmica. É encontrada uma quantidade que não é intrínseca do material, por ser dependente da geometria (pelo fator  $R^2$ ), e que é dada por

$$n_2^{ter} = \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha R^2}{\kappa}. \quad (2.52b)$$

Os valores típicos  $(dn/dT) = 10^{-5} K^{-1}$ ,  $\kappa = 1 W/(m K)$ ,  $R = 10 \mu m$  e  $\alpha = 0,01 cm^{-1}$  resultam em  $n_2^{ter} = 10^{-15} m^2/W$ . Ou seja, mesmo para um feixe circular extremamente estreito e um coeficiente de absorção muito baixo, a ordem de grandeza da não linearidade térmica efetiva é ainda muito maior que, por exemplo, o índice de refração não linear da sílica fundida  $n_2 \sim 3 \times 10^{-20} m^2/W$ . Logo, no caso de laser CW geralmente o efeito térmico é o mecanismo óptico não linear dominante.

Já para maior parte dos lasers pulsados, não é possível descrever a mudança em  $n$  em termos de uma quantidade como  $n_2^{ter}$ , já que ela é proporcional à energia do pulso, em vez da potência instantânea (ou da intensidade do pulso). Considera-se que  $\Delta n(t)$  aumenta (ou diminui) monotonamente durante a extensão temporal do pulso e será considerável nas condições em que for da mesma ordem ou maior que os efeitos eletrônicos, ou seja

$$\Delta n^{ter} = \left( \frac{d}{dT} n \right) T_1^{(max)} \geq \Delta n^{ele} = n_2^{ele} I. \quad (2.53)$$

Para determinação de  $T_1^{(max)}$  é necessária a equação (2.48), que será reduzida a

$$(\rho_0 C) \frac{\partial T_1(t)}{\partial t} = \alpha I(r, t), \quad (2.54)$$

considerando que a duração temporal do pulso laser ( $t_p$ ) será muito menor que a resposta temporal  $\tau$ , isto é, o termo  $\nabla^2 T_1$  torna-se desprezível considerando que apenas uma fração negligível da energia absorvida pode ser difundida fora da região de interação em um tempo  $\tau \gg t_p$ . Logo, se  $\partial T_1 / \partial t \approx T_1^{(max)} / t_p$ , é encontrado:

$$T_1^{max} \approx \frac{\alpha I^{max} t_p}{\rho_0 C}. \quad (2.55)$$

Pela combinação entre as equações (2.53), (2.54) e (2.55) espera-se que a contribuição térmica em  $\Delta n$  será maior que a eletrônica se a duração do pulso satisfizer a inequação

$$t_p \geq \frac{n_2^{ele} (\rho_0 C)}{\left(\frac{dn}{dT}\right) \alpha}, \quad (2.56)$$

na qual os valores  $n_2^{ele}(silica) = 3 \times 10^{-20} m^2/W$ ,  $(\rho_0 C) = 1 \times 10^6 \frac{J}{m^3 K}$ ,  $\frac{dn}{dT} = 1 \times 10^{-5} K^{-1}$  e  $\alpha = 1 cm^{-1}$  resultam em  $t_p \geq 30 ps$ .<sup>34</sup> Conclui-se que a contribuição de efeitos térmicos em uma resposta óptica não linear não é esperada apenas quando utiliza-se pulsos laser muito curtos ( $t_p \leq 30 ps$ ).

Porém, mesmo no caso de pulsos ultracurtos há a possibilidade da manifestação de efeitos térmicos quando se é utilizada alta taxa de repetição para os pulsos. Uma taxa de 1 MHz, por exemplo, significa que a cada 1  $\mu s$  haverá a incidência de um pulso de femtossegundos no material, sendo tempo suficiente para formação e relaxação do efeito térmico.

Esse efeito cumulativo faz com que haja transições reais no material (seja por um, dois ou mais fótons), implicando em uma expansão térmica, alterando a polarizabilidade e consequentemente o índice de refração, seguida da relaxação à condição inicial. Esse fenômeno é caracterizado por  $B = 0$ .

## 2.4 Autofocalização

Dado que o princípio fundamental de funcionamento da técnica de VZ é a autofocalização de um feixe com perfil transversal de intensidade, comenta-se sobre este efeito em mais detalhes. No caso de VZ, trabalha-se com feixes gaussianos e assim é

necessário considerar um perfil de intensidade tanto espacial quanto temporal, já que as propriedades ópticas não lineares do meio serão alteradas conforme a intensidade varia. Pode-se considerar uma intensidade de perfil radial do tipo  $I = I(r)$ , a qual tem sua dependência espacial evidenciada na figura (2.6a).

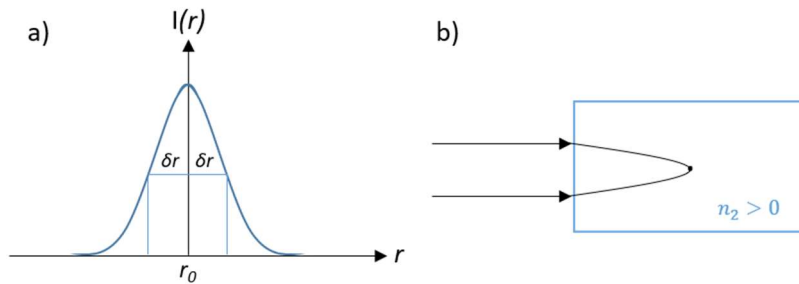


Figura 2.6 – (a) Perfil espacial de intensidade gaussiana para o feixe, (b) Efeito de autofocalização gerado em um meio com  $n_2$  positivo

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a intensidade não é mais constante, a equação (2.2) deve ser reescrita levando em conta o perfil gaussiano do feixe, assim tem-se

$$n(I, r) = n_0 + n_2 I(r), \quad (2.57)$$

na qual a intensidade varia radialmente a partir de  $I(r) = I_0 \exp(-r^2/2w_0^2)$ , sendo  $w_0$  a cintura do feixe gaussiano. Isso faz com que a interação luz-matéria seja diferente nas regiões de “borda” e de pico do feixe. Isto é, nas regiões  $r > r_0 + \delta r$  e  $r < r_0 - \delta r$  não haverá intensidade suficiente para geração de efeito Kerr e assim mantém-se a óptica linear com  $n = n_0$ .

Porém, na região limitada por  $r_0 + \delta r \geq r \geq r_0 - \delta r$  a intensidade aumenta em módulo o segundo termo da equação (2.53) e é formado um perfil de índice de refração. Caso  $n_2$  seja positivo, esse efeito atuará como uma lente convergente auto-induzida no material, como observado pela figura (2.6b). Em contraste, se  $n_2 < 0$  há a formação de uma lente divergente no meio.

A explicação para esse fenômeno pode ser entendida pela figura 2.7. Nela é ilustrada a propagação de um feixe laser pulsado de perfil gaussiano pelo eixo arbitrário  $z$  e considerado que a frente de onda do feixe pode ser aproximada por uma onda plana. Ao propagar por um meio não linear com espessura  $L$ , a região central do pulso é afetada por um índice de refração

maior (menor) caso  $n_2$  seja positivo (negativo) e assim a luz tende a se focalizar (desfocalizar), formando uma lente positiva (negativa).

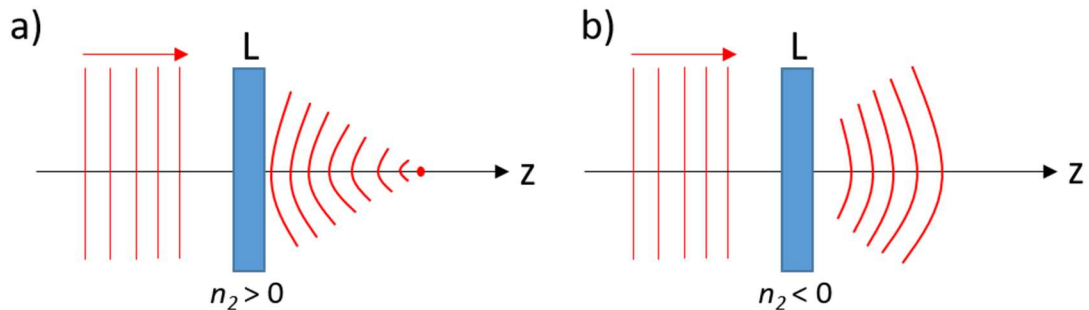


Figura 2.7 – Representação do efeito de autofocalização em meios não lineares de espessura  $L$  com (a)  $n_2$  positivo e (b)  $n_2$  negativo para o caso de incidência de feixe laser com perfil gaussiano.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A medida do deslocamento de fase causado por este efeito é um recurso importante para caracterização de  $n_2$  de materiais, sendo, como comentado, o princípio por trás das medidas de VZ. Quando a autofocalização é decorrente principalmente de mecanismos eletrônicos e/ou orientacionais se atribui sua causa ao Efeito Kerr, mas quando os efeitos térmicos são dominantes há um fenômeno análogo a autofocalização que é a chamada Lente Térmica (LT)<sup>40</sup>. Ela pode ser entendida também a partir da equação (2.57), porém a variação do índice de refração se deve a mudança de temperatura no meio, devido ao aumento da intensidade na região focal.





### 3 TÉCNICAS DE MEDIDA

Nesta seção discute-se sobre três diferentes técnicas de medidas propostas que são empregadas para discriminação de efeitos não lineares refrativos.

A primeira será Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP), que tem como principal característica ser similar à varredura-Z tradicional, mas com a adição de uma lâmina de quarto-de-onda para a realização de medidas com polarização linear e circular. Como será visto, considerando a natureza tensorial da refração não linear, a dependência com o tipo de não linearidade e o uso de laser com taxa de repetição alta, é possível, usando a VZRP, discriminar e quantificar as não linearidades de origem: eletrônica, orientacional e térmica.

A seguir, é descrita a técnica de Varredura-Z Heterodina Resolvida em Polarização (VZHRP), que é uma extensão da VZRP na qual se aplica a detecção heterodina para ajudar a discriminar a contribuição da não linearidade térmica. A detecção heterodina é capaz de medir apenas efeitos não lineares lentos na fase, ou seja, apenas o efeito térmico. Para que a técnica de VZHRP pudesse ser aplicada para o caso de pulsos ultracurtos, introduziu-se o uso de um *chopper* óptico convencional e o *lock-in* de fase dupla.

Por último, propõe-se o uso da medida da Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE) que tem como principal característica ser “cega” para efeitos térmicos, isto é, detectar apenas os efeitos eletrônico e orientacional de uma amostra. Ou seja, trata-se de uma medida complementar muito interessante que ajuda a dar suporte aos resultados obtidos pelas técnicas de VZRP ou VZHRP. Ademais, é importante salientar que a medida de RNLPE funciona bem na condição de amostra grossa e, por isso, pode ser usada para medir a não linearidade de meios líquidos sem a interferência das paredes da cubeta, considerando a caracterização de líquidos dentro de cubeta. Isto não é possível com as técnicas de VZRP e VZHRP, que trabalham na condição de amostra fina.

#### 3.1 Varredura-Z Resolvida em polarização (VZRP)

A técnica de Varredura-Z (VZ), proposta por Sheik-Bahae<sup>41</sup>, estabeleceu-se como uma das mais tradicionais técnicas de medidas na área de óptica não linear. Ela consiste, basicamente, na incidência de um único feixe laser pulsado em uma amostra enquanto ela é transladada no eixo-Z (paralelo ao feixe) ao redor da região focal determinada por uma lente colimadora. A luz emergente da amostra é capturada em um fotodetector e, a partir de um

amplificador sensível a fase (*lock-in*), por exemplo, é medida a transmitância em função do deslocamento da amostra.

Existem duas diferentes configurações da técnica: VZ absorptiva (fenda aberta) e VZ refrativa (fenda fechada). No primeiro caso, pretende-se medir principalmente a absorção não linear presente em um sistema material, então a luz emergente da amostra é colimada por uma outra lente e totalmente capturada pelo fotodetector. Já no segundo caso, o de interesse para este trabalho, a lente é substituída por uma fenda e assim pode-se medir principalmente a refração não linear.

Em uma medida de VZ refrativa, quando a amostra está entre a lente convergente e o plano focal (valores negativos de  $z$ ) a intensidade incidida nela é baixa e são obtidos valores de transmitância aproximadamente constantes, gerados pela absorção linear, que serão normalizados como 100% ( $T = 1$ ). Conforme ela se aproxima da região focal, a irradiância aumenta e gera a autofocalização, que, se  $n_2 > 0$ , irá colimar o feixe, causando um estreitamento na luz que chega até a fenda e assim aumentar a transmitância medida ( $T > 1$ ). Logo em seguida, conforme a amostra se distancia da região focal, há uma autodesfocalização que aumenta a divergência do feixe e tende a alargar a luz na fenda, diminuindo a transmitância medida ( $T < 1$ ). Por fim, após a região focal e antes da fenda ( $z$  positivo), a intensidade na amostra volta a ser baixa e os valores de transmitância voltam a ser constantes ( $T = 1$ )

Este comportamento é ilustrado na figura 3.1, tanto para o caso de um meio com não linearidade refrativa positiva quanto para negativa, considerando que quando  $n_2$  é negativo a auto-desfocalização ocorre antes da autofocalização, invertendo a assinatura de VZ.

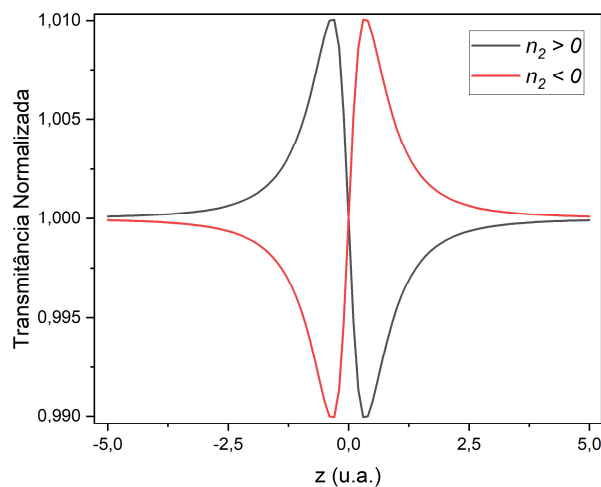


Figura 3.1 - Curvas teóricas da assinatura típica da Varredura-Z refrativa tradicional. Parâmetros utilizados:  $\langle \Delta\Phi_0 \rangle = 0,05$ ,  $z_0 = 0,4$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para simular estas curvas é usada a equação (3.1), na qual é considerada a condição de campo distante, para feixe gaussiano, e uma aproximação para primeiras ordens da transmitância. Dessa maneira, a transmitância em função da posição ( $z$ ) é

$$T(x) = 1 - \frac{4 \langle \Delta\Phi_0 \rangle x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}. \quad (3.1)$$

Aqui,  $x = \frac{z}{z_0}$ ,  $z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}$  é o comprimento de Rayleigh,  $\langle \Delta\Phi_0 \rangle = k \langle \Delta n(t) \rangle L$  é a média temporal de um fator de deslocamento de fase dado pelo produto entre o vetor de onda  $k$ , a espessura da amostra  $L$  e a média temporal da mudança no índice de refração  $\langle \Delta n(t) \rangle$  causada pelas não linearidades. Este último fator depende da resposta temporal do efeito não linear, que será considerada ultrarrápida, e do pulso laser, que é tomado como Gaussiano, de maneira que se pode escrever

$$\langle \Delta\Phi_0 \rangle = k \langle \Delta n(t) \rangle L = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 \frac{I_0}{\sqrt{2}} L. \quad (3.2)$$

Na equação (3.2),  $I_0$  é a intensidade de pico no ponto focal e  $n_2$  é o índice de refração não linear. Esta formulação, dada pela equação (3.1), considera apenas a presença dos efeitos não lineares ultrarrápidos: eletrônico puro não ressonante (instantâneo) e orientacional molecular (não instantâneo).

A diferença entre o máximo (pico) e o mínimo (vale) da transmitância é expressa por  $\Delta T_{pv}$ , o parâmetro de interesse de medidas de VZ. Ele está relacionado com  $\langle \Delta\Phi_0 \rangle$  através de

$$\Delta T_{pv} = 0,406 |\langle \Delta\Phi_0(t) \rangle|, \quad (3.3)$$

na qual 0,406 é um fator numérico determinado pela geometria da curva. Vale destacar que todo o desenvolvimento das equações (3.1) até (3.3) se encontra em detalhes na proposta original da técnica<sup>41</sup>.

A equação (3.3) revela a grande vantagem de realizar medidas de VZ: a determinação de  $\Delta T_{pv}$  garante diretamente a obtenção do valor de  $n_2$  do meio. Isto é, como

$$\Delta T_{pv} = 0,406 kn_2 \frac{I_0}{\sqrt{2}} L, \quad (3.4)$$

basta a determinação do valor de  $\Delta T_{pv} = T_p - T_v$  para caracterizar a magnitude da não linearidade refrativa do material. Porém, este índice de refração não linear calculado contém contribuições da parte eletrônica ( $n_2^{ele}$ ) e da parte orientacional ( $n_2^{ori}$ ) e a técnica de VZ tradicional não apresenta soluções para realizar esta discriminação.

Logo, com o intuito de discriminar o sinal efetivo gerado pelas não linearidades refrativas, adapta-se a técnica de VZ refrativa a partir da adição de uma lâmina de quarto de onda ( $\lambda/4$ ), antes da lente colimadora, para controle da polarização. Dessa maneira, tem-se a Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP), que se utiliza das diferentes respostas do material em relação à luz linearmente ou circularmente polarizada para diferenciar as contribuições presentes no índice de refração não linear.

O princípio da VZRP é baseado na equação (3.4), na qual, se  $\Delta n = n_2 I_0$ , tem-se a relação

$$\frac{\Delta T_{pv}^{lin}}{\Delta T_{pv}^{circ}} = \frac{\Delta n_{lin}}{\Delta n_{circ}}, \quad (3.5)$$

que juntamente com a equação (2.37) pode determinar a origem do mecanismo responsável pela não linearidade refrativa. A VZRP originalmente proposta<sup>21</sup> parte da ideia de tratar uma mistura de efeitos como a soma da contribuição de cada um deles, podendo assim discriminar simultaneamente dois deles. Primeiramente, em uma mistura de efeitos eletrônico e orientacional:

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin} = \Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori} \\ \Delta T_{pv}^{circ} = \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta T_{pv}^{ele} = -\frac{3}{5} \Delta T_{pv}^{lin} + \frac{12}{5} \Delta T_{pv}^{circ} \\ \Delta T_{pv}^{ori} = \frac{8}{5} \Delta T_{pv}^{lin} - \frac{12}{5} \Delta T_{pv}^{circ} \end{cases}. \quad (3.6)$$

Neste primeiro caso pode-se variar a duração do pulso, já que a parte orientacional deve aumentar conforme o pulso alonga, pois os mecanismos nucleares serão mais estimulados, e a parte eletrônica ser invariável. O segundo caso é uma mistura de efeitos eletrônico e térmico:

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin} = \Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ter} \\ \Delta T_{pv}^{circ} = \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \Delta T_{pv}^{ter} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta T_{pv}^{ele} = 3 \Delta T_{pv}^{lin} - 3 \Delta T_{pv}^{circ} \\ \Delta T_{pv}^{ter} = -2 \Delta T_{pv}^{lin} + 3 \Delta T_{pv}^{circ} \end{cases} \quad (3.7)$$

Aqui a realização de medidas em diferentes comprimentos de onda fornece diferentes valores do efeito eletrônico e também do térmico, já que estão associados a presença ou não de absorção. O último caso é uma mistura de efeitos orientacionais e térmicos:

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin} = \Delta T_{pv}^{ori} + \Delta T_{pv}^{ter} \\ \Delta T_{pv}^{circ} = \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} + \Delta T_{pv}^{ter} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta T_{pv}^{ori} = \frac{4}{3} \Delta T_{pv}^{lin} - \frac{4}{3} \Delta T_{pv}^{circ} \\ \Delta T_{pv}^{ter} = -\frac{1}{3} \Delta T_{pv}^{lin} + \frac{4}{3} \Delta T_{pv}^{circ} \end{cases} \quad (3.8)$$

Esse é o caso mais complicado de ser discriminado, já que exigiria a utilização de um pulso temporalmente longo, por exemplo centenas de picossegundos ou nanossegundos, em região espectral com absorção presente.

Observa-se a ausência de um método que discrimine simultaneamente as três contribuições, motivando o desenvolvimento de uma nova VZRP a partir de uma adaptação: a adição da mudança da taxa de repetição do laser. O ajuste deste novo parâmetro permite regular a contribuição lenta (térmica) enquanto as rápidas se mantêm constante, já que, em princípio, conforme a taxa de repetição aumenta (diminui), os efeitos térmicos cumulativos aumentam (diminuem).

Assim, sem variar o comprimento de onda e/ou a duração do pulso, a simples variação da taxa de repetição, juntamente com o ajuste da polarização em linear e circular, é suficiente para discriminar simultaneamente os três mecanismos. Como comentado anteriormente, isso só é possível devido a novos sistemas laser disponíveis comercialmente com taxa de repetição controlável enquanto a energia por pulso é mantida fixa.

A nova metodologia parte da relação

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin} = \Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori} + \Delta T_{pv}^{ter} |_{lin} \\ \Delta T_{pv}^{circ} = \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} + \Delta T_{pv}^{ter} |_{circ} \end{cases} \quad (3.9)$$

na qual são utilizadas as relações da equação (2.37), porém diferenciando a contribuição térmica para o sinal de VZ em  $\Delta T_{pv}^{ter} |_{lin}$  e  $\Delta T_{pv}^{ter} |_{circ}$ . Isso se deve a possibilidade de o efeito térmico ter origem na absorção não linear, já que caso haja aquecimento por um fóton

(absorção linear), espera-se  $A/B = 0$ , implicando em  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}$ , mas um aquecimento por dois fótons (A2F) resulta em  $A/B = 1$ , levando a  $\frac{\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin}}{\Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}} = 1,5$ .

Além disso, tanto para o caso linear quanto para o caso circular,  $\Delta T_{pv}^{ter}$  pode ser negativo, observado principalmente em líquidos. Neste caso, quando o efeito térmico é maior que a contribuição eletrônico-orientacional, a assinatura de VZ torna-se negativa ( $\Delta T_{pv}^{lin}, \Delta T_{pv}^{circ} < 0$ ), ou seja, o pico ocorre antes do vale. Ademais, a curva da varredura-Z para o efeito térmico é ligeiramente diferente do efeito Kerr tradicional, Eq. (3.1). Para o caso em que o efeito térmico está no estado estacionário<sup>42</sup>:

$$T(x) = \frac{\theta}{2} \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{2x}{3 + x^2} \right), \quad (3.10)$$

na qual  $x = \frac{z}{z_0}$  e  $\theta$  é parâmetro não linear térmico que será explicitado mais à frente.

Pela comparação entre uma assinatura VZ com efeito eletrônico-orientacional dominante e uma com assinatura térmica dominante percebe-se que o pico de uma não coincide com o vale da outra e vice-versa (vide Figura 3.2).

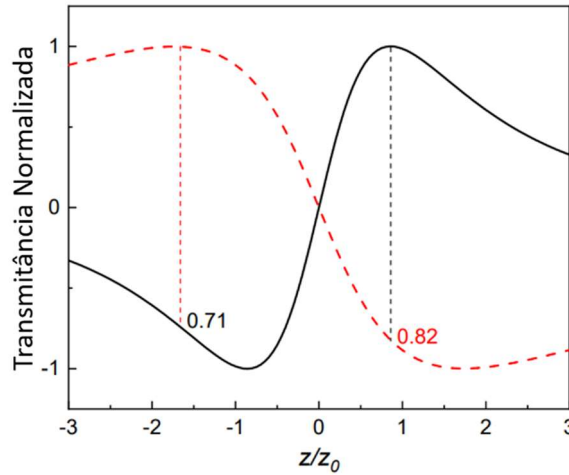


Figura 3.2 - Fator de correção quando se trabalha com mistura de efeitos não lineares rápidos (linha contínua preta) e lentos (linha vermelha tracejada). Seguindo o sinal positivo de VZ (eletrônico/orientacional) o valor é de 0,82 e seguindo o sinal negativo (térmico) é de 0,71.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Conclui-se pela discrepância de picos e vales que  $\Delta T_{pv}^{ter}$  não pode ser diretamente comparado com  $\Delta T_{pv}^{ele}$  e  $\Delta T_{pv}^{ori}$ , pois há um alargamento em  $\Delta z_{pv}$  que engrandece o valor de  $\Delta T_{pv}^{ter}$  (ou analogamente diminui  $\Delta T_{pv}^{ele}$  e  $\Delta T_{pv}^{ori}$ ). Numericamente, constatou-se que o fator de

correção é de 0,82 para quando os efeitos eletrônicos e orientacionais dominam e de 0,71 quando o efeito térmico domina. O sistema de equações (3.9) deve então ser reformulado, resultando em

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(f) = \Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori} + 0,82 \Delta T_{pv}^{ter}|_{lin}(f) \\ \Delta T_{pv}^{circ}(f) = \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} + 0,82 \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}(f) \end{cases} \quad (3.11a)$$

para o caso de efeitos rápidos dominantes e

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(f) = 0,71 (\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}) + \Delta T_{pv}^{ter}|_{lin}(f) \\ \Delta T_{pv}^{circ}(f) = 0,71 \left( \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \right) + \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}(f) \end{cases} \quad (3.11b)$$

para efeito térmico dominante. Além disso, é evidenciada a dependência direta de  $\Delta T_{pv}^{lin}$  e  $\Delta T_{pv}^{circ}$  com a taxa de repetição do laser ( $f$ ), de maneira a influenciar apenas a parte térmica, já que não é variada a duração do pulso nem o comprimento de onda.

Pelos sistemas de equações (3.11a) e (3.11b) nota-se a descrição de funções do tipo linear  $y(x) = a + bx$ , sendo  $a$  o coeficiente linear e  $b$  o coeficiente angular. Isto é, para o caso eletrônico-orientacional, são esperadas retas do tipo:

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(f) = a + bf \\ \Delta T_{pv}^{circ}(f) = a' + b'f \end{cases} \quad (3.12a)$$

sendo  $a = \Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}$ ,  $a' = \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4}$ ,  $b = 0,82 \Delta T_{pv}^{ter}|_{lin}$  e  $b' = 0,82 \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}$ .

Analogamente, para VZ térmica

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(f) = c + df \\ \Delta T_{pv}^{circ}(f) = c' + d'f \end{cases} \quad (3.12b)$$

na qual  $c = 0,71 (\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori})$ ,  $c' = 0,71 \left( \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \right)$ ,  $d = \Delta T_{pv}^{ter}$  e  $d' = \Delta T_{pv}^{te}$ .

Estes dois sistemas de equação são capazes de discriminar simultaneamente os três principais efeitos não lineares refrativos, de maneira relativamente simples (feixe único) e rápida (varredura única).<sup>22</sup>

Ao se trabalhar com a mistura dos três efeitos, utiliza-se de um modelo<sup>43</sup> mais completo da equação (3.1), na qual há a soma de dois sinais: da curva VZ tradicional, efeito Kerr (efeitos eletrônico e orientacional), e de um modelo simplificado de lente térmica na condição estacionária (efeito térmico)<sup>42</sup>, resultando em

$$T(x) = 1 + \frac{4x\langle\Delta\Phi_0\rangle}{(1+x^2)(9+x^2)} + \frac{\theta}{2} \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{2x}{3+x^2}\right), \quad (3.13)$$

na qual  $x = \frac{z}{z_0}$ .

A teoria por trás da lente térmica é bastante complicada, devido a dependência de diversos parâmetros como: resposta dinâmica, coeficiente de absorção óptica, difusividade térmica, potência de excitação, calor específico, etc. Por simplicidade, o regime estacionário é tomado e assim considera-se que o efeito térmico está saturado e é constante. O parâmetro de deslocamento de fase térmica será  $\theta$  e ele é dado por

$$\theta = \frac{P_{cw} \alpha L_{eff} \frac{dn}{dT}}{K \lambda}. \quad (3.14)$$

Nele, a derivada  $\frac{dn}{dT}$  é o coeficiente termo-óptico,  $P_{cw}$  é a potência do feixe na condição de laser onda contínua (ou seja, uma potência média),  $K = Dc_p\rho$  é a condutividade térmica (sendo  $D$  a difusividade,  $\rho$  a densidade e  $c_p$  o calor específico),  $L_{eff}$  é a espessura efetiva da amostra ( $L_{eff} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$ ) e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção. Vale destacar que para líquidos geralmente tem-se  $\theta < 0$ .

Considerando o efeito estacionário, pode-se relacionar o modelo de lente térmica descrito com a assinatura VZ térmica ( $\Delta T_{pv}^{ter}$ ), a partir de

$$\Delta T_{pv}^{ter} = 0,524|\theta|, \quad (3.15)$$

na qual 0,524 é um fator análogo a 0,406. A relação entre  $\Delta\Phi_0$  e  $\theta$  é expressa por



$$\Delta\Phi_0 = \theta \left( \frac{t}{2t_c} \right), \quad (3.16)$$

sendo  $t_c$  o tempo de resposta característico da lente térmica. Como o efeito térmico é muito lento, espera-se que  $t_c \gg t$  em um meio com apenas não linearidades rápidas, assim a escolha entre  $\Delta\Phi_0$  ou  $\theta$  é feita de acordo com a não linearidade dominante.

Algumas curvas teóricas podem ser construídas pela equação (3.12) considerando três situações distintas:  $\langle\Delta\Phi_0\rangle \gg |\theta|$ ,  $\langle\Delta\Phi_0\rangle \ll |\theta|$  e  $\langle\Delta\Phi_0\rangle \sim |\theta|$ . A figura 3.3 ilustra estas três possibilidades. Observa-se que os dois primeiros casos ocorrem como discutido anteriormente, sendo um dominado pela contribuição eletrônica e orientacional e o outro pela térmica. Porém, há a previsão de um terceiro caso, no qual as contribuições coexistem e ocorrem simultaneamente dois picos e dois vales. Em um mesmo material, conforme a taxa de repetição do laser varia, pode-se observar a formação das três diferentes assinaturas.

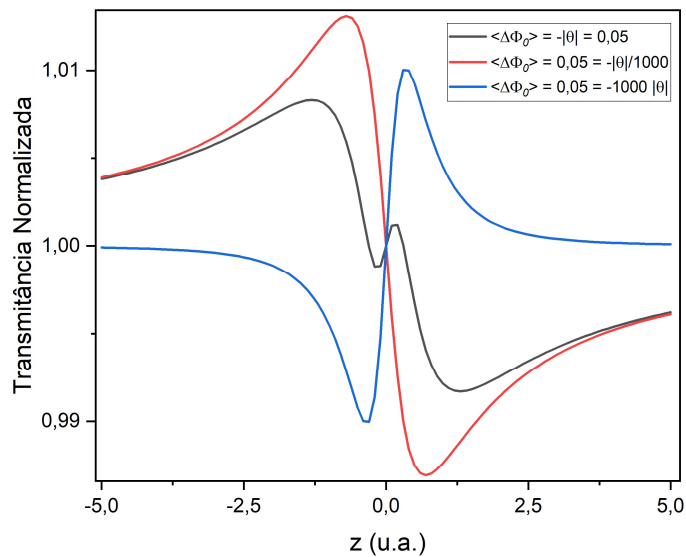


Figura 3.3 - Mudança prevista pelo modelo na assinatura típica de VZ (Eq. (3.13)), conforme  $\langle\Delta\Phi_0\rangle$  e  $|\theta|$  são variados. Parâmetro utilizado:  $z_0 = 0,4$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando apenas o caso em que  $\langle\Delta\Phi_0\rangle \sim |\theta|$ , estabelece-se a necessidade de determinar dois diferentes  $\Delta T_{pv}$ 's (tanto para o caso linear quanto para o circular): um negativo, tomando o pico e o vale da assinatura da VZ térmica, e um positivo, tomando o pico e o vale da assinatura da VZ eletrônica-orientacional.

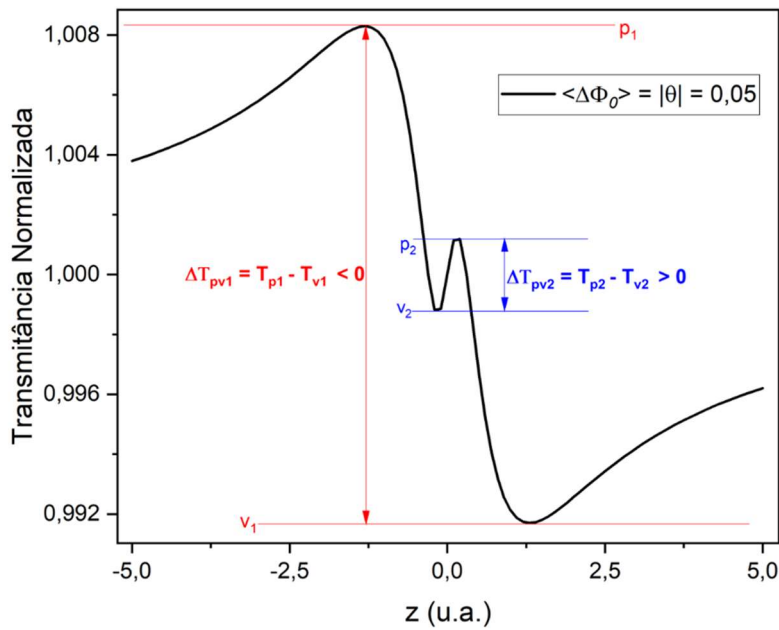


Figura 3.4 – Determinação dos dois  $\Delta T_{pv}$  gerados pelo caso em que  $\langle \Delta\Phi_0 \rangle \sim |\theta|$ . Parâmetro utilizado:  $z_0 = 0,4$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Dessa maneira, a equação (3.13) pode sozinha realizar o *fitting* dos resultados experimentais a partir do ajuste dos parâmetros  $\Delta\Phi_0$  e  $\theta$ , proporcionando um modelo teórico que determina  $\Delta T_{pv}^{ele}$  e  $\Delta T_{pv}^{ori}$ . Vale ressaltar que em uma mesma taxa de repetição, a assinatura linear deve ser maior que a circular e, conforme a taxa de repetição aumenta, aumenta o valor em módulo de  $\theta$ . Essa é uma alternativa para a rápida discriminação dos três efeitos, porém nesse trabalho utiliza-se o conjunto todo de medidas em função de  $f$  para discriminar os mecanismos a partir das equações (3.12a) e (3.12b).

Para realização destas medidas é utilizada a montagem experimental esquematizada pela Fig. 3.5. O sistema laser comercial operado é o Carbide, Light Conversion, de cristal de Yb:KGW com amplificação de pulsos *chirpados* ultracurtos, operando em segundo harmônico de 515 nanômetros, com largura temporal de aproximadamente 200 femtossegundos e taxa de repetição sintonizável em frações inteiras de 1 MHz, mantendo a energia do pulso fixa.

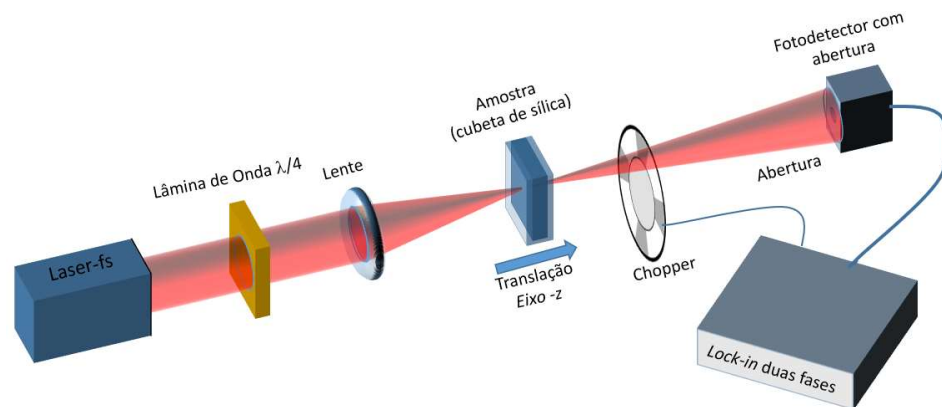


Figura 3.5 - Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de VZRP.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É exatamente a possibilidade de sintonizar a taxa de repetição dos pulsos em diferentes valores, com energia por pulso constante, que torna possível a realização da discriminação dos diferentes efeitos pelos sistemas de equação (3.12a) e (3.12b). Além disso, destaca-se novamente a presença: da lâmina de ( $\lambda/4$ ), a qual será responsável pela polarização linear ou circular do feixe, e da lente convergente, nesse caso de foco longo  $f = 20 \text{ cm}$ , transmitindo um feixe gaussiano de cintura  $w_0 \approx 19 \mu\text{m}$ . Ademais, o fotodetector empregado possui uma abertura própria que atua como a fenda necessária em qualquer VZ refrativa.

Dado que o laser trabalha com altas taxas de repetição (até 1 MHz) e que o modelo de *lock-in* utilizado (7225 Dual Phase DPS Lock-in Amplifier, signal Recovery), para detecção da luz transmitida numa abertura por um fotodetector, é limitado na frequência máxima de 120 kHz, foi utilizado um simples *chopper* óptico ajustado em 150 Hz, uma vez que esta frequência é adequada para leitura de qualquer frequência do laser de 1 kHz até 1 MHz. Ademais, é bom salientar que o *chopper* foi posicionado após a amostra de forma a satisfazer a condição de efeito térmico no regime estacionário. O sinal típico obtido pode ser visualizado em um osciloscópio, sendo uma onda quadrada para o caso de um detector lento em comparação à duração do pulso e à taxa de repetição do laser, porém rápido em relação à frequência de modulação do *chopper*.

A leitura da magnitude no *lock-in* permite medidas da transmitância normalizada com baixíssimo ruído em qualquer taxa de repetição do laser. Ressalta-se, porém, que apesar do *lock-in* ser de fase dupla, as medidas de deslocamento de fase (*phase shift*) são desprezíveis neste caso.

Foram utilizadas duas amostras para validação da metodologia: CS<sub>2</sub> puro e CS<sub>2</sub> contaminado. O solvente dissulfeto de carbono é um excelente material para este estudo,

considerando que possui altas não linearidades eletrônicas e orientacionais e assim baixas potências produzem sinal suficiente para eliminar o ruído. Além disso, para alta taxa de repetição possui considerável efeito térmico (por absorção não linear, como será discutido).

Para aprofundar o estudo, foi dissolvido Disperse Red 13 (DR13) – corante têxtil - em metanol, em baixíssima concentração ( $10^{-6} M$ ), e adicionado ao solvente  $CS_2$ , resultando na solução de  $CS_2$  contaminado. Dessa maneira, como o corante possui absorção linear (A1F) relativamente alta em 515 nm, são induzidas não linearidades térmicas na solução. Para altas frequências pode-se medir sinal de lente térmica dominante sob os efeitos rápidos.

Essas amostras foram transladadas dentro de cubetas de Sílica, de caminho óptico  $L = 2 mm$ , que juntamente com a lente de foco longo, obedecem a condição de amostra fina, em que  $L \ll z_0$ . Além disso, a Sílica possui suas propriedades ópticas muito bem estudadas e conhecidas na literatura<sup>44</sup>, sendo ideal para um material de calibração, e também possui  $n_2$  mais de uma ordem de grandeza menor do que o do  $CS_2$ , não influenciando assim no sinal obtido.

### 3.2 Varredura-Z Heterodina Resolvida em Polarização (VZHRP)

Originalmente a técnica de medidas de Varredura-Z Heterodina foi desenvolvida para detectar apenas efeitos não lineares refrativos lentos (principalmente térmico) em um material<sup>15-16</sup>. Para isso, a montagem experimental consistia em um laser  $CW$  (onda contínua), um *lock-in* de fase dupla e um modulador de intensidade senoidal posicionado antes da amostra não linear. A utilização de um laser  $CW$  garantia que efeitos rápidos, como eletrônico ou orientacional, não estariam presentes no sinal obtido na medida e o *lock-in* media na fase e na magnitude apenas o sinal referente ao processo não linear lento.

Devido a resposta não instantânea da não linearidade, a modulação senoidal da lente induzida pela refração não linear sofria um atraso ou um adiantamento, podendo ser detectados como um deslocamento de fase no *lock-in* de fase dupla. Esse sinal era máximo justamente quando a frequência de modulação casava com a frequência do efeito lento (inverso do tempo de resposta característico).

Essa detecção era possível graças ao princípio de funcionamento do *lock-in* de fase dupla, que para medidas de fase ( $\phi$ ) e magnitude (Mag) de uma função senoidal, baseia-se no cálculo de  $\phi = tg^{-1}(Y/X)$  e de  $Mag = \sqrt{X^2 + Y^2}$ , sendo os sinais  $X$  e  $Y$  denominados,

respectivamente, “em fase” e “em quadratura”. Vale comentar que muitos *lock-in* de fase dupla comerciais já fornecem diretamente os sinais de fase e magnitude.

Aqui, a proposta é de adaptar a técnica heterodina para sistemas laser pulsados de pulsos ultracurtos. Para isso, substitui-se o modulador de intensidade senoidal por um simples *chopper* óptico (*duty cycle* 50%), mantém-se o *lock-in* fase dupla e adiciona-se um novo parâmetro: a resolução da polarização a partir de uma lâmina de onda  $\lambda/4$ . São feitas, então, medidas variando a frequência do *chopper* tanto em polarização linear quanto circular, sendo denominadas “heterodinas” exatamente por serem feitas em função da frequência do modulador, diferente da frequência do laser. Neste caso, é necessário salientar que, diferentemente da técnica VZRP, o *chopper* deve ser colocado antes da amostra para que a detecção da fase heterodina funcione.

Da mesma forma que a VZRP, pela diferente contribuição da polarização linear e da circular pode-se discriminar o efeito Kerr efetivo em efeito eletrônico e orientacional. Ademais, o *lock-in* detecta na fase apenas a contribuição lenta da lente térmica e em magnitude detecta tanto a lenta quanto as rápidas.

A grande diferença dessa técnica com relação a simples VZRP é não necessitar de um sistema laser com taxa de repetição variável para detectar a presença do efeito térmico. Ou seja, quando não há disponibilidade de um laser com taxa de repetição variável para discriminar e medir os três efeitos não lineares de interesse, pode-se usar a técnica de VZHRP.

Antes de entrar em detalhes da nova técnica proposta, vale descrever as equações presentes no caso de VZH clássica. O modelo de lente térmica pode ser entendido através da relação de relaxação térmica de Debye:

$$\tau \frac{d}{dt} (\Delta n_0) + \Delta n_0 = n_2 I(t). \quad (3.17)$$

Pela resolução da equação diferencial encontra-se

$$\Delta n_0(t) = n_2 I_0 \left[ 1 + \frac{\Gamma_m}{\sqrt{1 + \delta^2}} \text{sen}(\omega_m t - \gamma) \right], \quad (3.18)$$

sendo  $\gamma = \text{tg}^{-1}(\delta)$ , onde  $\delta$  é a fase térmica de Debye, definida pelo produto entre a duração temporal do efeito térmico  $\tau$  e a frequência angular do modulador de intensidade  $\omega_m$ :

$$\delta = \omega_m \tau. \quad (3.19)$$

A intensidade modulada a ser interpretada pelo *lock-in* será

$$I(z, t) = I_0[1 - A(x)B] + I_0 \Gamma_m F(z, \delta) \text{sen}(\omega_m t + \phi), \quad (3.20)$$

sendo  $A(x) = \frac{4x}{(x^2+1)(x^2+9)}$  e  $B = k n_2 I_0 L_{eff} = \Delta\Phi_0$ . Esse sinal será transformado em magnitude da modulação ( $F$ ) e em deslocamento de fase ( $\phi$ ) da modulação, descritos respectivamente da seguinte maneira:

$$F(z, \delta) \approx 1 - A(x)B \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)}, \quad (3.21a)$$

$$\phi = \text{tg}^{-1} \left[ \frac{A(x) B \delta}{(1 + \delta^2) - A(x)B (2 + \delta^2)} \right]. \quad (3.21b)$$

Tem-se  $x = \frac{z}{z_0}$  e  $L_{eff} = \frac{(1-e^{-\alpha L})}{\alpha}$ , como já antes definido. Pela equação (3.21b), sabendo que a fase da modulação estará associada a diferença de fase térmica, pode-se escrever em primeira ordem

$$\text{tg} \phi = \frac{A(x) B \delta}{(1 + \delta^2) - A(x)B (2 + \delta^2)} \approx \frac{A(x) B \delta}{(1 + \delta^2)} = A(x) \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} \Delta\Phi_0, \quad (3.22)$$

na qual o interesse é comparar os valores de pico ( $\phi_p$ ) e vale ( $\phi_v$ ), obtendo assim o deslocamento de fase ( $\Delta\phi_{pv}$ ). Como o *lock-in* é utilizado exatamente para detectar pequenas fases, para isso usa-se a aproximação de pequenos ângulos:

$$\text{tg} \phi_p - \text{tg} \phi_v \approx \Delta\phi_{pv} = [A(x_p) - A(x_v)] \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} \Delta\Phi_0. \quad (3.23)$$

O parâmetro  $[A(x_p) - A(x_v)]$  é calculado numericamente<sup>41</sup> e resulta em 0,406. Logo, o deslocamento de fase é:

$$\Delta\phi_{pv}(\delta) = 0,406 \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} \Delta\Phi_0. \quad (3.24)$$

As curvas teóricas esperadas, pela equação (3.24), são mostradas na figura 3.6, para diferentes valores de  $\Delta\Phi_0$ . Observa-se que há sempre um máximo na função que ocorre exatamente quando  $\delta = 1$ , que corresponderá a frequência de pico do modulador  $f_m^p = \omega_m^p / 2\pi$ .

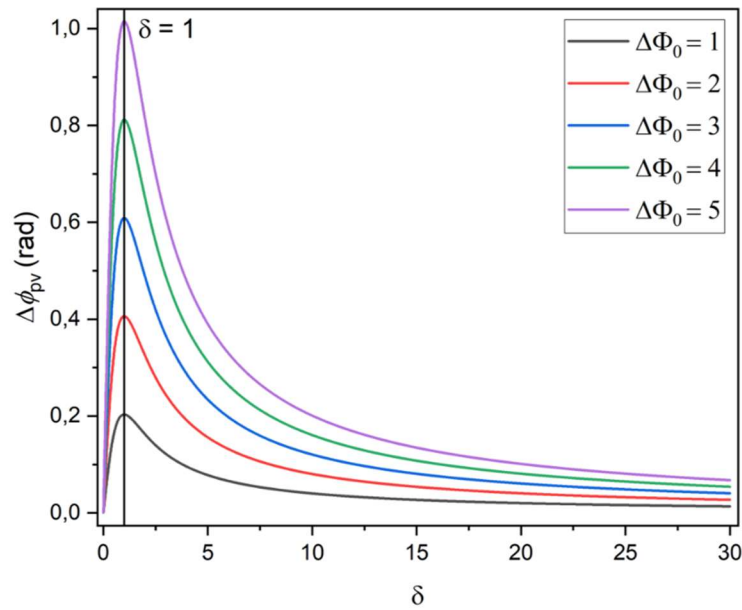


Figura 3.6 - Curvas teóricas esperadas para  $\Delta\phi_{pv}$ , para diferentes valores de  $\Delta\Phi_0$ , no caso da VZH.

Fonte: Elaborada pelo autor

Experimentalmente, as medidas são feitas em função de  $f_m$  e não em função de  $\delta$ . Para conversão de um para outro, pela equação (3.19), precisa-se saber a duração do efeito térmico  $\tau$ . Assim, considerando que no pico da curva ( $f_m = f_m^p$ ) espera-se  $\delta = 1$ , tem-se

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_m^p}. \quad (3.25)$$

Diferentemente da VZRP, o método heterodino fornece o tempo de resposta do mecanismo térmico. Percebe-se que quanto maior for a frequência característica, mais rápido será o tempo de resposta do efeito térmico, já que  $\tau$  diminui conforme  $f_m^p$  aumenta. Além disso, pelo valor de  $\tau$  pode-se converter todos valores de  $f_m$  em  $\delta$  para análise dos resultados.

Agora, para magnitude da modulação, o desenvolvimento da equação (3.21a), considerando  $[A(x_p) - A(x_v)] = 0,406$  e  $B = \Delta\Phi_0$ , leva a

$$\Delta T_{pv}(\delta) = 0,406 \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)} \Delta\Phi_0, \quad (3.26)$$

que tem seu comportamento teórico, para diferentes valores de  $\Delta\Phi_0$ , evidenciado na figura 3.7. Observa-se dois regimes diferentes: de baixas frequências ( $\delta \rightarrow 0$ ) e de altas frequências ou de saturação ( $\delta \rightarrow \infty$ ).

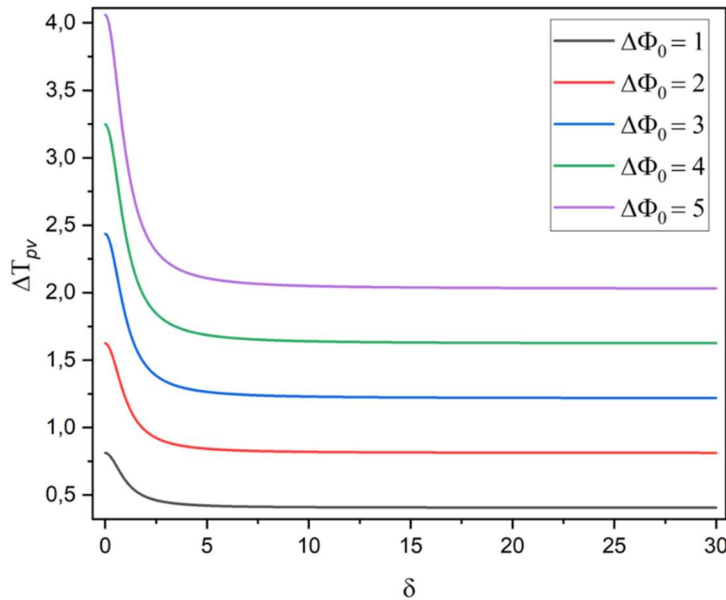


Figura 3.7 - Curvas teóricas esperadas para  $\Delta T_{pv}$ , para diferentes valores de  $\Delta\Phi_0$ , no caso da VZH.

Fonte: Elaborada pelo autor

Pela razão entre  $\Delta T_{pv}$  encontrados nestes dois regimes observa-se:

$$\frac{\Delta T_{pv}|_{\delta \rightarrow \infty}}{\Delta T_{pv}|_{\delta \rightarrow 0}} \rightarrow \frac{0,406 \Delta\Phi_0}{0,406 \times 2 \Delta\Phi_0} = \frac{1}{2}, \quad (3.27)$$

logo, como nas medidas de VZH não estão presentes efeitos rápidos, tem-se  $\Delta T_{pv} = \Delta T_{pv}^{ter}$  e assim é observado que a contribuição térmica do sinal obtido deve cair pela metade quando se passa de altas para baixas frequências.

Ademais, pode-se comparar as curvas de  $\Delta T_{pv}(\delta)$  e de  $\Delta\phi_{pv}(\delta)$ . Para isso, sabendo que  $(\Delta\phi_{pv})_{máx}$  ocorre em  $\delta = 1$  e que  $(\Delta T_{pv})_{máx}$  ocorre em  $\delta = 0$ , tem-se



$$\frac{(\Delta T_{pv})_{m\acute{a}x}}{(\Delta \phi_{pv})_{m\acute{a}x}} = \frac{2 \times 0,406 \Delta \Phi_0}{\frac{1}{2} \times 0,406 \Delta \Phi_0} = 4, \quad (3.28a)$$

resultando em

$$(\Delta T_{pv})_{m\acute{a}x} = 4 (\Delta \phi_{pv})_{m\acute{a}x} . \quad (3.28b)$$

A equação (3.28b) pode ser visualizada graficamente pela figura 3.8. Verifica-se a validade da relaçao, indicando que, aps a realizao das medidas, a anlise pode ser toda feita em termos da fase, considerando que  $\Delta \Phi_0$   o mesmo para os dois casos.

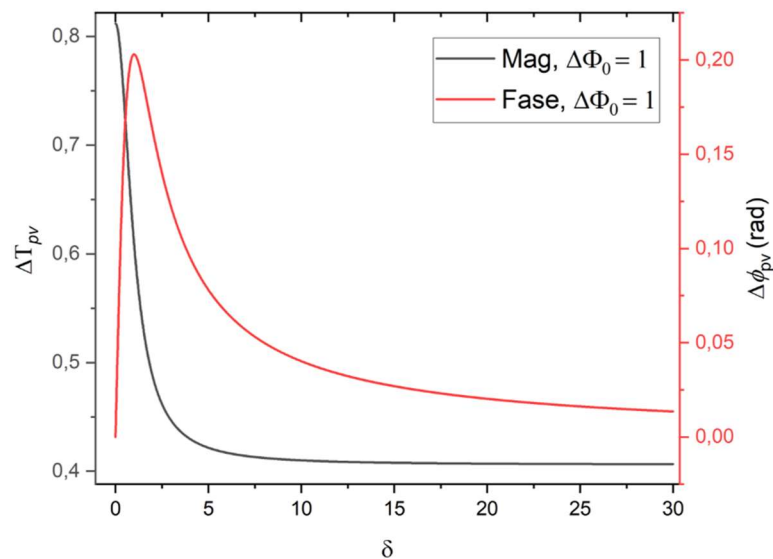


Figura 3.8 - Comparação entre a transmitância e o deslocamento de fase esperados pela metodologia. Observa-se que o valor máximo de  $\Delta \phi_{pv}$  é justamente 4 vezes menor que o de  $\Delta T_{pv}$ , comprovando a equação (3.28b).

Fonte: Elaborada pelo autor

Agora, para nova técnica de VZ heterodina, utiliza-se a montagem demonstrada na figura 3.9, na qual é: utilizada laser pulsado, substituído o modulador senoidal de intensidade por um simples *chopper* óptico e adicionada uma lâmina de quarto de onda ( $\lambda/4$ ).

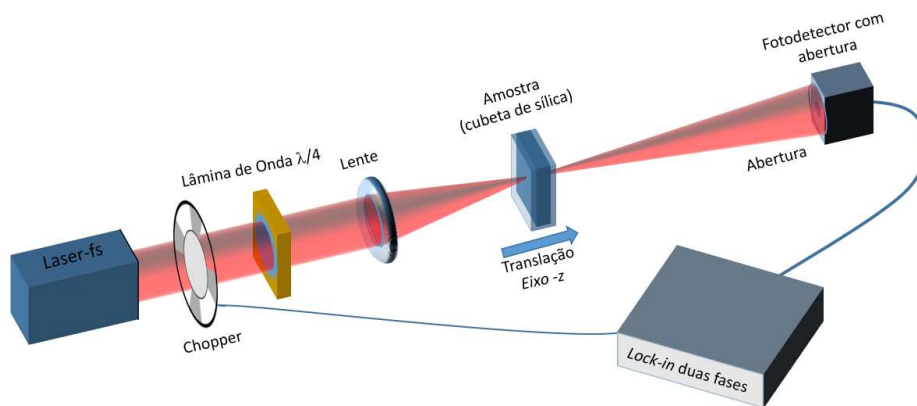


Figura 3.9 - Esquema da montagem experimental utilizada para medidas de VZHRP.

Fonte: Elaborada pelo autor

A montagem experimental é a mesma da figura 3.5, com a única diferença sendo a posição do *chopper*, que nesse caso é pré amostra. O sistema laser é também o Carbide, porém agora mantido em taxa de repetição fixa,  $f = 1 \text{ MHz}$  (para garantir o efeito térmico cumulativo). Usando-se um *chopper* óptico convencional (*duty cycle* 50%) é produzida uma modulação na forma de onda quadrada que, na presença do efeito lente térmica negativa, é distorcida por uma exponencial crescente (decrecente) quando a amostra se encontra na posição referente ao pico (vale) da transmitância, dada a partir da abertura. Como se sabe, quando o *lock-in* é sintonizado na frequência fundamental  $f_1$  é detectada apenas a primeira componente de Fourier da forma de onda, que é basicamente uma onda senoidal como mostra a figura 3.10.

O atraso (ou adiantamento) da fase, portanto é detectado pela medida da fase na técnica de VZH. Além disso, o tipo de pá do *chopper* utilizado implica que a potência do laser incidente na amostra será, em média, reduzida pela metade. Como mencionado, para se encontrar o tempo de resposta do efeito térmico, as medidas são feitas pela variação da frequência de rotação do *chopper*. Ademais, medidas em função da polarização complementam a discriminação dos efeitos eletrônico e orientacional. Nesta fase de teste e desenvolvimento da técnica de VZHRP os materiais estudados são os mesmos da VZRP: o solvente  $\text{CS}_2$  puro e o contaminado.

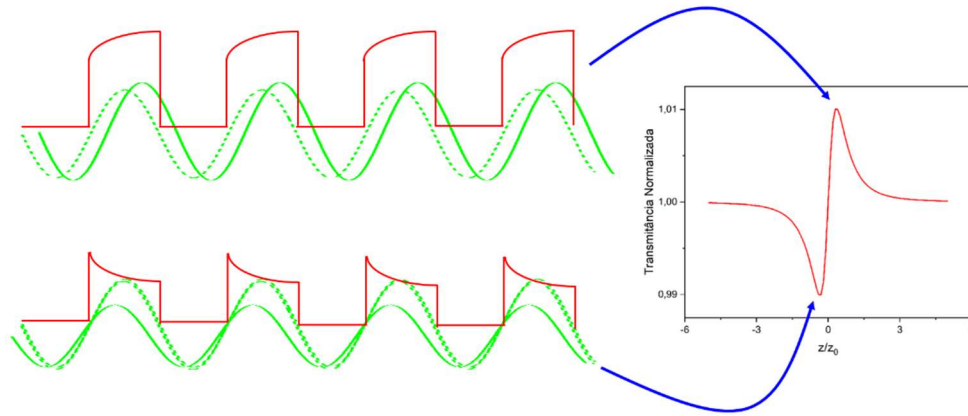


Figura 3.10 - Equivalência entre o sinal senoidal do modulador de intensidade (em verde) e o sinal de onda quadrada do *chopper* (em vermelho) ao passar pelo foco.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostra a figura 3.10, ao passar pelo foco, o efeito não linear se torna considerável e desloca a fase para frente (trás) formando assim o pico (vale) do sinal, sendo uma configuração do tipo vale-pico encontrada em materiais com  $n_2 > 0$  esperada para  $\Delta T_{pv}$ , que é detectado na magnitude do *lock-in* de fase dupla.

Em resumo, o *lock-in* de duas fases fornece em varredura única: o sinal de magnitude (Mag), traduzido como transmitância normalizada, na qual se extrai a medida da diferença de transmitância pico-vale ( $\Delta T_{pv}$ ), e o sinal de fase ( $\phi$ ) em função de  $z$ , traduzido como diferença de fase entre o pico e vale associada ao efeito térmico ( $\Delta\phi_{pv}$ ). O sinal de Mag carrega o sinal do efeito Kerr e da lente térmica enquanto o sinal de  $\phi$  apenas o sinal da lente térmica.

As equações (3.24) e (3.26) devem ser adaptadas ao uso do *chopper* e também ao caso em que efeitos rápidos (efeito Kerr) também estão presentes. Considerando o fator de 0,524 (ao invés de 0,406) para o efeito térmico na varredura-Z e os fatores de correção de 0,82 ou 0,71, quando o sinal do efeito Kerr ou térmico está dominando, respectivamente, é possível fazer uma formulação preliminar usando a mesma ideia utilizada para a técnica de VZRP para diferença de transmitância entre pico e vale para polarização linear e circular:

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)} 0,82 \theta_{lin} + (\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}) \\ \Delta T_{pv}^{circ}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)} 0,82 \theta_{circ} + \left( \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \right) \end{cases}, \quad (3.29a)$$

para efeitos eletrônicos e orientacionais dominantes e

$$\begin{cases} \Delta T_{pv}^{lin}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)} \theta_{lin} + (\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}) 0,71 \\ \Delta T_{pv}^{circ}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{(2 + \delta^2)}{(1 + \delta^2)} \theta_{circ} + \left( \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \right) 0,71 \end{cases}, \quad (3.29b)$$

para efeitos térmicos dominantes.

As novas equações propostas levam em conta: a resolução na polarização (medidas em polarização linear e circular), a diminuição de  $\Delta T_{pv}$  pela metade pelo uso do *chopper* e a invariância de efeitos rápidos com a frequência do *chopper*.

Além disso, assim como no caso da VZRP, a razão  $\theta_{lin}/\theta_{circ}$  não é necessariamente igual a 1, ela deve indicar qual o processo absorptivo dominante no sistema, seja a absorção linear ou a não linear. Vale também destacar que a tomada de média temporal em  $\theta$  não é necessária, pois sua definição já carrega uma potência média.

Neste modelo preliminar fez-se a troca de  $0,406 \Delta \Phi_0$  por  $0,524 \theta$  considerando o efeito térmico no regime estacionário, no entanto, sabe-se que isso não é sempre verdade, pois este fator deve depender da frequência do *chopper*<sup>43</sup>. Para frequências altas do *chopper*, provavelmente o efeito térmico não esteja no regime estacionário e o fator de 0,406 seja mais correto. Trabalhos futuros deverão envolver o entendimento de como este fator varia com a frequência do *chopper*.

As curvas teóricas para equação (3.29a) podem ser visualizadas na figura 3.11, sendo omitido o mesmo procedimento para equação (3.29b) considerando que é trivialmente análogo. Ademais, é considerado  $\theta < 0$  (lente térmica negativa), pois este é o caso da maioria dos líquidos, incluindo o CS<sub>2</sub>.

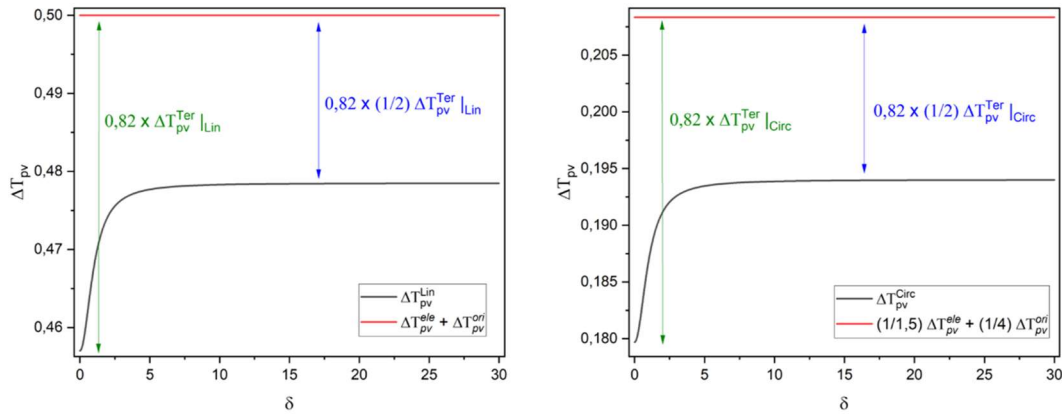


Figura 3.11 – Curvas teóricas de  $\Delta T_{pv}$  para VZHRP, considerando polarização linear (gráfico da esquerda) e circular (da direita). Parâmetros utilizados:  $\Delta T_{pv}^{ele} = 0,2$ ;  $\Delta T_{pv}^{ori} = 0,3$ ;  $\theta_{lin} = 0,1$ ;  $\theta_{circ} = \frac{\theta_{lin}}{1,5}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor

A ideia principal da nova metodologia pode ser observada nos gráficos, onde há valores constantes para as não linearidades refrativas rápidas (curvas vermelhas) e as medidas de  $\Delta T_{pv}$  (curvas pretas) esperadas, considerando que o efeito térmico depende da frequência do *chopper*. Como pode se ver, para baixas frequências a contribuição térmica é máxima e para altas é reduzida pela metade.

Agora, para o caso do deslocamento de fase, usa-se procedimento análogo, mas com a vantagem de apenas se considerar o efeito térmico:

$$\begin{cases} \Delta\phi_{pv}^{lin}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} 0,82 \theta_{lin} \\ \Delta\phi_{pv}^{circ}(\delta) = \frac{1}{2} 0,524 \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} 0,82 \theta_{circ} \end{cases}, \quad (3.30a)$$

para não linearidades rápidas dominantes e

$$\begin{cases} \Delta\phi_{pv}^{lin}(\delta) = 0,524 \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} \frac{\theta_{lin}}{2} \\ \Delta\phi_{pv}^{circ}(\delta) = 0,524 \frac{\delta}{(1 + \delta^2)} \frac{\theta_{circ}}{2} \end{cases}, \quad (3.30b)$$

no caso de contribuições lentas dominantes. As curvas são iguais às presentes na figura 3.6, com exceção apenas a um fator  $\frac{1}{2}$  multiplicativo.

As medidas de  $\Delta\phi_{pv}(\delta)$  são essenciais, já que novamente podem obter o tempo de resposta do efeito térmico e fornecer a conversão de  $f_m$  para  $\delta$ , a partir do pico em  $\delta = 1$ .

Elas também determinam os valores de  $\theta_{lin}$  e  $\theta_{circ}$ , que serão reobtidos pela análise dos resultados de  $\Delta T_{pv}(\delta)$  juntamente com os valores das não linearidades do tipo Kerr.

Vale destacar que as equações apresentadas (3.29 e 3.30) são válidas considerando taxa de repetição do laser fixa. Se a frequência do *chopper* é mantida constante ( $\delta$  fixo) e a taxa do laser ( $f$ ) é variada retorna-se a funções lineares tipo  $y(x) = a + bx$ , similar às equações desenvolvidas para a VZRP.

A nova técnica experimental proposta é bastante semelhante com a VZRP, diferenciando apenas na posição do *chopper* e no uso de taxa de repetição única do laser. Essa nova metodologia pode não só comprovar os valores obtidos pela VZRP, mas também fornecer o tempo de resposta do efeito térmico e estabelecer-se, por si só, como uma poderosa técnica de caracterização de materiais.

### 3.3 Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE)

Recentemente foi desenvolvida uma nova técnica experimental de determinação da refração não linear baseada na medida da Rotação Não Linear de Polarização Elíptica (RNLPE) a partir do uso de *lock-in* de fase dupla<sup>45-46</sup>. Essa técnica não permite diretamente a discriminação dos efeitos não lineares de diferentes origens, porém ela apresenta algumas características únicas que podem ser exploradas para complementação das medidas obtidas na VZRP e na VZHRP, considerando que o aparato experimental delas é basicamente o mesmo. Dentre as vantagens pode-se destacar que as medidas de RNLPE são menos sujeitas a interferência da qualidade óptica das amostras e podem ser realizada na condição de amostra grossa<sup>47</sup>.

É importante salientar que as técnicas descritas anteriormente, VZRP e VZHRP, são excelentes para discriminar até três dos importantes efeitos não lineares destacados, porém, não se levou em conta que ao caracterizar líquidos com baixas não linearidades, ou seja, com valores da ordem de grandeza dos encontrados no material no qual são confeccionados as cubetas, estas duas técnicas podem apresentar dificuldades em discriminar a contribuição do líquido e das paredes da cubeta para o sinal efetivo, uma vez que as medidas são realizadas na condição de amostra fina.

Como até o momento foi trabalhado com o CS<sub>2</sub>, que tem uma não linearidade Kerr altíssima, a não linearidade das paredes cubeta pôde ser desprezada. Caso não pudesse, provavelmente medidas com a cubeta vazia também seriam necessárias, adicionando uma maior complexidade na caracterização de diferentes líquidos. No entanto, como as medidas

de RNLPE podem ser realizadas na condição de forte focalização, é possível discriminar o efeito não linear do líquido puro sem a interferência da parede da cubeta, que inclusive pode ser utilizada como referência<sup>47</sup>.

A RNLPE é um efeito não linear de terceira ordem do tipo Kerr, que ocorre quando um feixe elípticamente polarizado se propaga por um meio que apresenta efeito não linear. Quando há intensidade suficiente para ocorrência do efeito, a direção do eixo maior da elipse é rotacionada de maneira proporcional à refração não linear do meio, podendo ser visualizado pela figura 3.12.

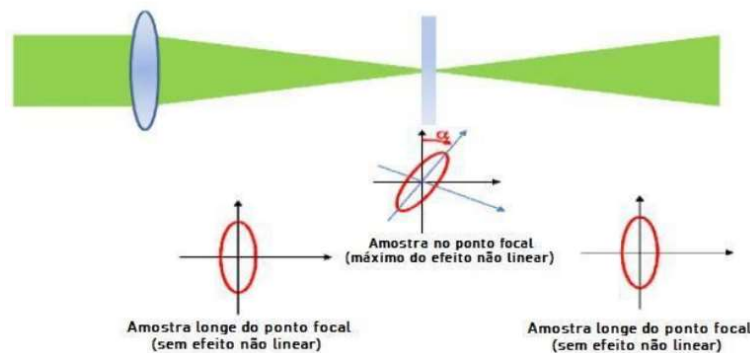


Figura 3.12 – Efeito de rotação não linear da polarização elíptica.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a equação (2.41), o ângulo  $\alpha$  de rotação da elipse tem dependência com  $\Delta n$ , ou seja, através dele pode-se determinar diretamente  $n_2$  do meio. Além disso, essa dependência pode ser descrita exclusivamente pelo coeficiente  $B$ , como visto na equação (2.37), tornando as medidas de RNLPE “cegas” aos efeitos térmicos, já que para eles  $B = 0$ .

Dessa maneira, a partir da interação de um feixe laser com polarização elíptica com um meio isotrópico, pode-se determinar a contribuição do efeito Kerr eletrônico-orientacional de um sinal não linear refrativo.

Para isso, utiliza-se montagem experimental bastante semelhante à de VZRP, porém com a substituição do *chopper* por um polarizador girante após a amostra (Figura 3.13). Esse polarizador é o elemento analisador da técnica, sendo responsável por gerar um sinal de intensidade do tipo cosseno ao quadrado (Lei de Malus), que será máximo nas posições em que o eixo do analisador estiver na mesma direção do eixo maior da elipse e mínimo nas posições em que o eixo do analisador estiver na direção do eixo menor da elipse.

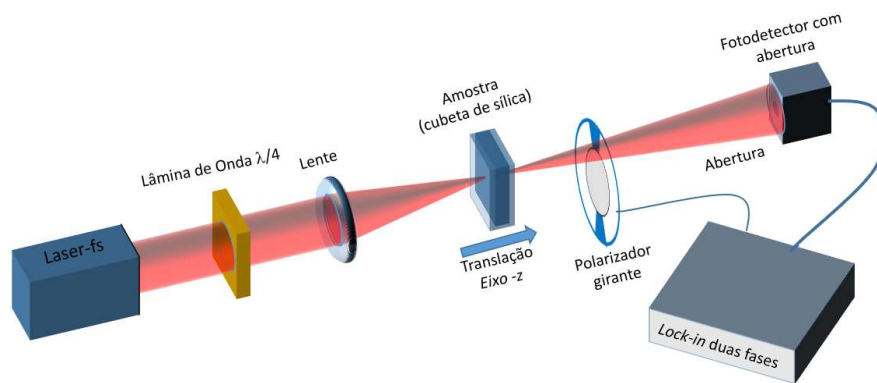


Figura 3.13 – Montagem experimental para medidas de RNLPE.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

O feixe elipticamente polarizado é focalizado por uma lente de foco  $f = 20 \text{ cm}$  na amostra, enquanto ela é transladada no eixo- $z$  (paralelo ao feixe). A polarização do feixe é determinada pela lâmina de onda fixamente ajustada em  $\varphi = 22,5^\circ$ , fornecendo a melhor relação sinal-ruído, já que para uma polarização elíptica mais próxima à linear o feixe laser é bem modulado pelo analisador girante (melhorando a leitura no *lock-in*), porém a magnitude do efeito é pequena, enquanto que para mais próxima à circular, a magnitude esperada é maior, mas a nova modulação do feixe resulta em um sinal fraco no *lock-in*.

A luz é propagada através do polarizador girante e captada por um fotodetector, ambos conectados em um *lock-in* de fase dupla, com o sinal podendo ser observado em um osciloscópio. O sistema laser utilizado é também o Carbide e os materiais estudados são os mesmos das outras duas técnicas.

O princípio da medida de deslocamento de fase utilizando o *lock-in* de fase dupla para a onda senoidal resultante da rotação do polarizador girante é a mesma da VZH. Essa interpretação pode ser visualizada pela Figura 3.14.

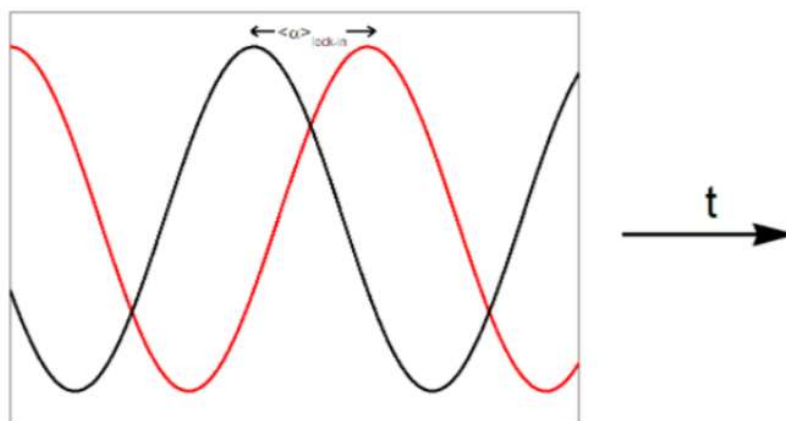


Figura 3.14 – Deslocamento de fase associado a rotação da elipse registrado pelo *lock-in*.  
Fonte: Elaborada pelo autor.



É necessário associar o ângulo  $\alpha$  com o deslocamento de fase (entre sinal de entrada e sinal de referência) medido pelo *lock-in*, que será dado por  $tg^{-1}(Y/X)$ , podendo ser entendido em detalhes pela recente tese de doutorado que propôs a técnica<sup>45</sup>. Aqui, são elucidados apenas os principais passos, sendo o primeiro deles considerar que, para polarização elíptica e feixe gaussiano, o ângulo de rotação da equação (2.41) é dado por

$$\alpha' = \frac{\alpha}{2} = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2} \right) \left[ \frac{B}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \right] L \frac{1}{2}, \quad (3.31a)$$

sendo o fator de  $\frac{1}{2}$  uma média motivada pelo perfil espacial de intensidade gaussiano. Esse ângulo será lido pelo *lock-in* como  $\alpha_{lock-in} = 2 \alpha'$ , o dobro do ângulo real, devido a Lei de Malus. Além disso, toma-se uma média temporal em  $\alpha_{lock-in}$  considerando que as não linearidades são ultrarrápidas, logo:

$$\langle \alpha \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \left( \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2} \right) \left[ \frac{B}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \right] LI. \quad (3.31b)$$

A espessura  $L$  da amostra e a intensidade  $I$  são escritas a partir da condição de amostra grossa ( $L \gg n_0 z_0$ ) e da intensidade de pico  $I_0$ , respectivamente. A equação final é então

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2} \frac{B}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} (n_0 z_0) I_0 \left[ tg^{-1} \left( \frac{z_B}{z_0} \right) - tg^{-1} \left( \frac{z_A}{z_0} \right) \right] \quad (3.32)$$

na qual  $z_A = z - \frac{L}{2n_0}$  e  $z_B = z + \frac{L}{2n_0}$ . A diferença entre arco-tangentes expressa o regime de focalização da amostra. Isto é, esse fator aumenta em módulo de maneira diretamente proporcional  $L$ , até atingir a saturação em que  $L \gg n_0 z_0 = L_{eff}$ , implicando na formação de um sinal característico de platô nas regiões de focalização do feixe na amostra. A largura desse platô está relacionada com a espessura da amostra e sua magnitude está relacionada ao  $n_2$  dela (figura 3.15b)

Efetivamente, a equação (3.32) pode ser usada tanto para o regime de fraca focalização (amostra fina,  $L \ll z_0$ ), quanto para o de forte focalização (amostra grossa,  $L \gg z_0$ ), como pode ser visualizado pela Figura 3.15a. A escolha do regime, então, dependerá da distância focal da lente utilizada antes da amostra e da espessura da amostra. No caso deste trabalho,

utiliza-se grande distância focal ( $f = 20 \text{ cm}$ ) e curta espessura da amostra ( $L = 2 \text{ mm}$ ), considerando cubeta mais solvente.

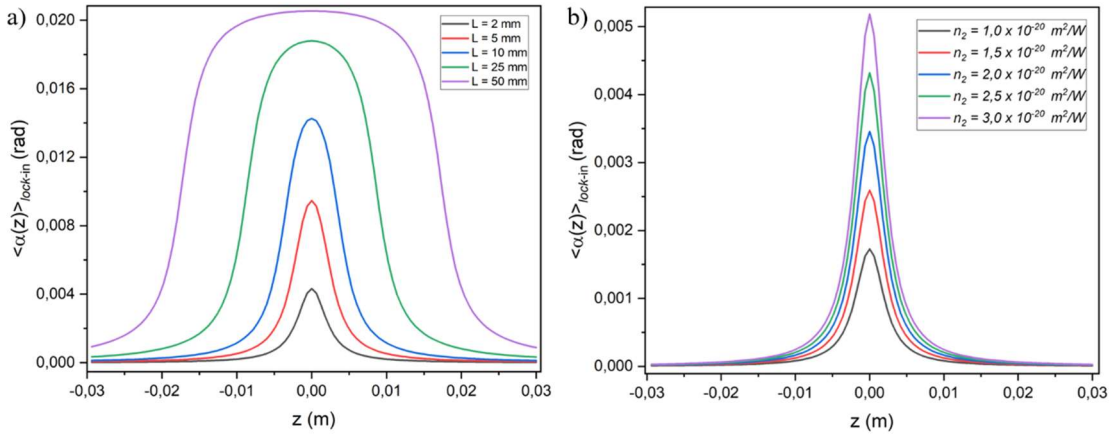


Figura 3.15 – (a) Passagem de amostra fina para amostra grossa conforme a razão  $L/(n_0 z_0)$  aumenta, (b) dependência de  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$  com o índice de refração não linear  $n_2$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a amostra se trata de uma cubeta de sílica contendo solvente  $\text{CS}_2$ , a princípio haveria a formação de um sinal característico para a focalização no solvente e um sinal característico para a focalização nas paredes da sílica. Porém, o índice  $n_0$  da sílica (cerca de 1,45) é menor que o do  $\text{CS}_2$  (cerca de 1,64) e seu  $n_2$  é cerca de 20 vezes menor. Assim, espera-se a formação apenas de um sinal característico do solvente.

A utilização da cubeta em medidas de RNLPE com focalização forte dá caráter autorreferenciado a essa técnica de feixe único. Isto é, em varredura única se caracteriza o material de estudo a partir do sinal obtido pela cubeta de sílica, que servirá como referência para a determinação precisa da intensidade, sem necessidade de alinhamento complicado e fornecendo ótimo sinal-ruído<sup>46,48</sup>. Então, pode-se caracterizar a não linearidade de um líquido sem a interferência do sinal da parede da cubeta.

Em comparação às técnicas desenvolvidas a partir da VZ original (incluindo a VZRP e a VZHRP), a RNLPE é menos dependente da qualidade do modo do feixe laser utilizado e também da qualidade óptica da amostra, considerando que a formulação das equações de VZ<sup>41</sup> é toda baseada na utilização de um feixe perfeitamente gaussiano e a determinação da intensidade dele é um grande fator de imprecisão nas medidas.

Porém, a RNLPE não fornece a princípio uma maneira de discriminar a contribuição eletrônica e a orientacional, exceto se forem feitas medidas em função da duração do pulso, por exemplo. O que se sabe é que o valor de  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$  será diferente para diferentes mecanismos não lineares, sendo igual a

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}^{ele} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2} \left( \frac{2 n_2^{ele}}{3} \right) (n_0 z_0) I_0 \left[ \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_B}{z_0} \right) - \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_A}{z_0} \right) \right], \quad (3.33)$$

quando estão presentes apenas efeitos puramente eletrônicos ( $B = A$ ) e igual a

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}^{ori} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \frac{\text{sen}(2\varphi)}{2} \left( \frac{3 n_2^{ori}}{2} \right) (n_0 z_0) I_0 \left[ \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_B}{z_0} \right) - \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_A}{z_0} \right) \right], \quad (3.34)$$

quando a amostra apresentar apenas efeitos orientacionais,  $B = 6A$ .

A dedução das equações (3.33) e (3.34) é feita a partir das equações (2.12) e (2.23), ao se considerar que o coeficiente  $B$  será

$$B^{ele} = \frac{8}{3} n_2^{ele} n_0^2 \varepsilon_0 \quad (3.35)$$

ou

$$B^{ori} = 6 n_2^{ori} n_0^2 \varepsilon_0 c. \quad (3.36)$$

Uma possível maneira de tentar discriminar os efeitos refrativos não lineares é comparar os resultados obtidos pela RNLPE com os obtidos pela VZRP. Isso pode ser feito a partir das seguintes conexões<sup>49</sup>:

$$\Delta T_{pv}^{ele} = 0,406 \times 6 \langle \alpha_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in} = 2,436 \langle \alpha_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in} \quad (3.37a)$$

e

$$\Delta T_{pv}^{ori} = 0,406 \times \frac{8}{3} \langle \alpha_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in} = 1,083 \langle \alpha_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in}, \quad (3.37b)$$

nas quais  $\langle \alpha_{m\acute{a}x} \rangle_{lock-in}$  é o ângulo máximo obtido pela RNLPE, geralmente dado quando  $\varphi = 45^\circ$  (polarização circular).

Ou seja, como primeira análise pode se propor que para o caso de mistura espera-se que

$$\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori} = 0,406 \gamma < \alpha_{\text{máx}} >_{lock-in}, \quad (3.38)$$

sendo  $\frac{8}{3} \leq \gamma \leq 6$ , de maneira a verificar se  $\Delta T_{pv}^{ele}$  e  $\Delta T_{pv}^{ori}$  seguem uma relação linear. Se for verdade, um sinal qualquer de  $< \alpha(z) >_{lock-in}$  poderá ser discriminado nas equações (3.33) e (3.34).

Por fim, vale comentar que geralmente a montagem experimental da RNLPE é similar à da VZ absorptiva, ou seja, após o polarizador girante há uma lente colimadora e a magnitude da amplitude do sinal ( $\sqrt{X^2 + Y^2}$ ) dada pelo *lock-in*, a transmitância  $T(z)$ , é associada à absorção não linear. Mas, pela figura 3.13, percebe-se que aqui é usada uma variação baseada na VZ refrativa, associando  $T(z)$  à refração não linear e assim determinando (através da magnitude)  $\Delta T_{pv}$  que se relaciona com  $n_2$ . Dessa maneira, procura-se também relacionar o valor obtido por  $\Delta T_{pv}^{RNLPE}$ , lembrando que a polarização é elíptica ( $\varphi = 22,5^\circ$ ), com os valores dados pela VZRP:  $\Delta T_{pv}^{lin}$  e  $\Delta T_{pv}^{circ}$ .

## 4 RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os principais resultados obtidos através do uso das três diferentes técnicas de medidas em CS<sub>2</sub> puro e CS<sub>2</sub> contaminado. Primeiro com a técnica de VZRP em CS<sub>2</sub> e CS<sub>2</sub> contaminado, a seguir as medidas de VZRP usando um *chopper* antes da amostra, o qual motivou o desenvolvimento da técnica de VZHRP, que é o terceiro tópico, e finalmente os resultados obtidos com a técnica de RNLPE.

### 4.1 Medidas da nova VZRP

Foram realizadas medidas do solvente CS<sub>2</sub> puro e do contaminado em cubetas de sílica com 2 mm de caminho óptico total, variando a taxa de repetição do laser de 1 kHz a 1000 kHz no comprimento de onda de 515 nm, para polarização linear e circular.

Independentemente da taxa de repetição, a energia por pulso era mantida em cerca de 8 nJ para o solvente puro e em 4 nJ para o contaminado, correspondendo respectivamente à potência de 8 mW e 4 mW em 1000 kHz. Esses valores foram escolhidos considerando que a magnitude de  $\Delta T_{pv}$  cresce linearmente com a potência do laser, assim buscou-se evitar a saturação do sinal lido pelo *lock-in*. Além disso, o *chopper* foi mantido em frequência de 150 Hz, fornecendo boa relação sinal-ruído em todas taxas de repetição.

Pela figura 4.1 pode-se visualizar algumas das medidas encontradas para o CS<sub>2</sub> puro. Os ajustes teóricos foram realizados a partir da equação (3.12), todos com os mesmos parâmetros.

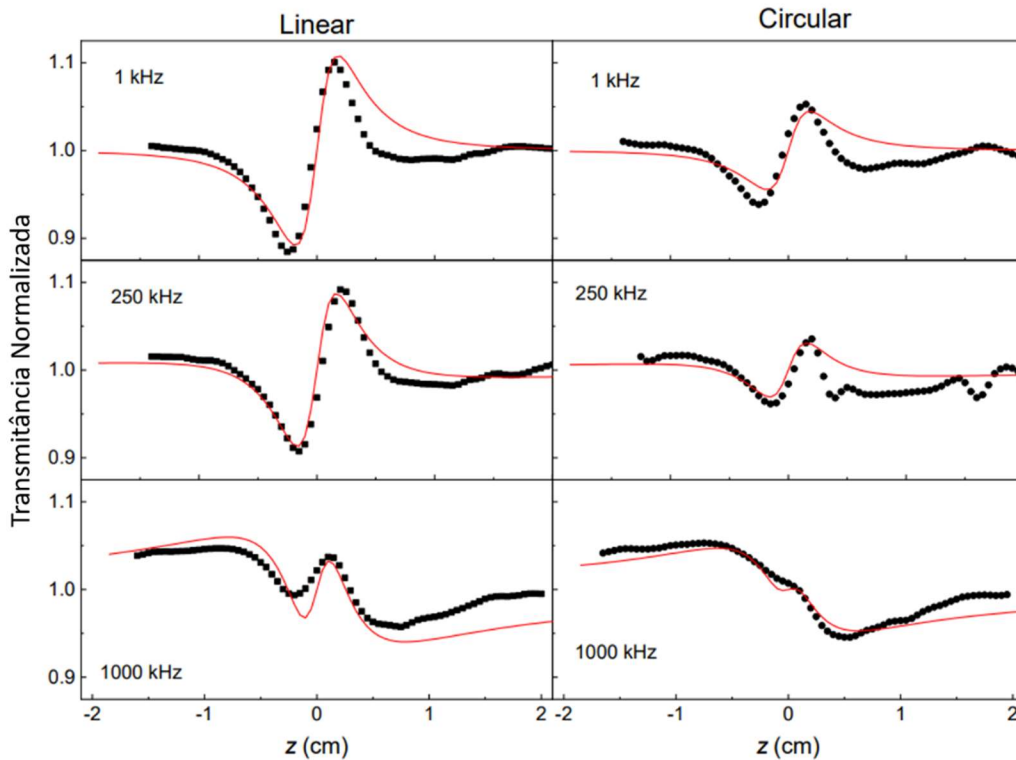


Figura 4.1 – Medidas experimentais obtidas para  $\text{CS}_2$  puro (em preto) para polarização linear e circular em diferentes taxas de repetição. As curvas vermelhas representam o *fitting* proposto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

É visível que para 1 kHz a contribuição eletrônico-orientacional é bem definida e dominante, tanto para linear quanto para circular. Conforme a taxa aumenta, a contribuição da lente térmica começa a ser significativa, diminuindo o sinal efeito da Varredura-Z, até o ponto em que para 1 MHz (em polarização circular) a contribuição eletrônico-orientacional já é aproximadamente nula. Além disso, os valores de  $\Delta T_{pv}$  para polarização linear são maiores que para circular, como esperado pela teoria.

Pelos valores obtidos para  $\Delta T_{pv}^{lin}$  e  $\Delta T_{pv}^{circ}$  são construídas as retas da figura 4.2, a partir do modelo de mínimos quadrados. Os coeficientes lineares e angulares dessas retas serão interpretados a partir da equação (3.11a).

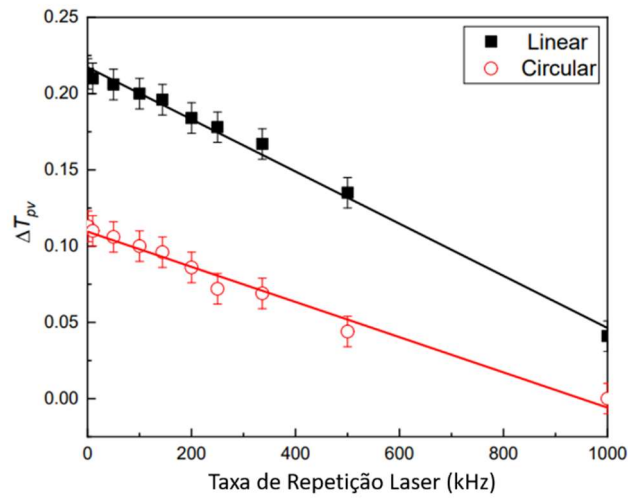


Figura 4.2 – Valores de  $\Delta T_{pv}$  para polarização linear e circular, correspondentes a contribuição eletrônica e orientacional do CS<sub>2</sub> puro em função da taxa de repetição. O *fitting* das curvas (linha preta e linha vermelha) é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se uma dependência linear entre os valores de  $\Delta T_{pv}$  e a taxa de repetição do laser e, por *fitting linear*, encontram-se os coeficientes:  $a = (0,217 \pm 0,002)$ ,  $a' = (0,110 \pm 0,002)$ ,  $b = -(1,71 \pm 0,05) \times 10^{-4}$  e  $b' = -(1,15 \pm 0,06) \times 10^{-4}$ . Pelos coeficientes lineares  $a$  e  $a'$ , a partir da equação (3.12a), obtém-se:  $\Delta T_{pv}^{ele} = (0,134 \pm 0,002)$  e  $\Delta T_{pv}^{ori} = (0,083 \pm 0,002)$ . Já pelos coeficientes angulares,  $b$  e  $b'$ , para 1 MHz tem-se  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = -(0,209 \pm 0,006)$  e  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{circ} = -(0,140 \pm 0,007)$ .

Vale destacar que cada taxa de repetição apresenta um valor de  $\Delta T_{pv}^{ter}$  diferente, como previsto pelo nosso modelo simplificado. Além disso, a razão entre  $\Delta T_{pv}^{ter}$  e  $\Delta T_{pv}^{ter'}$  é aproximadamente de 1,5, indicando uma origem térmica por dois fótons (absorção não linear), de acordo com as equações (2.38) e (3.5).

Ao mesmo tempo, pelo ajuste teórico das curvas de VZ para o CS<sub>2</sub> puro (figura 4.1), a partir da eq. (3.13), é confirmado o valor de  $w_0 = 19 \mu m$  e, usando a energia por pulso como 8 nJ para duração temporal de 200 fs, a intensidade de pico do laser encontrada é de cerca de  $I = 6,6 \times 10^{13} \frac{W}{m^2}$  ( $6,6 \frac{GW}{cm^2}$ ).

Usando os valores de  $\Delta T_{pv}$  encontrados anteriormente, pode-se determinar a partir da eq. (3.4) os seguintes valores para a refração não linear:  $n_2^{ele}(515 nm) = (2,90 \pm 0,04) \times 10^{-1} \frac{m^2}{W}$  e  $n_2^{ori}(200 fs) = (1,80 \pm 0,04) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$ . Esses valores são condizentes com a literatura<sup>13-14</sup>, considerando os valores para o CS<sub>2</sub> quando se usa pulsos de duração temporal

de 200 fs em comprimento de onda de 515 nm e revelam a grande contribuição orientacional encontrada no  $n_2$  do solvente.

No caso da não linearidade térmica, considerando as medidas em 1 MHz, encontram-se também os valores de  $\theta_{lin}(1\text{ MHz}) = -(0,40 \pm 0,01)$  e  $\theta_{circ}(1\text{ MHz}) = -(0,27 \pm 0,01)$ , que são condizentes com o *fitting* como visto na figura 4.1. Por esses valores pode-se utilizar da Eq. (3.14) e de diferentes parâmetros do CS<sub>2</sub> disponíveis na literatura<sup>9-10,41</sup> para calcular o coeficiente de absorção de dois fótons ( $\alpha_2$ ).

Os parâmetros para o laser e o CS<sub>2</sub> são:  $\lambda = 515\text{ nm}$ ,  $P = 8\text{ mW}$ ,  $D = 1,5 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ ,  $\rho c_p = 1,3 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C cm}^3}$ ,  $K = 1,95 \times 10^{-3} \frac{\text{W}}{^\circ\text{C cm}}$ ,  $\frac{dn}{dT} = -8,3 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  e  $L = 2\text{ mm}$ . Resultando, assim em absorções efetivas de  $\alpha(lin) = (0,030 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$  e  $\alpha(circ) = (0,020 \pm 0,001) \text{ cm}^{-1}$ , sendo  $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$ . Como a absorção não linear é dominante, despreza-se o termo de  $\alpha_0$  e determina-se (a partir da intensidade de  $6,6 \frac{\text{GW}}{\text{cm}^2}$ ) que  $\alpha_2(lin) = (4,6 \pm 0,2) \times 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{GW}}$ .

Este resultado é razoavelmente justo quando comprado com o da literatura<sup>9-10</sup>, que varia entre  $1,2 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{GW}}$  e  $4,5 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}}{\text{GW}}$ , ambos para  $770\text{ nm}$ , considerando que o valor é obtido indiretamente (pelos parâmetros térmicos do CS<sub>2</sub>) e não por uma medida absorptiva direta. Alternativamente, o valor do coeficiente de absorção não linear de dois fótons poderia ser obtido diretamente pela técnica de Varredura-Z de fenda aberta.

Em seguida, foram feitas medidas de CS<sub>2</sub> contaminado nas mesmas condições experimentais, com a exceção da energia por pulso utilizada que foi de 4 nJ, já que a lente térmica era bastante elevada para altas taxas de repetição. A adição do corante DR13 foi em baixa concentração ( $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ M}$ ), resultando em uma absorção linear em 515 nm de  $\alpha_0 \sim 0,28 \text{ cm}^{-1}$ , medida por espectrômetro.

Essa absorção já foi suficiente para, em altas taxas de repetição, causar a inversão do sinal da varredura-Z devido aos altos valores negativos do efeito térmico  $\Delta T_{pv}$ , assim o procedimento para baixas taxas de repetição foi o mesmo para o CS<sub>2</sub> puro e para altas taxas foi a utilização do sistema de equações (3.11b).

A Fig. 4.3 mostra como se comportam as medidas conforme a polarização e a taxa de repetição variam. Nela, foi usada a Eq. (3.13) e os mesmos parâmetros do feixe obtidos para o CS<sub>2</sub> puro para construir os ajustes teóricos, que se mostram novamente bem apropriados, mesmo dessa vez a absorção linear sendo a responsável pela lente térmica (LT). Isso indica que, no regime estacionário de LT, o balanço entre os sinais eletrônico-orientacional e térmico



é o único fator importante para determinar a curva VZ resultante, independentemente de qual processo origina a LT, em contraste com o caso dos métodos resolvidos no tempo<sup>9-10</sup>.

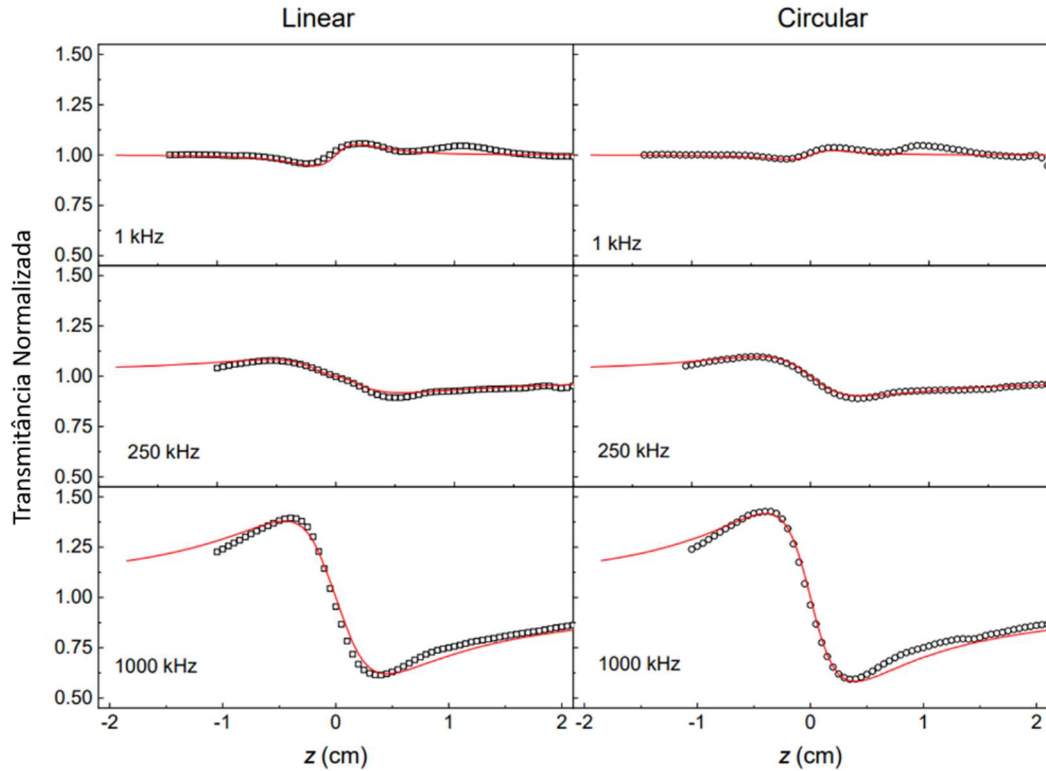


Figura 4.3 – Sinais de VZ correspondentes ao CS<sub>2</sub> contaminado com DR13 para três diferentes taxas de repetição e polarização linear e circular. Observa-se a transição de um sinal de VZ positivo para um negativo conforme a taxa de repetição aumenta. A curva vermelha representa o *fitting* proposto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para baixas taxas de repetição, aproximadamente  $f \leq 50 \text{ kHz}$ , a contribuição eletrônico-orientacional é dominante e encontra-se um sinal puramente positivo para VZ. Porém, conforme a taxa é aumentada, por volta de 100 kHz a 250 kHz, já se observa o crescente aparecimento da contribuição térmica, inclusive sendo possível observar experimentalmente (vide figura 4.4) o caso previsto pela figura 3.4, no qual surgem duas assinaturas VZ simultaneamente.

Já para altas taxas de repetição ( $\geq 336 \text{ kHz}$ ), o efeito térmico é completamente dominante e é encontrada uma assinatura de VZ negativa ditada pela lente térmica. O alargamento de  $\Delta z_{pv}$  também é visível, justificando o uso dos fatores de correção 0,82 e 0,71.

Pelos valores obtidos para  $\Delta T_{pv}^{lin}$  e  $\Delta T_{pv}^{circ}$  (tanto negativos quanto positivos) são construídas as retas da figura 4.4, a partir do modelo de mínimos quadrados. Os coeficientes lineares e angulares dessas retas serão interpretados a partir da equação (3.11b).

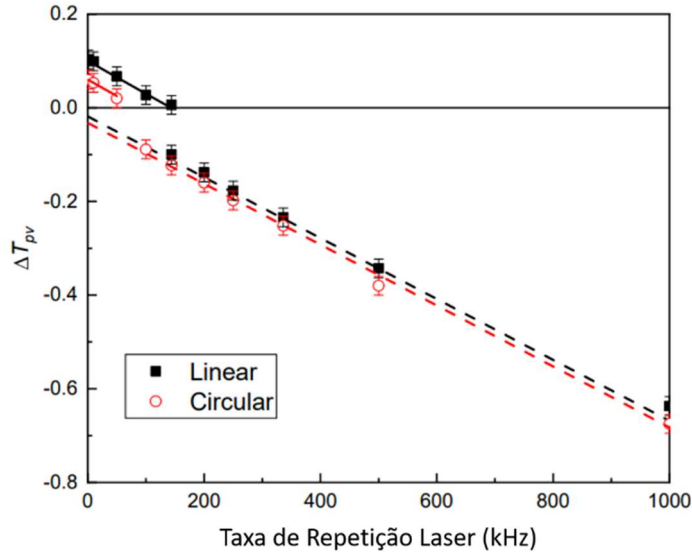


Figura 4.4 – Valores de  $\Delta T_{pv}$  para polarização linear e circular, correspondentes ao  $\text{CS}_2$  contaminado em função da taxa de repetição. O *fitting* das curvas (linha preta e linha vermelha) é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos valores positivos de  $\Delta T_{pv}$  toma-se a Eq. (3.12a) para determinar:  $\mathbf{a} = (0, 10 \pm 0, 01)$ ,  $\mathbf{a}' = (0, 06 \pm 0, 01)$ ,  $\mathbf{b} = -(7, 0 \pm 0, 4) \times 10^{-4}$  e  $\mathbf{b}' = -(7, 0 \pm 0, 5) \times 10^{-4}$ . As incertezas tornam-se maiores pelo menor número de pontos experimentais e os valores de  $a$  e  $a'$  caem pela metade (quando comparado ao solvente puro) devido a utilização de metade da potência, como esperado. Ou seja, o cálculo de  $n_2^{ele}$  e  $n_2^{ori}$  resulta em aproximadamente o mesmo encontrado para o  $\text{CS}_2$  puro. Ademais, não houve diferença entre  $b$  e  $b'$ , resultando em  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}$  e indicando assim um efeito térmico proveniente da absorção linear (A1F).

Por outro lado, os valores negativos de  $\Delta T_{pv}$  também podem ser analisados a partir da Eq. (3.12b), resultando em:  $c = -(0,02 \pm 0,01)$ ,  $c' = -(0,03 \pm 0,01)$ ,  $d = -(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  e  $d' = -(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-4}$ . Em teoria,  $c$  e  $c'$  poderiam determinar a contribuição eletrônica e orientacional do sinal, porém os coeficientes resultaram em valores negativos e assim não são condizentes com a realidade física do  $\text{CS}_2$ . Ou seja, o forte efeito de lente térmica atrapalha na aquisição das não linearidades rápidas presentes e deve ser calculado apenas pelas baixas taxas de repetição. Já para os coeficientes angulares obtidos, encontra-se em 1 MHz o valor de  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ} = -(0,65 \pm 0,01)$  e também o valor de  $\theta = -(1,2 \pm 0,2)$ , similar ao caso de  $\Delta T_{pv}$  positivo porém com menos incertezas.

Novamente usando os parâmetros do  $\text{CS}_2$ , porém agora com metade da intensidade, obtém-se a absorção efetiva de  $\alpha = (0,18 \pm 0,03) \text{ cm}^{-1}$ , que é levemente diferente da obtida

pelo espectrômetro UV-Vis dada por  $\alpha_0 = 0,28 \text{ cm}^{-1}$ . Acredita-se que essa diferença de cerca de 45% pode ser explicada pelo fato do efeito térmico ( $\theta$ ), Eq. (3.14), depender de múltiplos parâmetros distintos, cada um com uma diferente incerteza, podendo resultar em uma variação significativa que não é considerada aqui.

É claro que é possível assumir que  $\alpha_0$  é conhecido e assim um ou mais parâmetros do solvente ( $K$ ,  $dn/dT$  ou  $\rho c_p$ ) podem ser determinados. De fato, é possível encontrar na literatura uma diferença de até 7 vezes no valor de  $dn/dT$  do  $\text{CS}_2$ .<sup>24</sup>

Como pode-se ver, para detectar e medir a magnitude de linearidades rápidas em uma amostra absorvedora é importante realizar as medidas de VZRP com laser pulsado em baixa taxa de repetição, na qual o efeito térmico cumulativo pode ser negligenciado.

A nova técnica de medidas de VZRP mostrou-se capaz de discriminar simultaneamente os três principais efeitos refrativos não lineares, motivando sua extensão para caracterização de novos materiais, como por exemplo, vidros ópticos e semicondutores.

## 4.2 Medidas de VZRP com *chopper* antes da amostra

Após a discriminação dos três efeitos pela técnica VZRP proposta, foram exploradas novas possibilidades de medidas. A primeira variação foi usar o *chopper* antes da amostra, como mostra a figura 3.9, o que faz com que o *lock-in* de duas fases passe a medir tanto a fase térmica da amostra quanto a magnitude da transmitância do sinal, dadas respectivamente pelo que será traduzido em  $\Delta\phi_{pv}$  e  $\Delta T_{pv}$ . Como veremos, esta simples mudança da posição do *chopper* resultou no desenvolvimento da técnica de VZHRP.

Por exemplo, para o  $\text{CS}_2$  puro sob pulsos com energia de 8 nJ e para o contaminado com energia de 4 nJ, com *chopper* operando em 150 Hz para ambos, os valores encontrados para  $\Delta T_{pv}$  em polarização linear e circular são mostrados na figura 4.5. Nela se comparam os valores obtidos nessa nova configuração com os obtidos pela VZRP proposta.

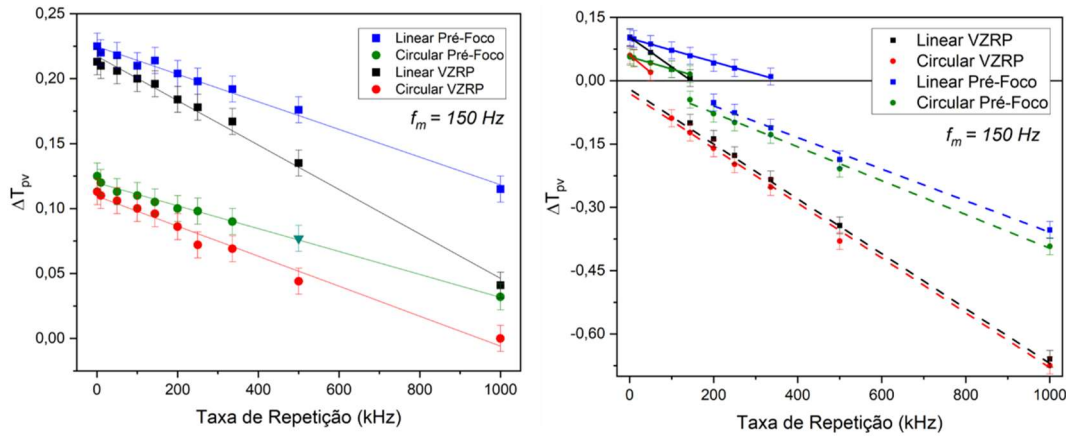


Figura 4.5 – Valores de  $\Delta T_{pv}$  para polarização linear e circular, para o  $\text{CS}_2$  puro (esquerda) e contaminado (direita) em função da taxa de repetição. São comparados os valores encontrados quando o *chopper* é posicionado antes e depois do foco. O *fitting* das curvas é feito a partir do modelo dos mínimos quadrados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que os coeficientes lineares das duas curvas para polarização linear (azul e preta) e das duas para polarização circular (verde e vermelha) são aproximadamente os mesmos, o que implica que a posição do *chopper* não interfere na medida das não linearidades rápidas, representadas por  $\Delta T_{pv}^{ele}$  e  $\Delta T_{pv}^{ori}$ . Porém, são encontradas retas com diferentes inclinações, o que significa que são medidos diferentes efeitos térmicos dos obtidos pela VZRP com *chopper* antes ou depois da amostra.

Ademais, colocando-se o *chopper* antes da amostra, como descrito na teoria de VZHRP, um sinal de fase aparece e tanto o sinal de fase quanto o de magnitude dependem da frequência de modulação do *chopper*. Pela figura 4.6, percebe-se que diferentes frequências do *chopper* fornecem valores de  $\Delta\phi_{pv}$  e  $\Delta T_{pv}$  diferentes.

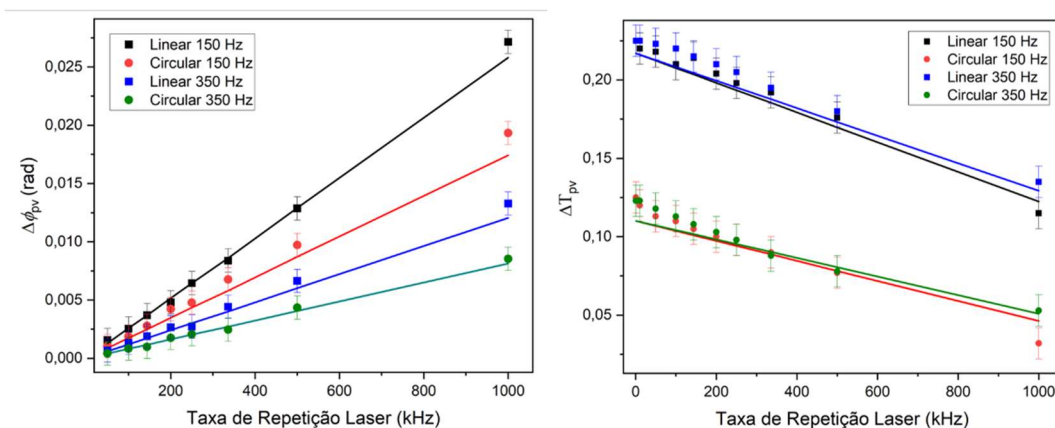


Figura 4.6 – Valores de  $\Delta\phi_{pv}$  (esquerda) e  $\Delta T_{pv}$  (direita) para polarização linear e circular, para o  $\text{CS}_2$  puro em função da taxa de repetição. São comparados os valores encontrados para diferentes frequências do *chopper* posicionado antes da amostra, sendo as linhas contínuas dadas pelo modelo proposto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de deslocamento de fase ( $\Delta\phi_{pv}$ ) são tomados em módulo, já que as curvas se apresentam na configuração vale-pico, que seria negativa. Esse fato confirma que as fases medidas são exatamente manifestações do efeito térmico, já que para o CS<sub>2</sub> espera-se medir  $\Delta n^{ter} < 0$ . O mesmo pode ser observado para o caso do CS<sub>2</sub> contaminado, com exceção de que os valores de  $\Delta\phi_{pv}^{lin}$  e  $\Delta\phi_{pv}^{circ}$  são aproximadamente os mesmos, devido a A1F.

Para o entendimento completo do sinal de fase e magnitude deve-se utilizar as equações que regem a técnica de VZHRP, equações (3.29a) e (3.30a), considerando que a contribuição térmica diminui linearmente conforme a taxa de repetição do laser diminui. Na figura 4.6 os *fittings* propostos (linhas contínuas) foram feitos justamente pelas equações citadas, porém para isso foi antes necessária a realização das medidas de VZHRP, que são introduzidas na próxima subseção, já que sem elas não seria possível determinar o valor de  $\delta$ .

Algo interessante que se observa é que se a frequência do *chopper* for bem maior que a frequência característica do efeito térmico percebe-se que o efeito térmico cai pela metade, em relação ao detectado pela VZRP. Isso pode ser constatado ao se fazer  $\delta \rightarrow \infty$  na equação (3.29a) e pode, de certa maneira, ser visualizado pela figura 4.5, considerando que mesmo a frequência não sendo alta o suficiente, já encontra-se algo próximo da condição de  $\Delta T_{pv}(f)|_{cho\ pré} \approx \Delta T_{pv}(f/2)|_{chopper\ pós}$ .

Ou seja, caso um laboratório não possua um sistema laser de pulsos ultracurtos com taxa de repetição controlável, pode-se realizar uma estimativa das três não linearidades refrativas (eletrônica, orientacional e térmica) com apenas 4 medidas de VZRP: 2 com o *chopper* pós-amostra (para polarização linear e circular) e 2 com *chopper* pré-amostra (para polarização linear e circular).

Porém, as retas seriam determinadas a partir de apenas 2 pontos cada, aumentando em muito as incertezas. Além disso, precisaria ter-se de antemão o conhecimento do tempo de resposta do efeito térmico ( $\tau$ ) do material para saber qual frequência do *chopper* utilizar, carregando mais imprecisões considerando a grande incerteza já intrínseca às medidas.

Dessa maneira, trata-se essa abordagem apenas como uma rápida maneira de estimar os valores das não linearidades, o que se recomenda é o uso da VZRP (reiterando a importância do *chopper* estar posicionado após a amostra), caso disponha-se de laser com taxa de repetição variável, ou o uso da VZHRP, que será detalhada na próxima subseção, caso não disponha.

### 4.3 Medidas de VZHRP

Para que a técnica de VZHRP funcione de forma completa, é necessário realizar as medidas em função da frequência do *chopper*. As medidas foram feitas em CS<sub>2</sub> puro, com energia por pulso de 8 nJ, e em CS<sub>2</sub> contaminado com a metade da energia. A taxa de repetição do laser foi mantida fixa em 1 MHz, garantindo assim a formação de uma boa de lente térmica devido ao efeito térmico cumulativo, além do efeito Kerr presente. O *chopper* teve sua frequência variada de 10 a 2000 Hz, procurando abordar tanto o regime de baixas quanto o de altas frequências. Para isso, foram necessárias utilizar duas pás diferentes: uma para as medidas até 400 Hz e outra para as medidas de 400 a 2000 Hz.

Para o solvente puro, as medidas do deslocamento de fase,  $\Delta\phi_{pv}$ , são mostradas na figura 4.7. Os valores para frequência do *chopper* ( $f_m$ ) são convertidos em  $\delta$  a partir do valor de pico das curvas. Vale ressaltar que as fases medidas estão em módulo, já que se apresentam na configuração vale-pico, que seria negativa.

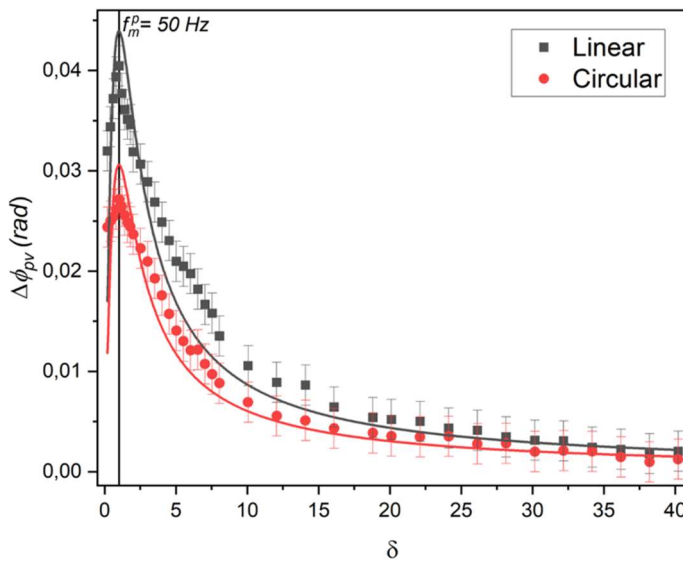


Figura 4.7 – Medidas de VZHRP, em polarização linear e circular, para o deslocamento de fase do CS<sub>2</sub> puro em 1 MHz em função da frequência do *chopper*. A frequência de pico é 50 Hz e a partir dela os valores são convertidos em  $\delta$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tanto para a polarização linear, quanto para a circular, o pico de  $\Delta\phi_{pv}$  é detectado em  $f_m = 50 \text{ Hz}$ . Pela equação (3.25) encontra-se um tempo de resposta do efeito térmico da ordem de  $\tau \approx 3,18 \text{ ms}$ , condizente com o valor da literatura<sup>50</sup>.

Observam-se valores diferentes de  $\Delta\phi_{pv}$  para polarização linear e circular, indicando que o mecanismo dominante de absorção não é a A1F. Ademais, para o ajuste teórico dos pontos experimentais é usado *fitting* do tipo  $\Delta\phi_{pv}^{lin,circ}(\delta) = a_{lin,circ} \frac{\delta}{(1+\delta^2)}$ , na qual o

parâmetro  $a$  deve ser ajustado. São obtidos:  $a_{lin} = (0,088 \pm 0,003)$  e  $a_{circ} = (0,061 \pm 0,002)$ .

Em comparação com a equação (3.32a) pode-se calcular  $\theta_{lin} = -(0,41 \pm 0,01)$  e  $\theta_{circ} = -(0,284 \pm 0,009)$ , nas quais os sinais de negativo são colocados considerando que a fase apresentada no gráfico está em módulo, apenas para melhor visualização da curva. Esses valores são equivalentes aos encontrados pela VZRP, e a partir da razão deles encontra-se valor próximo a 1,5, indicando novamente a absorção de dois fótons (A2F).

Simultaneamente foram obtidos os valores para amplitude da magnitude do sinal, que são traduzidos em  $T(z)$ . A figura 4.8 mostra os resultados obtidos para  $\Delta T_{pv}$  para polarização linear e circular, também em taxa de repetição fixa de 1 MHz.

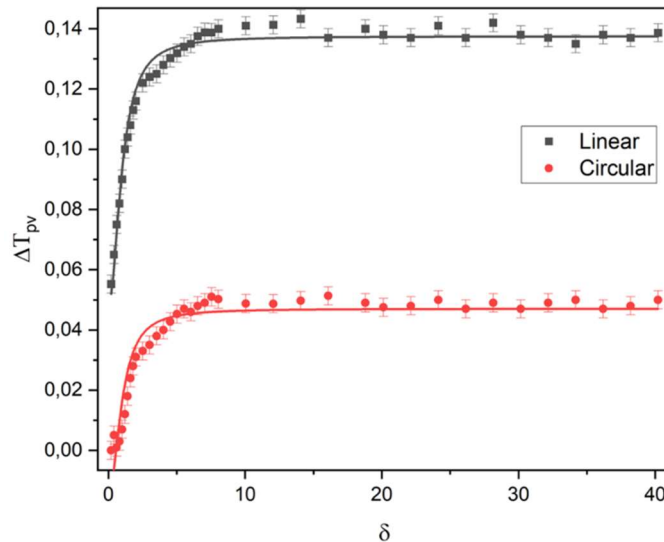


Figura 4.8 – Medidas de  $\Delta T_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o  $CS_2$  puro em 1 MHz em função da frequência do *chopper*. As linhas contínuas seguem o *fitting* proposto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O regime de mais baixa frequência fornece resultados próximos ao caso de efeito térmico saturado (VZRP), como visto pelo gráfico em  $\delta \rightarrow 0$ , que resulta em  $\Delta T_{pv}|_{lin} \approx 0,055$  e em  $\Delta T_{pv}|_{circ} \approx 0$ , coerente com  $\Delta T_{pv}^{lin}|_{VZRP}(1MHz) \approx 0,041$  e  $\Delta T_{pv}^{circ}|_{VZRP} \approx 0$ . A discrepância existente se deve ao alto ruído presente ao utilizar  $f_m = 10 Hz$  e a incapacidade de medir  $f_m = 0$  para comparação mais justa.

O ajuste teórico para os dados experimentais, ilustrado pelas linhas contínuas da Figura 4.8, é  $\Delta T_{pv}^{lin,circ}(\delta) = a_{lin,circ} \frac{(2+\delta^2)}{(1+\delta^2)} + b_{lin,circ}$ , no qual os parâmetros  $a$  e  $b$  devem ser ajustados. Os valores encontrados são:  $a_{lin} = -(0,089 \pm 0,002)$ ,  $b_{lin} = (0,227 \pm 0,002)$ ,  $a_{circ} = -(0,062 \pm 0,003)$  e  $b_{circ} = (0,109 \pm 0,004)$ . Pelo parâmetro  $a$  e pela equação

(3.29a) chega-se em  $\theta_{lin} = -(0,414 \pm 0,009)$  e  $\theta_{circ} = -(0,28 \pm 0,01)$ , equivalentes aos valores encontrados pela análise de  $\Delta\phi_{pv}$  e condizentes com os determinados pela VZRP, com erros da ordem de 4%.

A partir da mesma equação e com o parâmetro  $b$  são calculados  $(\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}) = (0,227 \pm 0,002)$  e  $(\frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4}) = (0,109 \pm 0,004)$ , que podem ser discriminados por um sistema simples de duas equações e duas variáveis, resultando em  $\Delta T_{pv}^{ele} = (0,13 \pm 0,01)$  e  $\Delta T_{pv}^{ori} = (0,10 \pm 0,01)$ , que são valores razoavelmente próximos de  $\Delta T_{pv}^{ele} = (0,134 \pm 0,002)$  e  $\Delta T_{pv}^{ori} = (0,083 \pm 0,002)$ , dados pela VZRP anteriormente. Alternativamente, são encontrados os valores de  $n_2^{ele}(515nm) = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-1} \frac{m^2}{W}$  e de  $n_2^{ori}(200fs) = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$ , que são próximos aos da VZRP,  $n_2^{ele}(515 nm) = (2,90 \pm 0,04) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$  e  $n_2^{ori}(200fs) = (1,80 \pm 0,04) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$ , com exceção ao fato de que a contribuição orientacional dada pela VZHRP encontra-se maior, provavelmente devido ao ruído presente em medidas de  $\Delta T_{pv}$  para baixíssimas frequências do *chopper*.

Ademais, a partir da diferença entre os valores de  $\Delta T_{pv}$  para baixas e altas frequências, pela Eq. (3.29a), encontra-se  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = -(0,207 \pm 0,005)$  e  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{circ} = -(0,122 \pm 0,006)$ , coerentes com  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = -(0,209 \pm 0,006)$  e  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{circ} = -(0,140 \pm 0,007)$ , dados pela VZRP. Acredita-se que no caso circular o valor é ligeiramente menor que o esperado devido ao fato de que para baixíssimas frequências o valor de  $\Delta T_{pv}$  torna-se nulo e tende a ficar negativo, porém isto não é mensurável devido à relação sinal-ruído.

Para o solvente contaminado, as medidas do deslocamento de fase,  $\Delta\phi_{pv}$ , são mostradas na figura 4.9. As condições experimentais são as mesmas, com exceção à utilização de metade da energia por pulso. Novamente as fases medidas estão em módulo, já que na verdade são negativas e os valores para frequência do *chopper* ( $f_m$ ) são convertidos em  $\delta$  a partir do valor de pico das curvas.



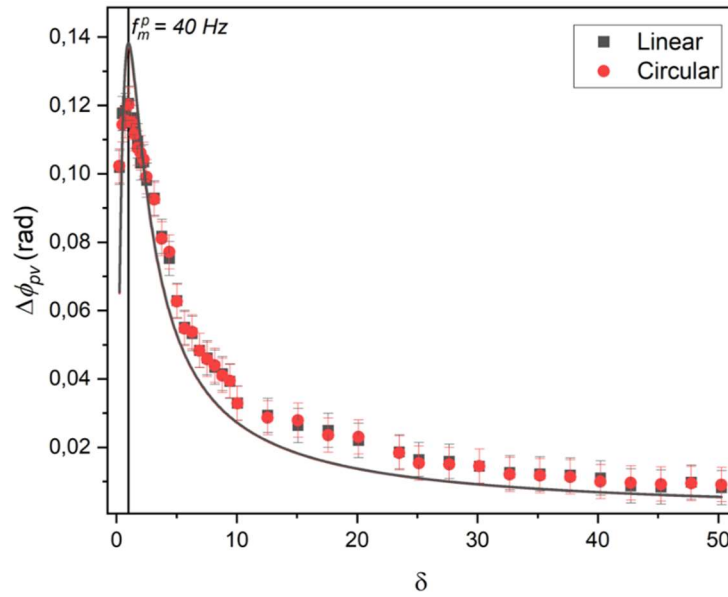


Figura 4.9 – Medidas de  $\Delta\phi_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o  $\text{CS}_2$  contaminado em 1 MHz em função da frequência do *chopper*. A frequência de pico é 40 Hz e a partir dela os valores são convertidos em  $\delta$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O pico é encontrado em  $f_m = 40$  Hz, para ambas polarizações. Dessa maneira, a duração do efeito térmico é levemente maior do que para o solvente puro, resultando em  $\tau \approx 3,98$  ms. Esse resultado de resposta temporal mais lenta pode tanto ser um reflexo da dominância da A1F sobre a A2F, induzida na amostra pelo DR13, quanto apenas uma imprecisão na determinação do pico. De qualquer modo, é um resultado com ordem de grandeza condizente com a esperada, pela Tabela 2.1.

As curvas são aproximadamente invariantes em relação a polarização utilizada, evidenciando a absorção linear como mecanismo dominante térmico. A equação utilizada para o ajuste teórico das curvas foi  $\Delta\phi_{pv}^{lin,circ}(\delta) = a_{lin,circ} \frac{\delta}{(1+\delta^2)}$ , sendo  $a$  o parâmetro de ajuste. O valor encontrado é  $a_{lin} \approx a_{circ} = (0,275 \pm 0,003)$  resultando, pela equação (3.32b), em  $\theta_{lin} \approx \theta_{circ} = (1,05 \pm 0,01)$ .

O resultado encontrado é um pouco abaixo do esperado de  $\theta_{lin}^{VZRP} = \theta_{circ}^{VZRP} = (1,2 \pm 0,2)$ , cerca de 13%, evidenciando a dificuldade em medir o deslocamento de fase para o solvente contaminado. Além disso, percebe-se que o ajuste não consegue satisfazer ao mesmo tempo o regime de altas e baixas frequências, motivando estudos futuros no entendimento da dinâmica da transição entre os regimes.

Os resultados simultaneamente obtidos para amplitude da magnitude do sinal estão presentes na figura 4.10. Nela é proposto o modelo teórico  $\Delta T_{pv}^{lin,circ}(\delta) = a_{lin,circ} \frac{(2+\delta^2)}{(1+\delta^2)} + b_{lin,circ}$ , no qual os parâmetros  $a$  e  $b$  devem ser ajustados.

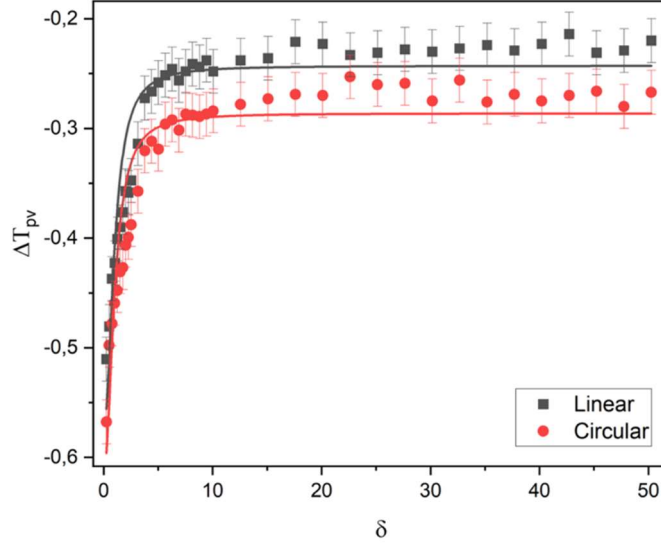


Figura 4.10 – Medidas de  $\Delta T_{pv}$ , em polarização linear e circular, para o  $CS_2$  contaminado em 1 MHz em função da frequência da *chopper*. As linhas contínuas seguem o *fitting* proposto.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores encontrados são:  $a_{lin} = -(0,33 \pm 0,02)$ ,  $b_{lin} = (0,09 \pm 0,02)$ ,  $a_{circ} = -(0,33 \pm 0,02)$  e  $b_{circ} = (0,04 \pm 0,02)$ . Dessa maneira, pelos parâmetros  $a$  são encontrados  $\theta_{lin} = \theta_{circ} = -(1,26 \pm 0,08)$ , que quando comparadas com a VZRP demonstram grande coerência, com erro da ordem de 5%. Além disso,  $\theta_{lin}/\theta_{circ} \approx 1$ , como esperado para A1F.

Por  $b$  são encontrados  $(\Delta T_{pv}^{ele} + \Delta T_{pv}^{ori}) = (0,13 \pm 0,03) e \left( \frac{\Delta T_{pv}^{ele}}{1,5} + \frac{\Delta T_{pv}^{ori}}{4} \right) = (0,06 \pm 0,03)$ , que a partir da resolução do sistema de duas equações discrimina-se  $\Delta T_{pv}^{ele} = (0,064 \pm 0,005)$  e  $\Delta T_{pv}^{ori} = (0,050 \pm 0,006)$ , que são valores razoavelmente próximos de  $\Delta T_{pv}^{ele} = (0,067 \pm 0,001)$  e  $\Delta T_{pv}^{ori} = (0,042 \pm 0,001)$ , dados pela VZRP anteriormente. Logo, são encontrados aproximadamente os mesmos valores para  $n_2^{ele}(515nm)$  e  $n_2^{ori}(200fs)$ .

Pode-se também utilizar da Eq. (3.15) e encontrar  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin} = \Delta T_{pv}^{ther}|_{circ} = -(0,66 \pm 0,04)$ , que é equivalente ao valor de  $\Delta T_{pv}^{ter}|_{lin}(1MHz) = \Delta T_{pv}^{ter}|_{circ}(1MHz) = -(0,65 \pm 0,01)$  obtida anteriormente pela VZRP.

Como comentado, equações que melhor lidem com a dinâmica da transição da fase térmica de  $0,524 \theta$  para  $0,406 \Delta \Phi_0$  ainda estão em desenvolvimento. Já estão sendo realizadas

medidas em vidros ópticos de calibração, com intuito de caracterizar novos materiais e assim buscar novas maneiras de aperfeiçoar o modelo.

Por enquanto, avalia-se que a VZHRP tem o potencial de se consolidar como uma técnica de discriminação simultânea dos três principais efeitos não lineares refrativos com o bônus da determinação da resposta temporal da lente térmica. A tabela 4.1 resume os resultados obtidos em comparação com a VZRP.

Tabela 4.1 – Todos parâmetros obtidos para CS<sub>2</sub> puro e contaminado pelas técnicas VZRP e VZHRP.

Parâmetro	VZRP	VZHRP
$\Delta T_{pv}^{ele}(515\text{ nm})$	$0,134 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,01$
$n_2^{ele}(515\text{ nm}) \times 10^{-19} m^2/W$	$2,90 \pm 0,04$	$2,8 \pm 0,2$
$\Delta T_{pv}^{ori}(200\text{ fs})$	$0,083 \pm 0,002$	$0,10 \pm 0,01$
$n_2^{ori}(200\text{ fs}) \times 10^{-19} m^2/W$	$1,80 \pm 0,04$	$2,2 \pm 0,2$
$\Delta T_{pv}^{ter} _{lin}(1\text{ MHz}) - \text{CS}_2 \text{ Puro}$	$-(0,209 \pm 0,006)$	$-(0,207 \pm 0,005)$
$\theta_{lin}(1\text{ MHz}) - \text{CS}_2 \text{ Puro}$	$-(0,40 \pm 0,01)$	$-(0,414 \pm 0,009)$
$\Delta T_{pv}^{ter}(1\text{ MHz}) - \text{CS}_2 \text{ Contaminado}$	$-(0,65 \pm 0,01)$	$-(0,66 \pm 0,04),$
$\theta(1\text{ MHz}) - \text{CS}_2 \text{ Contaminado}$	$-(1,2 \pm 0,2)$	$-(1,26 \pm 0,08)$
$\tau(ms) - \text{CS}_2 \text{ Puro}$	X	$\approx 3,18$
$\tau(ms) - \text{CS}_2 \text{ Contaminado}$	X	$\approx 3,98$

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4 Medidas de RNLPE

Primeiramente, são ilustradas as medidas de deslocamento de fase, traduzidas pelo ângulo  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}$ , em função do deslocamento em diferentes taxas de repetição do laser, para CS<sub>2</sub> puro e contaminado. A figura 4.11 apresenta os dados experimentais em forma de linhas contínuas apenas para melhor visualização.

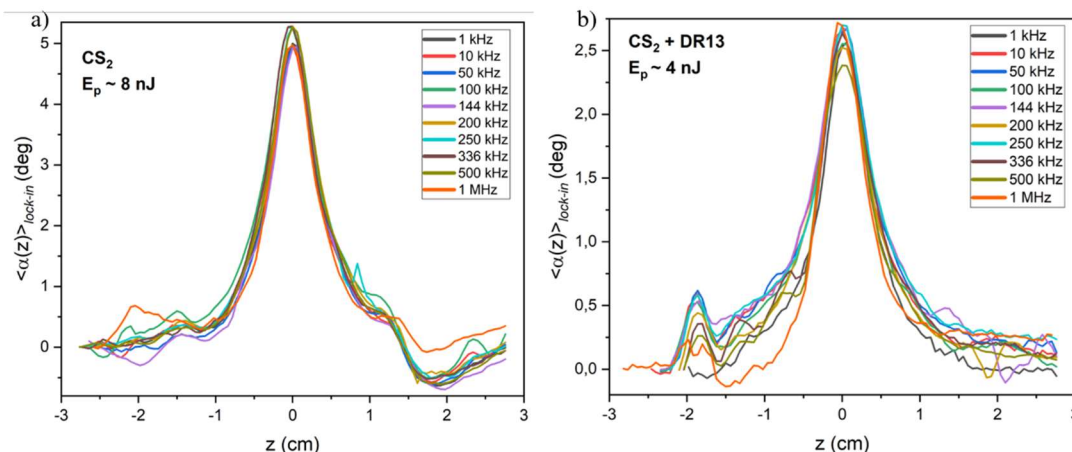


Figura 4.11 – Valores de  $\langle \alpha(z) \rangle_{\text{lock-in}}$  para diferentes taxas de repetição tanto para o a)  $\text{CS}_2$  puro quanto para b) o contaminado.  
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que, como esperado, as medidas de RNLPE são “cegas” a efeitos térmicos, já que os resultados para diferentes taxas de repetição do laser são equivalentes, indicando que efeitos cumulativos entre os pulsos não são detectados. Há certa variação no valor máximo obtido pelas curvas devido à incerteza das medidas e aos ruídos. A figura 4.12 sintetiza os valores máximos para cada taxa de repetição e apresenta as médias em forma de linhas contínuas.

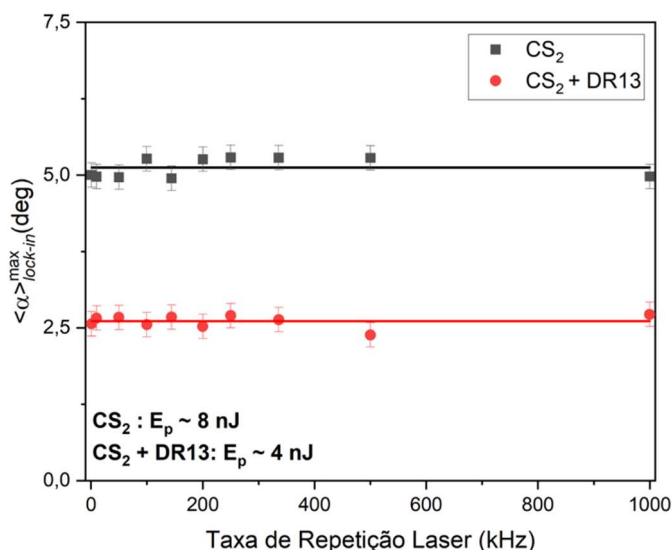


Figura 4.12 – Valores de  $\langle \alpha \rangle_{\text{lock-in}}^{\text{max}}$  para cada taxa de repetição do laser, para  $\text{CS}_2$  puro e contaminado. As linhas contínuas representam os valores médios.  
 Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que os valores para o solvente contaminado são praticamente todos a metade em comparação aos do solvente puro, já que a potência (para cada taxa de repetição) é metade da utilizada e a equação depende linearmente de  $I_0$  (consequentemente também de  $P$ ). Os

valores médios encontrados são  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}^{max} = (5,1 \pm 0,2)^\circ$  para o solvente puro e  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}^{max} = (2,6 \pm 0,1)^\circ$  para o contaminado.

Ou seja, confirma-se que a adição do corante contribui basicamente apenas termicamente para a resposta efetiva, já que apenas a mudança da potência foi determinante para a mudança dos resultados. Vale destacar também que a utilização do metanol para dissolver o corante DR13 em  $CS_2$  tem influência desprezível no sinal de RNLPE encontrado, por apresentar baixo  $n_2$ .<sup>51</sup>

As curvas mostradas na Figura 4.11 podem ser usadas para propor uma maneira de discriminar as contribuições eletrônica e orientacional, a partir das equações (3.33) e (3.34). Como primeira análise, propõe-se o ajuste teórico do tipo

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}^{ele} + \langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}^{ori}}{2} = \frac{1}{2} \left( \frac{2 n_2^{ele}}{3} + \frac{3 n_2^{ori}}{2} \right) \times \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{c} \frac{\text{sen}(2\phi)}{2} (n_0 z_0) I_0 \left[ \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_B}{z_0} \right) - \text{tg}^{-1} \left( \frac{z_A}{z_0} \right) \right], \quad (4.1)$$

que, por simplicidade, é descrito pela média entre os valores esperados para as duas não linearidades. Para o  $CS_2$ , esta suposição é justa devido às não linearidades ultrarrápidas apresentarem magnitudes parecidas. A figura 4.13 se utiliza da média das curvas experimentais encontradas para mostrar o resultado desta proposta.

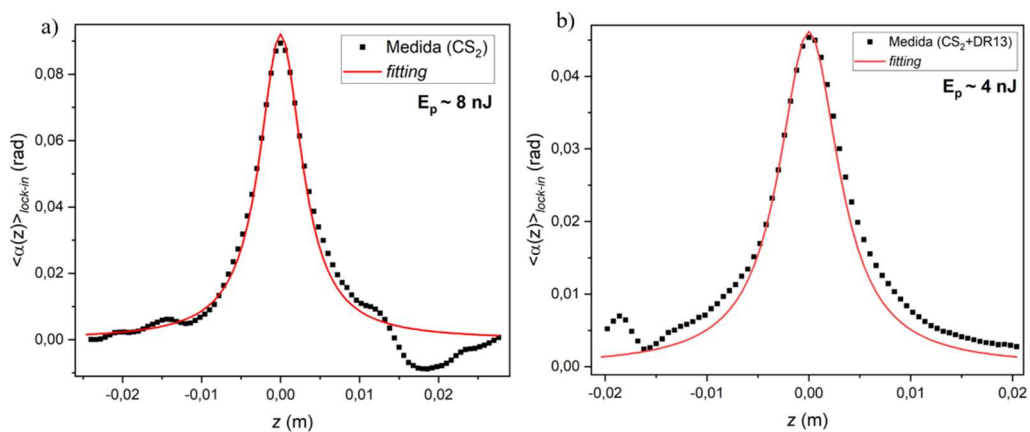


Figura 4.13 – Médias das curvas obtidas pelas medidas de RNLPE para diferentes taxas de repetição laser com ajustes teóricos propostos (linhas vermelhas) pela equação 4.1.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se que as linhas contínuas vermelhas, representando a equação (4.1), são bastante coincidentes com os pontos experimentais, sendo inclusive ajustadas, tanto para o

solvente puro quanto para o contaminado, pelos valores  $n_2^{ele} = (2,9 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ m}^2/W$  e  $n_2^{ori} = (1,8 \pm 0,1) \times 10^{-1} \text{ m}^2/W$ , equivalentes aos encontrados pela VZRP. Isso indica que é possível discriminar os efeitos não lineares refrativos a partir do sinal efetivo da RNLPE, motivando estudos futuros em novos materiais.

Ainda não se pode afirmar que a simples média utilizada na Eq. (4.1) será suficiente para discriminar o Efeito Kerr em casos que a contribuição eletrônica tem ordem de grandeza diferente da orientacional, porém acredita-se que seguirá relação análoga. Para averiguar a contribuição mais precisa de cada não linearidade poderiam ser realizadas medidas em função da duração do pulso, por exemplo<sup>14</sup>.

Em seguida, o ângulo da lâmina de quarto de onda foi variado com intuito de verificar a modulação do sinal e testar a equação (3.38). A figura 4.14 mostra os resultados.

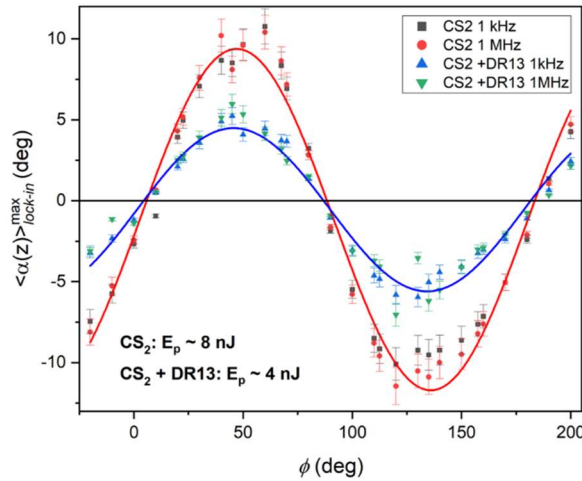


Figura 4.14 – Valores de  $\langle \alpha \rangle_{lock-in}^{max}$  para diferentes ângulos da lâmina de quarto de onda, implicando em diferentes polarizações. As linhas contínuas seguem *fitting* senoidal.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Novamente foi verificada a invariância dos dados experimentais em relação a taxa de repetição do laser, ou seja, em relação aos efeitos térmicos. Além disso, foi confirmada a modulação senoidal com o estado de polarização do laser. Fazendo-se um ajuste teórico com uma função senoidal, são determinados os ângulos máximos em relação a polarização utilizada, denominados  $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-in}$ . Como esperado eles ocorrem aproximadamente em  $\phi = 45^\circ$  e resultam em  $\langle \alpha_{max} \rangle_{lo} \approx 9,4^\circ (0,164 \text{ rad})$  para o solvente puro e para o contaminado  $\langle \alpha_{max} \rangle_{lock-} \approx 4,6^\circ (0,080 \text{ rad})$ , lembrando que a potência média do laser utilizada foi a metade para o CS<sub>2</sub> contaminado em cada taxa de repetição.

Pela equação (3.38) são obtidos  $\gamma \approx 3,26$  para o solvente puro e  $\gamma \approx 3,34$  para o contaminado, sendo ambos próximos entre si e intermediários a 8/3 (caso puramente

orientacional) e 6 (caso puramente eletrônico). Esse fato indica que essa pode ser uma possível maneira de discriminar os dois efeitos, porém ainda não foi feito nenhum estudo mais profundo neste sentido.

Como próximo passo pretende-se realizar medidas em cubetas com maior espessura, visando utilizar a própria dispersão da velocidade de grupo (GVD) do material para induzir uma mudança na duração temporal do pulso enquanto ele é propagado no meio<sup>52</sup>. Dessa maneira, as curvas da figura 4.13 deveriam variar proporcionalmente ao efeito orientacional enquanto o efeito eletrônico é mantido constante, fornecendo uma maneira de discriminar dos efeitos.

Por fim, também se pode realizar medidas simultâneas de VZ caso se use uma abertura e se registre  $T(z)$  das medidas pelo *lock-in* através da amplitude da magnitude do sinal. A figura 4.15 ilustra os resultados preliminares obtidos em comparação com os obtidos pela VZRP.

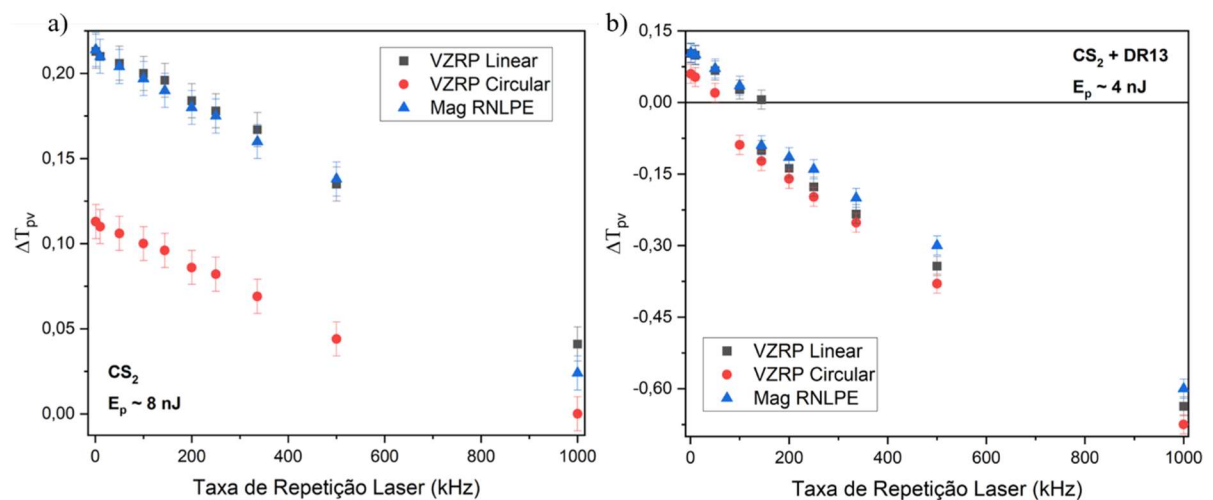


Figura 4.15 – Medidas de  $\Delta T_{pv}$  obtidas pela RNLPE, em polarização elíptica, em comparação com as medidas de VZRP para polarização linear e circular, para a)  $CS_2$  puro e b) contaminado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Nota-se que mesmo sendo utilizada polarização elíptica para o cálculo de  $\Delta T_{pv}$  são obtidos aproximadamente os mesmos valores de  $\Delta T_{pv}^{lin}$  dados pela VZRP, tanto no solvente puro quanto no contaminado. Este comportamento ainda deve ser estudado, uma vez que se esperava um sinal com valor intermediário entre os obtidos com polarização linear e circular.

Como perspectivas futuras, serão conduzidas medidas para entender o comportamento ilustrado na Figura 4.15 e para desenvolver uma nova técnica experimental que unifique a

RNLPE e a VZRP, a partir da utilização de polarizações elípticas ao invés de simplesmente a linear e a circular.



## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram propostas três técnicas experimentais de feixe único para discriminar e quantificar de forma precisa três diferentes efeitos não lineares refrativos: eletrônico puro, molecular orientacional e térmico, mesmo quando se encontram misturados. Todas elas exploram de certa forma a polarização do feixe laser, seja linear, elíptico ou circular, de maneira a discriminar as não linearidades.

A primeira técnica foi a Varredura-Z Resolvida em Polarização (VZRP), a qual, realizadas medidas com polarização linear e circular, foi capaz de distinguir e quantificar os efeitos eletrônico e orientacional e, ao mesmo tempo, pela variação da taxa de repetição do laser, obter a magnitude e a origem do efeito térmico lento.

Uma outra técnica proposta foi a Varredura-Z Heterodina Resolvida em Polarização (VZHRP), na qual, além do uso da polarização linear e circular, foi utilizado um *chopper* óptico e detecção heterodina pela primeira vez. Neste caso, pôde-se detectar o efeito térmico de forma isolada sem a necessidade da variação da taxa de repetição do laser, além de obter as contribuições eletrônica e orientacional.

Já a técnica de Rotação Não Linear da Polarização Elíptica (RNLPE) foi empregada como complemento e averiguação dos resultados obtidos pelas outras duas técnicas. A RNLPE tem como característica fundamental ser insensível ao efeito térmico, ou sejam, medir apenas os efeitos eletrônico e orientacional.

Estas três técnicas foram empregadas para estudar duas amostras, o solvente dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) puro e o CS<sub>2</sub> contaminado com o corante Disperse Red 13 (DR13). Como se sabe, trata-se de um ótimo material para calibração pois possui altas não linearidades e já foi bastante estudado na literatura. Enquanto o solvente puro tem efeito térmico gerado principalmente pela absorção não linear de dois fótons (A2F), o contaminado tem pela absorção linear de um fóton (A1F).

Neste trabalho, foi utilizado um sistema laser de pulsos ultracurtos, Carbide (Light Conversion), com a possibilidade do controle da taxa de repetição (exemplo: 1 kHz a 1 MHz) em  $\lambda=515$  nm e com  $\tau=200$  fs, sendo a energia por pulso empregada igual a 8 nJ para o solvente puro e 4 nJ para o contaminado. Os resultados obtidos para a VZRP foram  $n_2^{ele}(515\text{ nm}) = (2,90 \pm 0,04) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$  e  $n_2^{ori}(200\text{ fs}) = (1,80 \pm 0,04) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$  para as não linearidades rápidas e para o efeito térmico  $\theta_{lin}(1\text{ MHz}) = -(0,40 \pm 0,01)$  e  $\theta(1\text{ MHz}) = -(1,2 \pm 0,2)$ , para o solvente puro e contaminado, respectivamente. Já para a

VZHRP, obteve-se  $n_2^{ele}(515nm) = (2,8 \pm 0,2) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$  e  $n_2^{ori}(200fs) = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-19} \frac{m^2}{W}$ , além de  $\theta_{lin}(1MHz) = -(0,414 \pm 0,009)$  para solvente puro e  $\theta(1MHz) = -(1,26 \pm 0,08)$  para o contaminado.

Os resultados obtidos pelas três técnicas são compatíveis entre si e coerentes com os valores da literatura, sendo também confirmados pelas medidas das não linearidades eletrônica e orientacional da RNLPE. Devido aos bons resultados obtidos em  $CS_2$ , acredita-se que a metodologia desenvolvida neste trabalho pode ser aplicada para caracterizar outros materiais como vidros ópticos, semicondutores, solventes em geral, etc. com o enfoque de discriminar e quantificar diferentes efeitos não lineares.

## REFERÊNCIAS

- 1 SIBBETT, W.; LAGATSKY, A. A.; BROWN, C. T. A. The development and application of femtosecond laser systems. **Optics Express**, v. 20, n. 7, p. 6989, 2012. DOI: 10.1364/OE.20.006989.
- 2 JALALI, Bahram; FATHPOUR, Sasan. Silicon Photonics. **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n. 12, p. 4600–4615, 2006. DOI: 10.1109/JLT.2006.885782.
- 3 CHAI, Zhen *et al.* Ultrafast All-Optical Switching. **Advanced Optical Materials**, v. 5, n. 7, 2017. DOI: 10.1002/adom.201600665.
- 4 SASIKALA, V.; CHITRA, K. All optical switching and associated technologies: a review. **Journal of Optics**, v. 47, n. 3, p. 307–317, 2018. DOI: 10.1007/s12596-018-0452-3.
- 5 ASOBE, Masaki. Nonlinear optical properties of chalcogenide glass fibers and their application to all-optical switching. **Optical Fiber Technology**, v. 3, n. 2, p. 142–148, 1997. DOI: 10.1006/ofte.1997.0214.
- 6 DELONG, K. W.; STEGEMAN, G. I. Two-photon absorption as a limitation to all-optical waveguide switching in semiconductors. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 20, p. 2063–2064, 1990. DOI: 10.1063/1.103941.
- 7 DERKOWSKA-ZIELINSKA, Beata *et al.* All-optical poling and two-photon absorption in heterocyclic azo dyes with different side groups. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 1, p. 725–734, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b10621.
- 8 MISOGUTI, L.; MENDONÇA, C. R.; ZILIO, S. C. Characterization of dynamic optical nonlinearities with pulse trains. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 11, p. 1531–1533, 1999. DOI: 10.1063/1.123606.
- 9 FALCONIERI, Mauro. Thermo-optical effects in Z -scan measurements using high-repetition-rate lasers. **Journal of Optics A: pure and applied optics**, v. 1, n. 6, p. 662–667, 1999. DOI: 10.1088/1464-4258/1/6/302.
- 10 GNOLI, Andrea; RAZZARI, Luca; RIGHINI, Marcofabio. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optics Express**, v. 13, n. 20, p. 7976, 2005. DOI: 10.1364/OPEX.13.007976.
- 11 GOMES, A. S. L. *et al.* Thermally managed eclipse Z-scan. **Optics Express**, v. 15, n. 4, p. 1712, 2007. DOI: 10.1364/OE.15.001712.
- 12 ZHAO, Peng *et al.* Temporal and polarization dependence of the nonlinear optical response of solvents. **Optica**, v. 5, n. 5, p. 583, 2018. DOI: 10.1364/OPTICA.5.000583.
- 13 REICHERT, Matthew *et al.* Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide. **Optica**, v. 1, n. 6, p. 436–445, 2014. DOI: 10.1364/OPTICA.1.000436.

- 14 MIGUEZ, Maria L. *et al.* Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulse width. **Optics Express**, Washington, D.C., v. 25, n. 4, p. 3553, 2017. DOI: 10.1364/OE.25.003553.
- 15 GUEDES, I. *et al.* Heterodyne Z-scan measurements of slow absorbers. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 6, p. 063112, 2007. DOI: 10.1063/1.2713936.
- 16 GUEDES, I. *et al.* Measuring optical nonlinearities using a heterodyne Z-Scan technique. *In: CONFERENCE ON LASERS AND ELECTRO-OPTICS AND 2006 QUANTUM ELECTRONICS AND LASER SCIENCE CONFERENCE, 2006, Anais [...]. : IEEE, 2006.* p. 1–2. DOI: 10.1109/CLEO.2006.4628510.
- 17 LIU, Zhi-Bo *et al.* Discriminating thermal effect in nonlinear-ellipse-rotation-modified Z-scan measurements. **Optics Letters**, v. 36, n. 11, p. 2086, 2011. DOI: 10.1364/OL.36.002086.
- 18 YAN, Xiao-Qing *et al.* Polarization dependence of Z-scan measurement: theory and experiment. **Optics Express**, v. 17, n. 8, p. 6397, 2009. DOI: 10.1364/OE.17.006397.
- 19 CLOSE, D. H. *et al.* 8A2 - The self-focusing of light of different polarizations. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 2, n. 9, p. 553–557, 1966. DOI: 10.1109/JQE.1966.1074077.
- 20 BUNDULIS, Arturs; MIHAILOVS, Igars; RUTKIS, Martins. Origin of the Kerr effect: investigation of solutions by polarization-dependent Z-scan. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 37, n. 6, p. 1806, 2020. DOI: 10.1364/JOSAB.389520.
- 21 MELHADO, Marlon S. *et al.* Discrimination between two distinct nonlinear effects by polarization-resolved Z-scan measurements. **Optics Express**, v. 28, n. 3, p. 3352, 2020. DOI: 10.1364/OE.378270.
- 22 MOYSÉS, R. M.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L. Discrimination of thermal, molecular orientation, and pure electronic refractive nonlinearities using the polarization-resolved Z-scan technique. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 40, n. 4, p. C60, 2023. DOI: 10.1364/JOSAB.482486.
- 23 WICKREMASINGHE, N. *et al.* Eliminating thermal effects in z-scan measurements of thin PTCDA films. **Optics Express**, v. 22, n. 20, p. 23955, 2014. DOI: 10.1364/OE.22.023955.
- 24 GANEEV, R. A. *et al.* Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>. **Applied Physics B**, v. 78, n. 3–4, p. 433–438, 2004. DOI: 10.1007/s00340-003-1389-y.
- 25 WILLIAMS, William E.; SOILEAU, M. J.; VAN STRYLAND, Eric W. Optical switching and n<sub>2</sub> measurements in CS<sub>2</sub>. **Optics Communications**, v. 50, n. 4, p. 256–260, 1984. DOI: 10.1016/0030-4018(84)90328-6.

- 26 MEYER, Henry J.; SHARONOV, Mikhail; ALFANO, Robert R. Ultra-high intensity temporally oscillatory optical Kerr effect in Carbon Disulfide arising from electronic and molecular distortions. **Optics Communications**, v. 524, p. 128806, April 2022. DOI: 10.1016/j.optcom.2022.128806.
- 27 ALSANTALI, Reem I. *et al.* Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. **Dyes and Pigments**, v. 199, p. 110050, 2022. DOI: 10.1016/j.dyepig.2021.110050.
- 28 MOYSÉS, Renato Mafra *et al.* Frequency-resolved microscopic second-order hyperpolarizability of azochromophores: a study on nonlinear all-optical switching applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 25, n. 7, p. 5582–5591, 2023. DOI: 10.1039/D2CP05004H.
- 29 BOYD, Robert W. The nonlinear optical susceptibility. *In: \_\_\_\_\_ Nonlinear optics*. New York : Elsevier, 2008. p. 1–67. DOI: 10.1016/B978-0-12-369470-6.00001-0.
- 30 KRAUSZ, F. *et al.* Extreme nonlinear optics: exposing matter to a few periods of light. **Optics and Photonics News**, v. 9, n. 7, p. 46, 1998. DOI: 10.1364/OPN.9.7.000046.
- 31 BARBANO, Émerson Cristiano. **Técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundo e geração de terceiro harmônico**. 2012. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. DOI: 10.11606/D.76.2012.tde-20042012-172609.
- 32 BOYD, Robert W. Wave-equation description of nonlinear optical interactions. *In: \_\_\_\_\_ Nonlinear Optics*. New York: Elsevier, 2003. p. 67–127. DOI: 10.1016/B978-012121682-5/50003-1.
- 33 ZHANG, X. -C. *et al.* Terahertz optical rectification from a nonlinear organic crystal. **Applied Physics Letters**, v. 61, n. 26, p. 3080–3082, 1992. DOI: 10.1063/1.107968.
- 34 BOYD, Robert W. The intensity-dependent refractive index. *In: \_\_\_\_\_ Nonlinear optics*. [S.l.] : Elsevier, 1992. p. 159–190. DOI: 10.1016/B978-0-12-121680-1.50008-4.
- 35 BASU, Santanu. A review of nonlinear optical organic materials. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 23, n. 2, p. 183–186, 1984. DOI: 10.1021/i300014a001.
- 36 BONI, Leonardo de. **Não linearidades ópticas em azocompostos**. 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004. DOI: 10.11606/T.76.2004.tde-16032005-102425.
- 37 DE BONI, Leonardo *et al.* Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. **ChemPhysChem**, v. 6, n. 6, p. 1121–1125, 2005. DOI: 10.1002/cphc.200400391.
- 38 TZER-HSIANG HUANG *et al.* The transient optical Kerr effect of simple liquids studied with an ultrashort laser with variable pulsewidth. **IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, v. 2, n. 3, p. 756–768, 1996. DOI: 10.1109/2944.571777.

- 39 YASUHIRO SATO, Yasuhiro Sato; RYUJI MORITA, Ryuji Morita; MIKIO YAMASHITA, Mikiyo Yamashita. Study on ultrafast dynamic behaviors of different nonlinear refractive index components in cs 2 using a femtosecond interferometer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 4R, p. 2109, 1997. DOI: 10.1143/JJAP.36.2109.
- 40 BADRAN, Hussain A. Thermal properties of a new dye compound measured by thermal lens effect and Z-scan technique. **Applied Physics B**, v. 119, n. 2, p. 319–326, 2015. DOI: 10.1007/s00340-015-6068-2.
- 41 SHEIK-BAHAE, Mansoor *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990. DOI: 10.1109/3.53394.
- 42 CUPPO, Fabio Luiz Sant’Anna *et al.* Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 19, n. 6, p. 1342, 2002. DOI: 10.1364/JOSAB.19.001342.
- 43 ZANUTO, V. S. *et al.* Single-beam time-resolved cw thermal Z-scan analysis applied in solids. **Optics & Laser Technology**, v. 142, p. 107248, March 2021. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107248.
- 44 MILAM, David. Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. **Applied Optics**, v. 37, n. 3, p. 546, 1998. DOI: 10.1364/AO.37.000546.
- 45 MIGUEZ, Maria Luiza. **Rotação não linear da polarização elíptica: novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas**. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018. DOI: 10.11606/T.76.2018.tde-02022018-153758.
- 46 MIGUEZ, M. L. *et al.* Accurate measurement of nonlinear ellipse rotation using a phase-sensitive method. **Optics Express**, v. 22, n. 21, p. 25530, 2014. DOI: 10.1364/OE.22.025530.
- 47 MIGUEZ, M. L. *et al.* Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples. **Applied Physics B**, v. 120, n. 4, p. 653–658, 2015. DOI: 10.1007/s00340-015-6178-x.
- 48 FERNANDES, J. C. *et al.* Small difference between the nonlinear refractions of normal and deuterated solvents measurable by nonlinear ellipse rotation. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 38, n. 9, p. 2663, 2021. DOI: 10.1364/JOSAB.423211.
- 49 BARBANO, Emerson Cristiano *et al.* Comparative study of electronic and orientational nonlinear refractive indices with nonlinear ellipse rotation measurements. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 33, n. 12, p. E40, 2016. DOI: 10.1364/JOSAB.33.000E40.
- 50 FALCONIERI, M.; SALVETTI, G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS 2. **Applied Physics B: lasers and optics**, v. 69, n. 2, p. 133–136, 1999. DOI: 10.1007/s003400050785.

51 MELHADO, Marlon Dos Santos *et al.* Absolute nonlinear refractive index spectra determination of organic molecules in solutions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 123, n. 4, p. 951–957, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b10984.

52 MOYSÉS, R. M.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L. Single-beam technique for ultrashort pulse characterization based on the nonlinear ellipse rotation signal. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 40, n. 6, p. 1518, 2023. DOI: 10.1364/JOSAB.482484.





## APÊNDICE

### Trabalhos publicados

1. MOYSÉS, Renato Mafra *et al.* Frequency-resolved microscopic second-order hyperpolarizability of azochromophores: a study on nonlinear all-optical switching applications. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 25, n. 7, p. 5582–5591, 2023. DOI: 10.1039/D2CP05004H.
2. MOYSÉS, R. M.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L. Discrimination of thermal, molecular orientation, and pure electronic refractive nonlinearities using the polarization-resolved Z-scan technique. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 40, n. 4, p. C60, 2023. DOI: 10.1364/JOSAB.482486.
3. MOYSÉS, R. M.; BARBANO, E. C.; MISOGUTI, L. single-beam technique for ultrashort pulse characterization based on the nonlinear ellipse rotation signal. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 40, n. 6, p. 1518, 2023. DOI: 10.1364/josab.482484.

### Participações em congressos nacionais

1. "Thermal, orientational and, electronic refractive nonlinearities of CS<sub>2</sub> measured with polarization-resolved Z-scan method and high repetition rate laser," **R. M. Moysés**, E. C. Barbano, and L. Misoguti. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2022.
2. "Temperature nonlinear refraction change measurements of selected solvents" by Laura Catharino Pinhati, Leonardo Santos de Castro, **Renato Mafra Moysés**, Lino Misoguti, Emerson Cristiano Barbano. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2023.
3. "Slow nonlinear refraction measurements using heterodyne Z-scan technique with an optical chopper" by Julia Martins Simão, **Renato Mafra Moysés**, Lino Misoguti, Emerson Cristiano Barbano. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2023.
4. "Heterodyne Z-scan measurements to discriminate the slow thermal nonlinearity in CS<sub>2</sub>" by **Renato Mafra Moysés**, Lino Misoguti, Emerson Cristiano Barbano. Brazilian Physics Society Autumn Meeting, 2023.

### Participações em congressos internacionais

1. **R. M. Moysés**, E. C. Barbano, and L. Misoguti, "Single-beam technique based on nonlinear ellipse rotation measurements for ultrashort pulse characterization," in Latin America Optics and Photonics Conference (2022), paper M3A.2.
2. **R. M. Moysés**, E. C. Barbano, and L. Misoguti, "Polarization-resolved Z-scan measurements for full discrimination among thermal, molecular orientation, and pure

electronic refractive nonlinearities,” in Latin America Optics and Photonics Conference (2022), paper M3A.2.

3. **R. M. Moysés**, L. Misoguti, "Nonlinear refraction and absorption spectra of GaP crystal measurements for all-optical switches figure-of-merit determination," Proc. SPIE 12419, Ultrafast Phenomena and Nanophotonics XXVII, 124190L (15 March 2023); doi: 10.1117/12.2650493
4. **R. M. Moysés**, E. C. Barbano, and L. Misoguti, “Simultaneous determination of the materials’ nonlinear refraction and ultrashort pulse properties by single-beam nonlinear ellipse signal” Ultrafast Optics XIII, UFO XIII, Bariloche, Argentina. (26-31 March 2023).