

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

**Espectroscopia ótica não linear em anel
antirressonante**

Vinícius Castro Ferreira

Porto Alegre
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física

Espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante

Vinícius Castro Ferreira

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e co-orientação do Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre
2016

* Trabalho financiado pela agência CNPq.

“Physics would be dull and life most unfulfilling if all physical phenomena around us were linear. Fortunately we are living in a nonlinear world.”

Yuen-Ron Shen

Agradecimentos

Agradeço minha família, principalmente meus pais. Obrigado pelo apoio ao longo destes anos, por me apresentarem o prazer do conhecimento e por serem fontes de orgulho e inspiração na minha vida.

Agradeço a Magda por todo o carinho e companheirismo ao longo destes anos. Sua presença foi de grande importância para me motivar e auxiliar na superação de diversos obstáculos presentes nesta etapa.

Aos amigos da física, a "Pipo" e a "CG", obrigado pelas risadas no "RU", pelos momentos de motivação, de discussões existenciais na hora do café e pelos churrascos e pizzas. Todos estes momentos fortaleceram as amizades.

Aos amigos de Canoas, principalmente aos da "Bolo", meu muito obrigado. Todos os momentos de descontração, ensaios e discussões foram de muito proveito.

Aos colegas de laboratório, agradeço pelas discussões, aprendizado e auxílio nas tarefas. Quando se trabalha com pessoas agradáveis os afazeres são mais proveitosos.

Ao meus orientadores, Ricardo e Jandir, por todo o auxílio e elucidação de diversas dúvidas. Em especial ao Ricardo, pela orientação, amizade e conversas produtivas.

Por fim, agradeço a UFRGS e ao IF pela estrutura fornecida e ao CNPq pelo auxílio financeiro aos estudos.

Resumo

Este trabalho abordará uma breve descrição de fenômenos óticos não lineares, apresentando resultados de caracterização ótica não linear para diferentes materiais, assim como resultados para uma nova técnica de caracterização. Serão apresentados aspectos básicos de determinação do índice de refração não linear através da técnica de varredura Z que é um método bem estabelecido e amplamente difundido. Esta técnica porém não é eficiente para filmes finos e amostras com baixa não linearidade. Com a utilização de uma montagem interferométrica é possível gerar um crescimento na sensibilidade da técnica, atenuando o oscilador local sem nenhuma perda no sinal não linear gerado, acarretando em uma melhoria da relação sinal-ruído.

Palavras-chave: Ótica não linear, varredura Z, interferômetro de Sagnac, índice de refração não linear

Abstract

An introduction to nonlinear optics will be addressed in this work, presenting results of optical characterization to many different materials as well as results from a new characterization technique. Basic aspects to nonlinear index refraction measurement will be presented through Z-scan, which is a well-established method. This technique is not efficient for thin films or samples presenting low nonlinearity. Using an interferometric setup is possible to produce an increase in sensibility, attenuating local oscillator without degrading the generated nonlinear signal, what establishes a better signal-noise relation.

Keywords: Nonlinear optics, Z-scan technique, Sagnac interferometer, nonlinear index refraction

Sumário

1	Introdução	1
2	Ótica não linear	4
2.1	Introdução	4
2.2	Polarização linear	5
2.3	Polarização não linear	6
2.4	Susceptibilidade não linear	8
2.5	Efeitos de segunda ordem	9
2.6	Efeitos de terceira ordem	13
2.6.1	Geração de harmônicos	13
2.6.2	Índice de refração não linear	16
2.6.3	Autofocalização	18
2.6.4	Autofocalização térmica	20
2.7	Não linearidade com absorção	22
3	Técnica de varredura Z	24
3.1	Introdução	24
3.2	Princípio da técnica	24
3.3	Efeitos eletrônicos	28
3.3.1	Varredura Z convencional	29
3.3.2	Varredura Z eclipse	35
3.4	Efeitos absorptivos	36
3.4.1	Varredura Z convencional	38
3.4.2	Varredura Z fenda aberta	42
4	Resultados e discussões - Técnica de varredura Z	46
5	Interferômetro de Sagnac	54
5.1	Introdução	54
5.2	Considerações gerais	55
5.3	Interferômetro de Sagnac	55

5.4	Coeficientes de Fresnel	56
6	Espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante	61
6.1	Introdução	61
6.2	Modelo teórico	62
6.3	Montagem experimental	68
6.3.1	Montagem com laser de feixe contínuo	69
6.3.2	Montagem com laser de feixe de femtossegundos	71
7	Resultados e discussões - ARINS	74
7.1	Espectroscopia ótica em laser de feixe contínuo	74
7.2	Espectroscopia ótica em laser de feixe de femtossegundos	79
8	Considerações finais	91
A	Feixe gaussiano	93

Lista de Figuras

2.1	Representação genérica para o casamento de fase de 3 ondas.	12
2.2	Processo de soma de frequências. a) Geometria da interação em um meio caracterizado por $\chi^{(2)}$. b) Representação em níveis de energia.	12
2.3	Típica configuração para geração eficiente de terceiro harmônico: um feixe infravermelho na faixa de 1064 nm gera um feixe verde de 532 nm, obtendo o terceiro feixe, de 355 nm, em um segundo cristal após a mistura das duas primeiras ondas.	14
2.4	Exemplos das interações com um meio caracterizado por $\chi^{(3)}$ com 3 frequências incidentes distintas. Efeitos de a) geração de soma de frequências (ou terceiro harmônico para $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$) e b) subtração de ondas (ou mistura de quatro ondas).	15
2.5	Representação dos vetores de onda para casamento de fase de 4 ondas. O termo γ representa o ângulo entre os planos dos vetores.	16
2.6	Dependência do índice de refração não linear para a modificação proveniente de um feixe gaussiano. Meios apresentando $n_2 > 0$ em vermelho e $n_2 < 0$ em magenta.	19
2.7	Efeito de autofocalização sofrida por uma frente de onda plana durante a propagação em um meio apresentando índice de refração não linear positivo. Lente apresentando comportamento semelhante.	19
2.8	Autofocalização de um feixe de diâmetro $2w$ e, após o comprimento z_f , autoaprisionamento com diâmetro mínimo $2w_{min}$	19
2.9	Gradiente da variação de temperatura em diferentes tempos de exposição [16].	21
3.1	Configuração típica da técnica de varredura Z a) convencional, com a utilização da íris, b) do tipo eclipse, apresentando a obstrução através de um disco, e c) fenda aberta, sem nenhum tipo de seleção espacial. O perfil do feixe, conforme será apresentado na modelagem teórica, deve possuir um perfil de intensidade gaussiano.	25
3.2	Curva típica de varredura Z para índice de refração não linear positivo real ou complexo (absortivo) [26].	26

3.3	Variação da intensidade relativa dependente da posição radial da íris ρ_i para o sinal heterodino (absortivo e refrativo), homodino e a intensidade de prova [26].	27
3.4	Variação da fase do oscilador local em função da posição ρ_i para diferentes posições da amostra. A intensidade de prova normalizada também está sendo apresentada [26].	28
3.5	Propagação do sinal não linear (vermelho claro) em relação ao feixe focalizado (vermelho). O sinal gerado apresenta um raio w menor que o campo inicial, ambos na posição da amostra. No campo distante, na íris, o campo gerado apresentará um raio menor que o feixe focalizado.	30
3.6	Variação da transmitância em relação a posição da amostra com os parâmetros Δz_{p-v} e ΔT_{p-v} representados. Simulação para o caso de $\Delta\phi_0 = 0, 25$ e $n_2 > 0$.	33
3.7	Variação da transmitância como função da variação da fase para três valores distintos de S . É possível verificar que, quanto menor a abertura, melhor será a sensibilidade (maior a variação ΔT_{p-v}) [1].	34
3.8	Variação da transmitância como função da abertura ou raio do disco. Linha contínua representa varredura Z eclipse e, a tracejada, convencional [22].	36
3.9	Comparativo entre as variações de transmitâncias para a técnica de varredura Z convencional (círculos brancos) e eclipse (círculos pretos) utilizando uma amostra de tolueno. Os eixos verticais da variação da transmitância possuem diferentes escalas para tornar mais clara a magnitude da sensibilidade das técnicas [22].	37
3.10	Variação da transmitância normalizada apresentando a evolução do sinal térmico [23]. Instantes iniciais representam efeitos eletrônicos e, tempos longos de exposição, efeitos térmicos.	38
3.11	Variação da transmitância normalizada para $q = 1, 2$ e 3 para tempo $\tau = 1$ (linha contínua), 10 (linha pontilhada) e 100 (linha tracejada). Foi utilizado $\vartheta(q) = 1$ [24].	41
3.12	Variação da sinal térmico normalizado, $\Delta S_{p-v} = q\Delta T_{p-v}/\vartheta(q)$ para $q = 1, 2$ e 3 e tempos $\tau = 1, 10$ e 100 . A lente térmica é estabelecida para longos tempos de exposição e o sinal normalizado apresenta um comportamento assintótico. [24].	42
3.13	Variação da transmitância para casos puramente refrativo, $\beta = 0$, e puramente absortivo, $n_2 = 0$. Os efeitos puramente absortivos são tipicamente obtidos com a utilização da técnica de varredura Z fenda aberta.	44
3.14	Variação da transmitância para varredura Z convencional de uma amostra apresentando absorção. O termo $\varsigma = \beta/2kn_2$ representa a razão da entre estes dois efeitos.	45
4.1	Varredura Z fenda aberta para uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ de PEG_{200N} puro sem nenhuma evidência de absorção não linear. Potência média utilizada foi de 400 mW .	48

4.2	Varredura Z do tipo eclipse para uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ de PEG_{200N} puro. Potência média utilizada foi igual a 185 mW e aquisição após $25 \mu\text{s}$ do início da exposição temporal.	48
4.3	Evolução temporal em posições pré-focal e pós-focal com diferentes tempos de exposição para PEG_{200N} puro e respectivos ajustes teóricos. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ e potência média igual a 185 mW	49
4.4	Transmitância normalizada para uma amostra de PEG_{200N} puro, círculos vermelhos, e outra de nanopartículas diluídas em PEG_{200N} , quadrados pretos, sob as mesmas condições. Linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização das medidas. A potência média utilizada foi de 185 mW , cubetas de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.	49
4.5	Transmitância normalizada de potência 70 mW obtida através de varredura Z fenda aberta para nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} armazenadas em uma cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$. Não é possível evidenciar nenhum tipo de absorção não linear para esta amostra sob estas condições. As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização dos dados.	50
4.6	Transmitâncias normalizadas para as potências de 100 mW e 50 mW subtraídas pela de 10 mW . Todas as medidas foram realizadas sob as mesmas condições. As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização dos dados. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $25 \mu\text{s}$ do início da exposição temporal.	51
4.7	Transmitâncias normalizadas na região de efeitos térmicos para as potências de 100 mW , 50 mW e 10 mW . As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização das medidas. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.	51
4.8	Evolução temporal para nanopartículas de carbono diluídas no PEG_{200N} . Potência média utilizada de 50 mW e cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$	52
4.9	Transmitância normalizada proveniente de efeitos térmicos com lente estabilizada para nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} obtida através da técnica de varredura Z eclipse. Potência média utilizada de 10 mW e aquisição 47 ms após o início da exposição da amostra ao feixe.	53
4.10	Evolução temporal para nanopartículas de carbono diluídas no PEG_{200N} apresentando assintota característica da estabilização da lente.	53
5.1	Interferômetro de Sagnac com feixes contrapropagantes.	56
5.2	Divisor de feixe ampliado apresentando o caminho percorrido pelo feixe. Em azul escuro é representado o filme dielétrico.	56
5.3	Campos incidentes e propagados no divisor de feixe.	57

5.4	Campo horário e anti-horário dentro do interferômetro de Sagnac com acréscimo de fase de π	59
6.1	Montagem experimental simplificada para varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac. Somente um dos sentidos de propagação (neste caso o anti-horário) gerará e carregará a fase não linear devido ao foco gerado. O outro sentido de propagação não gerará nenhuma fase devido a possuir um foco distante da região de varredura da amostra.	63
6.2	Simulação da transmitância normalizada para o caso de varredura Z, <i>Z-scan</i> , linha sólida vermelha, e para a técnica ARINS para dois valores distintos do desvio δ , iguais a 2 %, preto, e 4 %, azul. Variação de fase $\Delta\phi_0 = 0,02$	67
6.3	Simulação da transmitância normalizada para o caso de varredura Z, <i>Z-scan</i> , e para a técnica ARINS para desvio $\delta = -0,02$, exemplificando uma amplitude maior para o campo focalizado distante da região de varredura da amostra. Variação de fase $\Delta\phi_0 = 0,02$	68
6.4	Montagem experimental realizada para fonte de laser com feixe contínuo apresentando dois feixes não sobrepostos.	70
6.5	Montagem experimental realizada no laser de feixe contínuo apresentando um feixe bloqueado reconstituindo a técnica de varredura Z sem caráter interferométrico.	70
6.6	Montagem experimental realizada no laser de feixe pulsado apresentando sistemas de <i>lock-in</i> , osciloscópios, detectores e demais peças. Configuração para medida de varredura Z eclipse, sem o caráter interferométrico.	72
6.7	Montagem experimental realizada no laser de feixe pulsado apresentando sistemas de <i>lock-in</i> , osciloscópios, <i>choppers</i> , detectores, câmera e demais peças. Interferômetro montado com feixes sobrepostos e focos distantes.	73
7.1	Espectro de transmissão de um polarizador comercial polimérico (<i>single</i>), para dois polarizadores com eixos alinhados (<i>parallel</i>) e para dois polarizadores com eixos cruzados (<i>crossed</i>) [43].	75
7.2	Varredura Z convencional para um polarizador comercial polimérico. Potência média de 3,5 <i>mW</i> e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$	76
7.3	Varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac com feixes em caminhos não sobrepostos e condições semelhantes à figura 7.2. Potência média de 3,5 <i>mW</i> e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$	76
7.4	Varredura Z convencional para um polarizador comercial polimérico com potência média de 1 <i>mW</i> e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$. Variação da transmitância apresenta simetria compatível com a teoria da técnica de varredura Z.	77

7.5	Transmitância normalizada para uma varredura Z convencional de um polarizador comercial polimérico. Polarização da amostra paralela à polarização do feixe, para potência de $0,25\text{ mW}$ e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$	77
7.6	Transmitância normalizada para um polarizador comercial nas mesmas condições da figura 7.5 e de mesmo comprimento.	78
7.7	Transmitância normalizada para uma placa de sílica fundida para diferentes potências. Medidas realizadas sob o caráter interferométrico da técnica evidenciando os possíveis deslocamento de franjas.	79
7.8	Transmitância normalizada para acetona proveniente de efeitos térmicos realizada através de varredura Z eclipse. Intensidade utilizada de $3,2\text{ GW/cm}^2$ e 1 GW/cm^2 , para círculos vermelhos e quadrados pretos, respectivamente. Cubeta de comprimento $L = 1\text{ mm}$ e aquisição após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal.	80
7.9	Transmitância normalizada para acetona executada com varredura Z eclipse utilizando a metade da intensidade apresentada na menor medida da figura 7.8 e sob as mesmas condições.	81
7.10	Transmitância normalizada para acetona dentro do interferômetro de Sagnac com domínio do sinal heterodino. Intensidade utilizada de $1,5\text{ GW/cm}^2$, quadrados pretos, $0,5\text{ GW/cm}^2$, círculos vermelhos, e $\delta = 0,25\%$. Cubeta de comprimento $L = 1\text{ mm}$ e aquisição após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal.	81
7.11	Transmitância normalizada para sílica fundida de espessura $L = 4\text{ mm}$ realizada com varredura Z do tipo eclipse. Potência média utilizada de 314 mW e aquisição após $25\text{ }\mu\text{s}$ do início da exposição temporal.	82
7.12	Transmitância normalizada da água destilada apresentando não linearidade térmica. Medida realizada com varredura Z eclipse. Intensidade utilizada de $1,5\text{ GW/cm}^2$ e aquisição após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal.	83
7.13	Transmitância normalizada da água destilada dentro do interferômetro de Sagnac não evidenciando nenhuma não linearidade. Intensidade utilizada de $1,5\text{ GW/cm}^2$ e aquisição após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal.	83
7.14	Transmitância normalizada realizada com varredura Z eclipse proveniente de efeitos térmicos da acetona, aquisição após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal, para a) atenuação unitária e b) $1/70$ de atenuação.	84
7.15	Transmitâncias normalizadas para intensidades distintas de PEG_{200N} puro obtidas através de varredura Z convencional. Comprimento da cubeta $L = 2\text{ mm}$ e aquisição dos dados após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal.	86

7.16	Transmitância normalizada realizada com varredura Z dentro do Sagnac apresentando os dados sem nenhum tratamento. Ambos os gráficos representam uma varredura para PEG_{200N} com 90 mW de potência média e transmitância após $25\ \mu\text{s}$ e $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal, quadrados pretos e círculos vermelhos, respectivamente.	87
7.17	Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrados pretos, e para varredura Z (Z-scan) para duas intensidades médias distintas. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$ e aquisição do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe.	87
7.18	Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrados pretos, e para varredura Z (Z-scan) para duas intensidades médias distintas, sendo a azul para a mesma potência média. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$ e aquisição do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe.	88
7.19	Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrado preto. Triângulo azul representa a medida pela técnica de varredura Z convencional sob as mesmas condições a círculos vermelhos para o dobro da potência. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$ e aquisições do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe.	89
7.20	Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS). Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$, aquisição do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe e $\delta = -3\%$	89
A.1	Envelope lentamente variável quando comparado com o comprimento de onda λ .	94
A.2	Onda esférica pode ser aproximada para pontos próximos do eixo z e distantes da origem por uma onda paraboloidal. Para pontos muito distantes, a onda esférica pode ser aproximada por onda plana [4].	94
A.3	Raio do feixe gaussiano em função da propagação z com parâmetros representados. O termo b , dobro do comprimento de Rayleigh, é conhecido como parâmetro confocal.	96
A.4	Amplitude gaussiana apresentando o diâmetro do feixe sendo o dobro da cintura a $1/e^2$ da amplitude.	97
A.5	Diversas ordens das distribuições de intensidade para o feixe Hermite-Gauss [47].	99

Lista de Tabelas

- 3.1 Valores para diferentes variações de sinais térmicos normalizadas ΔS_{p-v} e distância ΔT_{p-v} para diferentes tempos de exposição e interações de fótons [24]. 42

Capítulo 1

Introdução

Os estudos de ótica são sempre fascinantes. A luz está integralmente presente em nossa vida, sendo necessária para a vida na Terra, ferramenta de precisão na indústria e um eficiente meio de transporte de informações nos setores de telecomunicação e processamento de dados. Restringido ao âmbito da física, este tema é utilizado em diversas áreas e personagem principal de várias outras. Grandes físicos tiveram seus nomes perpetuados, até mesmo para a comunidade não científica, utilizando este tema de estudo.

Tendo início no começo dos anos 60 com a montagem do primeiro laser, a ótica não linear experimental recebeu diversas áreas até então pouco exploradas ou previamente desconhecidas. Os estudos envolvendo lasers fascinam e despertam a curiosidade humana. A ótica não linear se compõe de efeitos e comportamentos não intuitivos que a transforma em uma área de estudo muito interessante. A comunidade acadêmica se beneficia diretamente dos estudos envolvendo ótica através da espectroscopia, que consiste na análise e entendimento de materiais através da interação dos mesmos com a luz. A ótica propicia diversas análises facilitando a caracterização de amostras, liberdade de montagem de diversos experimentos e estudos em casos extremos de detecção.

O objetivo deste trabalho é apresentar uma montagem experimental a fim de realizar uma melhoria na relação sinal-ruído para a técnica de varredura Z convencional. A técnica de varredura Z, que é amplamente difundida e de grande aceitação na comunidade acadêmica, não é eficiente para amostras com baixa não linearidade efetiva, i.e., onde a susceptibilidade não linear é pequena em valor, ou amostras onde o caminho percorrido pelo laser é muito pequeno, condição insuficiente para acumular sinal não linear mensurável [1]. Com uma montagem não muito complexa e um raciocínio já apresentando por outros autores (porém não desenvolvido completamente) [2, 3], é possível realizar uma atenuação do campo gerador da não linearidade em um meio e conservar a quantidade de sinal não linear gerado. Desta forma, é possível verificar um aumento na quantidade percentual do sinal do índice de refração detectado.

As respostas não lineares de alguns materiais são de extrema importância quando aplicadas a tecnologias recentes. Produção de lasers, limitadores óticos e comunicação através de fibras utilizam diversos destes efeitos não lineares. Uma das principais necessidades da tecnologia e perspectivas de melhoria está na confecção de processadores completamente óticos, conhecidos como *all-optics devices*. O controle e direcionamento dos processadores utilizados hoje em dia são baseados em sistemas elétricos, estando limitado à velocidade de resposta eletrônica e energia mínima de operação[4]. Um controle ótico deste processamento de informações baseado nas características do material poderia melhorar a velocidade e desempenho perante o controle eletrônico exigido.

Esta dissertação é iniciada com uma breve descrição de ótica não linear e um desenvolvimento aos efeitos não lineares. Em seguida, diversos comportamentos não lineares são apresentados e desenvolvidos de um modo consistente, possibilitando uma compreensão básica ao leitor que não tenha profundo conhecimento na área. Nem todos os assuntos abordados neste momento serão necessários para compreender o objetivo geral do trabalho, mas a apresentação completa pretende fornecer uma clara visão de construção destes fenômenos. Todo este desenvolvimento está inserido no capítulo 2.

O capítulo 3 apresenta a técnica de varredura Z, tentando abranger ao máximo suas variantes. Esta técnica utiliza de diversos efeitos não lineares apresentados no capítulo 2 e é de muita utilidade para análise e estudos dos termos provenientes das susceptibilidades de ordens superiores a 1, e.g., índice de refração não linear e absorção não linear. É fundamental a compreensão deste capítulo para um bom entendimento do objetivo deste trabalho.

Alguns resultados para a técnica de varredura Z serão apresentados no capítulo 4. Durante o desenvolvimento do trabalho, devido a facilidade da montagem experimental, foram realizados estudos no índice de refração não linear, índice de absorção não linear, evolução temporal da interação do feixe com o material e efeitos térmicos em amostras de nanopartículas de carbono diluídas em polietilenoglicol. Diversas discussões e conclusões são apresentadas aqui.

Em seguida é realizada uma breve introdução às montagens interferométricas, apresentando o modelo proposto por Sagnac. O capítulo 5 é o responsável por apresentar a idéia básica da proposta desenvolvida por Pereira et al. [5, 6], a qual utiliza de um vazamento de luz para otimização da observação do sinal não linear gerado adicionado a um oscilador local originado também no interferômetro. Esta condição será fundamental para o funcionamento da proposta deste trabalho.

Todo o modelo teórico bem como as montagens experimentais são abordados no capítulo 6. Um dos principais objetivos deste capítulo é apresentar a base teórica do modelo e evidenciar as vantagens sobre a técnica de varredura Z, método convencional utilizado. Na segunda parte deste capítulo são apresentados as duas principais montagens experimentais e os sistemas utilizados durante o desenvolvimentos deste projeto, evidenciando as vantagens e restrições de cada parte

do trabalho.

Os resultados experimentais e as discussões para a espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante, ARINS, estão apresentadas no capítulo 7. Este está dividido em duas partes principais partes: a primeira apresenta as análises, conclusões e resultados da espectroscopia em anel antirressonante utilizando uma fonte de laser de hélio-neônio com feixe de onda contínua; e na segunda parte se encontram todas as conclusões para a espectroscopia ótica em anel antirressonante, nesta etapa utilizando um laser de feixe pulsado, de femtossegundos, como fonte, é apresentado diversos resultados de amostras potenciais para a técnica bem como o resultado de uma varredura Z dentro do interferômetro apresentando a amplificação do sinal não linear.

O capítulo 8 apresenta a conclusão geral do trabalho. Todos os estudos desenvolvidos durante o tempo referente a este projeto estarão abordados lá bem como as perspectivas. Algumas possibilidades de continuidade e de otimização do trabalho em desenvolvimento estarão igualmente apresentadas.

No corpo deste trabalho também está incluso um apêndice que aborda alguns tópicos de feixe gaussiano. Foi considerado válida a inserção deste visto a facilidade de ocorrer mal entendimentos de alguns assuntos importantes por detalhes simples em nomenclatura. O apêndice A também apresenta uma breve discussão sobre propagação de feixes e apresentação de possíveis modos para a solução de algumas equações utilizadas nos estudos de feixe gaussiano. Alguns detalhes ou nomenclatura referente ao feixe gaussiano, apresentadas durante o trabalho, podem possuir suas explicações restritas a este apêndice.

Capítulo 2

Ótica não linear

2.1 Introdução

Os estudos da ótica não linear abrangem os casos em que as propriedades óticas do meio são dependentes da presença da luz [7]. Neste regime, as respostas do meio às interações da luz não são reproduzidas pelos modelos lineares. Se tratando de processos paramétricos, i.e., deixando o estado quântico do material inalterado, basicamente somente lasers possuem intensidades suficientes para gerar não linearidades óticas. Tal área de concentração só pode ser desenvolvida após a construção do primeiro laser por Maiman em 1960 [8]. O primeiro trabalho de ótica não linear é atribuído à Francken et al. pelo descobrimento da geração de segundo harmônico [9].

Durante desenvolvimento da ótica linear, algumas conclusões foram obtidas em relação ao comportamento da interação luz-matéria neste regime. Era convencionalizado que: as propriedades óticas de um material eram independentes da intensidade do campo eletromagnético aplicado no meio; o princípio de superposição era aplicável; a frequência da luz nunca era alterada durante a propagação através de um meio; e dois feixes propagando na mesma região não geravam efeito um sobre o outro [4].

A montagem do primeiro laser possibilitou novas discussões sobre as conclusões conhecidas quanto ao comportamento da luz em meio. Correlacionando com os itens acima descritos, a ótica não linear apresenta características demonstrando que estes devem ser alterados. As interações e o comportamento da luz na ótica não linear podem ser descritas de modo que: as propriedades óticas de um material, e.g. índice de refração e conseqüentemente a velocidade de propagação, dependem da intensidade da luz aplicada; o princípio da superposição não é mais válido para as respostas do material; a frequência da luz pode ser alterada através da propagação em um meio ótico não linear através da geração de harmônicos, fótons podem interagir entre si dentro de um meio não linear, podendo luz controlar luz.

Durante toda a apresentação deste trabalho serão consideradas somente as componentes elétricas da onda eletromagnética nos cálculos. Isto é válido devido estas apresentarem maior amplitude que a componente magnética [10]. Todos os campos apresentados neste trabalho possuem amplitude válida no modelo perturbativo, o que torna válida a utilização somente da componente elétrica. Toda amplificação e geração de sinal se dará sobre uma pequena distorção do potencial harmônico eletrônico, i.e., amplitudes bem menores que as presentes nos campos responsáveis pelas correspondentes ligações eletrônicas.

2.2 Polarização linear

É possível considerar átomos de um meio propagador como um núcleo envolto por uma camada eletrônica. Ao aplicar um campo elétrico, a camada eletrônica sofrerá uma distorção e apresentará uma resposta elástica que pode ser descrita perturbativamente como [11]

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} + m_e \gamma \dot{\mathbf{x}} + m_e \omega_0^2 \mathbf{x} = e \mathbf{E}, \quad (2.1)$$

onde m_e é a massa do elétron, \mathbf{x} é o deslocamento sofrido pelo elétron e $\dot{\mathbf{x}}$ e $\ddot{\mathbf{x}}$ sua primeira e segunda derivada temporal respectivamente, γ um termo de amortecimento, ω_0 é a frequência natural de oscilação do sistema, e a carga do elétron e \mathbf{E} é o campo elétrico aplicado. Neste modelo estamos considerando que a resposta elástica é isotrópica, i.e., o meio não apresenta nenhuma assimetria para a interação do campo elétrico.

O campo elétrico aplicado ao problema será somente ao longo da direção do eixo x . Sendo E_0 e x_0 constantes, um campo elétrico monocromático pode ser escrito da forma

$$\mathbf{E}(\omega) = E_0 e^{i\omega t} \hat{\mathbf{i}}, \quad (2.2)$$

assumimos uma solução de mesma frequência da forma

$$\mathbf{x}(\omega) = x_0 e^{i\omega t} \hat{\mathbf{i}}, \quad (2.3)$$

e a solução é dada por

$$\mathbf{x}(\omega) = \frac{e}{m_e} \frac{\mathbf{E}(\omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}, \quad (2.4)$$

onde assumimos $\ddot{\mathbf{x}} = i\omega \dot{\mathbf{x}}$ e $\dot{\mathbf{x}} = -\omega^2 \mathbf{x}$.

O momento de dipolo do átomo no qual o elétron se move a partir da posição de equilíbrio é dado por

$$\mathbf{p}(t) = \frac{e^2 \mathbf{E}(\omega)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (2.5)$$

Desta forma, a polarização macroscópica é apresentada como

$$\begin{aligned}\mathbf{P}(t) &= \sum_i N \mathbf{p}_i(t), \\ \mathbf{P}(t) &= \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\omega),\end{aligned}\tag{2.6}$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade eletrônica de primeira ordem do meio definida, conseqüentemente, como

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{e^2 N}{m \varepsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2 + i \omega \gamma)},\tag{2.7}$$

onde N é a densidade de dipolos com a frequência natural ω_0 . Nesta última representação, $\chi^{(1)}$ foi apresentado como um escalar, podendo ser um tensor para casos específicos.

2.3 Polarização não linear

Para campos intensos aplicados, a equação (2.1) não obedecerá a lei de Hooke através da aproximação de um núcleo envolto com uma camada eletrônica, sendo necessária, assim, uma solução não linear. No caso geral, é possível reescrever a resposta elástica isotrópica do átomo realizando uma expansão em série de Taylor em torno da posição $x = 0$ da forma [11]

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} + m_e \gamma \dot{\mathbf{x}} = e \mathbf{E} + f(0) + \mathbf{x} f'(0) + \frac{\mathbf{x}}{2!} f''(0) + \frac{\mathbf{x}^3}{3!} f'''(0) + \dots,\tag{2.8}$$

o qual descreve o movimento de um elétron sob a influência de um campo elétrico intenso de uma onda de luz.

Sendo $x = 0$ o ponto de equilíbrio da oscilação, o primeiro termo da expansão será $f(0) = 0$. Sendo a força restauradora, i.e., sempre direcionada para a posição de equilíbrio, o segundo termo será negativo, $f'(0) < 0$. Escrevendo $f'(0) = -m_e \omega_0^2$, é possível reescrever a equação (2.8) como

$$m_e \ddot{\mathbf{x}} + m_e \gamma \dot{\mathbf{x}} + m_e \omega_0^2 \mathbf{x} = e \mathbf{E} + \frac{\mathbf{x}}{2!} f''(0) + \frac{\mathbf{x}^3}{3!} f'''(0) + \dots.\tag{2.9}$$

Desprezando os termos de ordens superiores a dois, é possível recuperar a equação (2.1), que representa a situação para o caso linear. A dependência da posição apresentada na equação (2.4) é linear. Para o caso não linear, a dependência de x se torna complicada para as oscilações anarmônicas apresentadas.

Para o caso de $f''(0) \neq 0$, as oscilações não lineares são expressas através do termo quadrático do deslocamento. Desta forma, negligenciando os termos de ordem maiores que 2, é

possível reescrevendo a equação (2.9) como

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma\dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2\mathbf{x} = \frac{e\mathbf{E}}{m_e} + \xi\mathbf{x}^2, \quad (2.10)$$

onde $\xi = f''(0)/2m_e$. A equação (2.10) pode ser resolvida por métodos perturbativos desde que a quantidade $\xi\mathbf{x}^2$ seja pequena. Sendo assim, a solução adquire uma formato do tipo

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2 + \dots, \quad (2.11)$$

onde os termos \mathbf{x}_1 , \mathbf{x}_2 e demais ordens são pequenas quantidades das ordens de ξ , ξ^2 em \mathbf{x}_0 e suas demais ordens. Por simplicidade, resolvendo somente as soluções para \mathbf{x}_0 e \mathbf{x}_1 , é possível obter

$$\ddot{\mathbf{x}}_0 + \gamma\dot{\mathbf{x}}_0 + \omega_0^2\mathbf{x}_0 = \frac{e\mathbf{E}}{m_e}, \quad (2.12)$$

$$\ddot{\mathbf{x}}_1 + \gamma\dot{\mathbf{x}}_1 + \omega_0^2\mathbf{x}_1 = \xi\mathbf{x}_0^2. \quad (2.13)$$

No caso linear, equação (2.12), existe somente uma frequência atuando no sistema e gerando uma distorção \mathbf{x}_0 . Utilizando a resposta não linear, a equação (2.13) apresenta o deslocamento \mathbf{x}_1 dependente de \mathbf{x}_0^2 e conseqüentemente de \mathbf{E}_0^2 . Assim, a polarização pode ser escrita como uma parte linear e uma parte não linear de ordem 2

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t), \\ \mathbf{P}(t) &= \varepsilon_0\chi^{(1)}(\omega_1) \cdot \mathbf{E}(\omega_1) + \varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2), \end{aligned} \quad (2.14)$$

onde $\omega_\sigma^{(2)}$ é uma frequência resposta da susceptibilidade de segunda ordem dependente das frequências dos campos elétricos incidentes.

Realizando as soluções para os potenciais anarmônicos de maiores ordens, é possível obter a equação geral da polarização macroscópica não linear:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(t) &= \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \mathbf{P}^{(3)}(t) + \dots, \\ \mathbf{P}(t) &= \varepsilon_0\chi^{(1)}(\omega_1) \cdot \mathbf{E}(\omega_1) \\ &\quad + \varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_\sigma^{(2)}; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2) \\ &\quad + \varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_\sigma^{(3)}; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)\mathbf{E}(\omega_3) + \dots, \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ e demais ordens são definidos como tensor susceptibilidade eletrônica não linear de ordem 2, 3 e demais ordens respectivamente, ω_1 , ω_2 e ω_3 são frequências do campo elétrico incidente que podem ser iguais ou diferentes, $\omega_\sigma^{(n)}$ é a frequência resposta da susceptibilidade de n -ésima ordem dependente das frequências dos campos incidentes, $\mathbf{P}^{(n)}(t)$ é a polarização macroscópica de n -ésima ordem e $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ é a polarização macroscópica de ordem 1 ou linear, como verificado na equação (2.6).

Até agora, neste trabalho, foi somente apresentado o domínio de frequência da susceptibilidade. É possível estudar estes processos no domínio temporal através de uma transformação de Fourier. O caso genérico, para a polarização de n -ésima ordem, é dado por [12]

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau_n \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) |\mathbf{E}(t - \tau_1) \cdots \mathbf{E}(t - \tau_n), \quad (2.16)$$

onde $\mathbf{R}^{(n)}$ é a função resposta de n -ésima ordem. Durante todo este trabalho, serão apresentados somente os domínios de frequência da susceptibilidade.

É possível estimar a ordem de magnitude dos termos da susceptibilidade a fim de um melhor entendimento da necessidade de campos intensos. Em condições não ressonantes, a segunda ordem de susceptibilidade possuirá valores próximos de $\chi^{(1)}/E_{at}$, onde E_{at} é o campo típico intramolecular, numericamente $E_{at} = 5,14 * 10^{11} \text{ V/m}$. Para matéria condensada, sendo $\chi^{(1)}$ é de ordem unitária, $\chi^{(2)}$ será de ordem $1/E_{at}$. Da mesma forma, $\chi^{(3)}$ será de ordem $\chi^{(1)}/E_{at}^2$ [7]. Recorrendo a equação (2.15), é possível compreender a necessidade de campos elétricos intensos para uma resposta não linear da polarização, visto que o aumento da ordem da susceptibilidade decresce expressivamente o valor numérico da mesma.

As intensidades válidas na aproximação perturbativa da ótica não linear são aquelas não desprezíveis quando comparadas com os campos elétricos intramoleculares [7]. Intensidades superiores necessitam de um tratamento específico, não sendo válida a aproximação apresentada neste trabalho.

2.4 Susceptibilidade não linear

Para a determinação da susceptibilidade não linear é necessário resolver as equações de oscilações anarmônicas com soluções perturbativas. Na solução mais geral possível, o campo elétrico utilizado deve ser uma superposição de campos reais e harmônicos com diferentes frequências [11]:

$$E(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = E(\omega_1)e^{i\omega_1 t} + E^*(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + E(\omega_2)e^{i\omega_2 t} + E^*(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + \dots + E(\omega_n)e^{i\omega_n t} + E^*(\omega_n)e^{-i\omega_n t}, \quad (2.17)$$

onde os pares complexos conjugados de mesma frequência descrevem os campos reais desta frequência. Na abrangência de feixes pulsados, esta expressão é válida somente para oscilações lentas do envelope quando comparada às oscilações do campo elétrico. O campo elétrico só é real se $E(-\omega_m) = E^*(t)(\omega_m)$, resultando que $\omega_{-m} = -\omega_m$. Desta forma, a equação (2.17) pode reescrita como:

$$\mathbf{E}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = \sum_{m=-n}^n E(\omega_m) e^{i\omega_m t} \hat{\mathbf{i}}, \quad (2.18)$$

onde voltamos a assumir, por simplicidade, a notação vetorial.

Substituindo o campo elétrico na equação (2.12), a solução será a mesma encontrada para o caso linear e a susceptibilidade será semelhante a equação (2.7) para cada frequência ω_m .

Utilizando o deslocamento linear $\mathbf{x}(t)$ dada pela equação (2.4) e realizando a soma para m frequências e reinserindo na equação (2.13), a solução contará com duas frequências na mesma solução (podendo ser iguais ou não). Resolvendo a equação para $\mathbf{x}_1(t)$, teremos

$$\mathbf{x}_1(t) = \frac{\xi e^2}{m_e^2} \sum_{\substack{m=-n \\ k=-n}}^n \frac{\mathbf{E}(\omega_m)\mathbf{E}(\omega_k)e^{i(\omega_m+\omega_k)t}}{(\omega_0^2 - \omega_m^2 + i\gamma\omega_m)(\omega_0^2 - \omega_k^2 + i\gamma\omega_k)} \times \frac{1}{\omega_0^2 - (\omega_m + \omega_k)^2 + i\gamma(\omega_m + \omega_k)}. \quad (2.19)$$

Análogo ao desenvolvimento da polarização linear, é possível obter a polarização não linear de segunda ordem

$$\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \sum_{\substack{m=-n \\ k=-n}}^n \chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_m, \omega_k) : \mathbf{E}(\omega_m)\mathbf{E}(\omega_k)e^{i(\omega_m+\omega_k)t}, \quad (2.20)$$

onde a susceptibilidade eletrônica de segunda ordem é definida como

$$\chi^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_m, \omega_k) = \frac{\xi_m \varepsilon_0^2}{N^2 e^3} \cdot \chi^{(1)}(\omega_m)\chi^{(1)}(\omega_k)\chi^{(1)}(\omega_m + \omega_k). \quad (2.21)$$

Executando cálculos análogos é possível deduzir todas as outras ordens da susceptibilidade eletrônica não linear. Tais contas não serão apresentadas neste trabalho.

Conforme já citado, a susceptibilidade presente na polarização macroscópica é um tensor. De um modo genérico, explicitando as ordens do tensor, a equação 2.20 pode ser escrita como

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(t) = \varepsilon_0 D \sum_{j,k} \sum_{\substack{m=-n \\ k=-n}}^n \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\sigma; \omega_m, \omega_k) : \mathbf{E}_j(\omega_m)\mathbf{E}_k(\omega_k)e^{i(\omega_m+\omega_k)t}, \quad (2.22)$$

onde i, j e k se referem as componentes cartesianas dos campos e D é conhecido como fator de degenerescência que é igual ao número de distintas permutações das frequências dos campos elétricos aplicados [7]. Tais índices não serão explicitados durante o desenvolvimento deste trabalho visando uma melhor clareza na apresentação das equações.

2.5 Efeitos de segunda ordem

Uma das conclusões obtidas na ótica linear discutia sobre a invariância da frequência da luz durante a propagação. Na abrangência da ótica não linear, esta afirmação é facilmente refutada através dos estudos das gerações de novas frequências.

Primeiramente, vamos considerar o caso de um meio não linear caracterizado por uma susceptibilidade não linear $\chi^{(2)}$. Podemos escrever um campo elétrico apresentando duas frequências distintas

$$\mathbf{E}(\omega_1, \omega_2) = \mathbf{E}_1 e^{i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)} + \mathbf{E}_2 e^{i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)} + c.c., \quad (2.23)$$

onde *c.c.* o complexo conjugado das componentes apresentadas, \mathbf{k} é o vetor de onda de cada campo e \mathbf{r} é a direção de propagação.

Utilizando somente a parte temporal campo elétrico proposto na equação da polarização não linear de segunda ordem apresentada na equação (2.20), negligenciando os vetores de onda, teremos

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(t) = & \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1; \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}_1^2 e^{-2i\omega_1 t} \\ & + \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_2, \omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}_2^2 e^{-2i\omega_2 t} \\ & + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ & + 2\varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \\ & + 2\varepsilon_0 [\chi^{(2)}(0; \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1^* + \chi^{(2)}(0; \omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}_2 \mathbf{E}_2^*]. \end{aligned} \quad (2.24)$$

É possível verificar a geração de novas frequências, as quais podem ser classificadas como geração de segundo harmônico (*second harmonic generation – SHG*), geração de soma de frequências (*sum-frequency generation – SFG*), geração de subtração de frequência (*difference-frequency generation – DFG*) e retificação ótica (*optical rectification – OR*).

Reescrevendo os termos separadamente, os dois primeiros são denominados como geração de segundo harmônico

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_1, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1; \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}_1^2 e^{-2i\omega_1 t}, \\ \mathbf{P}^{(2)}(2\omega_2, t) &= \varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_2; \omega_2, \omega_2) : \mathbf{E}_2^2 e^{-2i\omega_2 t}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

onde é possível verificar a resposta da polarização como sendo o dobro da frequência do campo elétrico incidente. É possível chegar a resultados semelhantes partindo de um campo elétrico de frequência única (diferentemente do proposto pela equação (2.23)). Considerando os termos da susceptibilidade e a polarização do campo elétrico ao longo do eixo x , a equação 2.22 pode ser escrita como

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(2\omega, t) = \varepsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) : \mathbf{E}_x^2 e^{-2i\omega t}, \quad (2.26)$$

onde fica evidente a simplificação do tensor susceptibilidade para somente duas componentes [7].

O segundo e o terceiro termos apresentam uma resposta da polarização com frequência equivalente à geração de soma ou subtração das frequências quem compõem o campo elétrico

incidente. São apresentados como

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, t) &= 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_1\mathbf{E}_2e^{-i(\omega_1+\omega_2)t}, & (SFG) \\ \mathbf{P}^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, t) &= 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_1\mathbf{E}_2^*e^{-i(\omega_1-\omega_2)t}. & (DFG)\end{aligned}\quad (2.27)$$

A fim de exemplificar novamente os termos da susceptibilidade, podemos reescrever a geração de soma de frequências como

$$\mathbf{P}_i^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, t) = 2\varepsilon_0\chi_{ixx}^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}_x\mathbf{E}_xe^{-i(\omega_1+\omega_2)t}, \quad (2.28)$$

onde foi considerado um campo polarizado na direção x . Este caso apresenta um fator de degenerescência igual a 2 [7].

Os últimos dois termos da equação (2.24) representam a retificação ótica. Estas componentes correspondem a uma densidade de polarização estacionária, i.e., sem variação temporal, criando uma diferença de potencial de corrente estática (*DC – direct current*). Esta polarização não gera radiação do tipo eletromagnética, visto que possui frequência nula na resposta da polarização. A retificação ótica é apresentada como

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^{(2)}(0, t) &= 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(0; \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}_1\mathbf{E}_1^*, \\ \mathbf{P}^{(2)}(0, t) &= 2\varepsilon_0\chi^{(2)}(0; \omega_1, \omega_1) : \mathbf{E}_2\mathbf{E}_2^*.\end{aligned}\quad (2.29)$$

O acoplamento entre o campo *DC* gerado pela campo $E(\omega = 0)$ (resultante do termo de retificação ótica) e um campo elétrico de um segundo feixe propagando pelo meio pode gerar um controle do segundo pelo primeiro. Desta forma, o meio não linear apresenta a característica conhecida como efeito eletro-ótico ou efeito Pockels, que consiste na produção de uma birrefringência em um meio a partir da aplicação de um campo elétrico [4].

O processo de geração de harmônicos pode ser muito eficiente em determinadas condições. Diversos lasers operam através de uma geração de frequências. O laser de Nd:YAG, por exemplo, opera na faixa do infravermelho próximo, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, e gera radiação rotineiramente utilizada no meio do espectro visível, $\lambda = 532 \text{ nm}$, através da geração de segundo harmônico. Um fator crucial para a eficiência do processo é o casamento de fase, na qual será máxima para o caso onde a variação dos vetores de onda k seja nulo. Ou seja:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3, \quad (2.30)$$

para o caso de uma geração do tipo $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$. Mesmo existindo diversas frequências como resposta da equação (2.24), somente uma delas será eficiente, sendo o cristal otimizado a fim de gerar uma resposta preferencial. Uma representação gráfica deste processo é apresentado na figura 2.1.

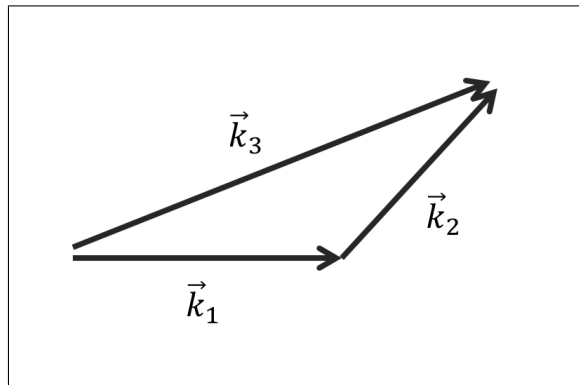


Figura 2.1: Representação genérica para o casamento de fase de 3 ondas.

Uma interpretação quântica para tais processos de geração de novas frequências é baseada na interação não ressonante de dois fótons com um meio material. Para o caso de *SHG* e *SFG*, ocorre a absorção de dois fótons através de um nível energético virtual e a emissão de um fóton de frequência e energia maior de volta ao estado fundamental.

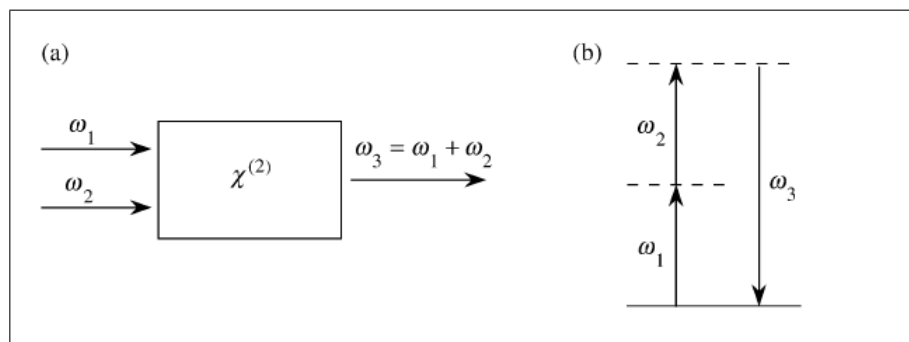


Figura 2.2: Processo de soma de frequências. a) Geometria da interação em um meio caracterizado por $\chi^{(2)}$. b) Representação em níveis de energia.

A geração da diferença de frequências pode ser interpretada de forma análoga. O interessante deste caso é que, para todo fóton de frequência ω_3 criado a partir da diferença $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, o fóton de frequência ω_1 deve ser absorvido e um fóton de frequência ω_2 deve ser criado. Portanto, pode-se ter o caso onde um campo da frequência correspondente a emitida (neste exemplo, ω_2) é amplificado por este processo de geração. Esta característica faz da geração de diferença de frequências também conhecida como amplificação paramétrica ótica.

Existem outros efeitos óticos provenientes da interação da luz em um meio com resposta não linear de segunda ordem. Este trabalho abordará somente os já descritos pois são considerados os pertinentes para uma boa compreensão da proposta a ser apresentada.

2.6 Efeitos de terceira ordem

Para alguns materiais não lineares, a susceptibilidade de terceira ordem pode ser a primeira componente não linear não nula de polarização macroscópica. De acordo algumas simetrias específicas, pode ocorrer uma compensação da resposta da polarização radialmente opostos para campos elétricos simétricos. Isto pode ser demonstrado através de

$$-\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}(-\mathbf{E}), \quad (2.31)$$

$$-\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} - \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2 - \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3 - \dots = -\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2 - \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3 + \dots$$

Desta forma, é possível concluir que todos os termos da susceptibilidade eletrônica de ordens pares serão nulos. Esta simetria ocorre para materiais amorfos, gases, líquidos e materiais centrossimétricos. Materiais deste tipo não apresentam susceptibilidade de segunda ordem [13].

De acordo com a equação (2.15), a polarização macroscópica não linear de terceira ordem pode ser escrita como

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3(t), \quad (2.32)$$

onde a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é um tensor quadridimensional que pode ser complexo. Tais ordens da susceptibilidade não serão apresentadas pois julgamos desnecessária para um bom entendimento do trabalho. Esta omissão visa uma melhor clareza na apresentação das equações.

Um caso geral para a polarização macroscópica de terceira ordem pode apresentar diversas frequências distintas nas ondas aplicadas a polarização, tornando a expressão demasiadamente complicada. Considerando um caso simples e propondo um campo elétrico monocromático do tipo senoidal, descrito da forma

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos(\omega t), \quad (2.33)$$

é possível reescrever a equação (2.32) da forma

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3 \cos(\omega t), \quad (2.34)$$

onde foi utilizada a relação trigonométrica $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$.

2.6.1 Geração de harmônicos

A equação (2.34) apresenta um termo com frequência ω e outro com frequência 3ω . Este último representa a geração de terceiro harmônico (*third harmonic generation - THG*). Uma descrição em níveis de energia para este efeito é descrita através da absorção de três fótons e emissão de um único com o triplo da frequência incidente.

Para fins práticos, os processos de geração de terceiro harmônico são utilizados somente para determinação da não linearidade de terceira ordem e caracterização do material utilizado, visto que a eficiência deste processo de geração é muito baixa, tipicamente menor que 10^{-4} [13]. A geração de frequências de terceira ordem de forma eficiente é realizada na prática através de um procedimento de dois passos baseado em geração de segundo harmônico. No primeiro passo, é gerada uma frequência de segundo harmônico a qual interage com um segundo cristal realizando uma mistura de soma de frequências que, por sua vez, gerará uma onda equivalente a geração de terceiro harmônico. A eficiência total deste processo pode ser de até 80% [13].

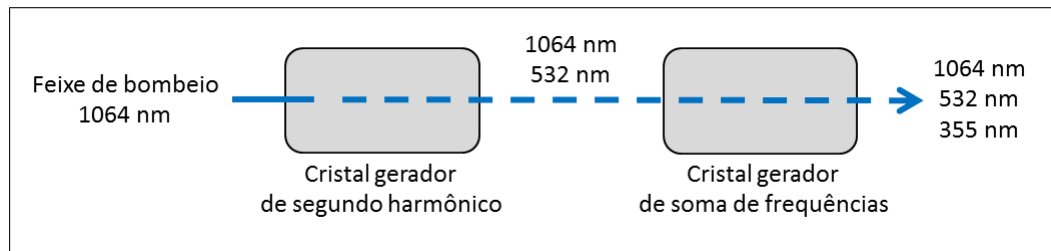


Figura 2.3: Típica configuração para geração eficiente de terceiro harmônico: um feixe infravermelho na faixa de 1064 nm gera um feixe verde de 532 nm , obtendo o terceiro feixe, de 355 nm , em um segundo cristal após a mistura das duas primeiras ondas.

Para casos não generalizados, onde o campo elétrico incidente não necessariamente seja monocromático, outras frequências podem ser encontradas como resposta da polarização. Como exemplo de campo elétrico com distintas frequências, podemos apresentar a escrita na forma exponencial

$$\mathbf{E}(\omega_1, \omega_2, \omega_3) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c.. \quad (2.35)$$

O cubo do campo elétrico, o qual é utilizado na polarização de terceira ordem, tem como resultado 44 frequências distintas caso sejam distinguidas as frequências pares e ímpares [7].

Escrevendo novamente a polarização macroscópica de terceira ordem como uma soma das polarizações de cada frequência

$$\mathbf{P}^{(3)}(t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (2.36)$$

as respostas possíveis para a polarização de cada n -ésima frequência são divididas em termos dependentes somente da frequência ω_n

$$\mathbf{P}(\omega_n) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_n; \omega_n, \omega_l, \omega_m) : (3\mathbf{E}_n \mathbf{E}_n^* + 6\mathbf{E}_l \mathbf{E}_l^* + 6\mathbf{E}_m \mathbf{E}_m^*) \mathbf{E}_n, \quad (2.37)$$

em termos da, já apresentada, geração de terceiro harmônico

$$\mathbf{P}(3\omega_n) = \varepsilon_0 \chi^{(3)}(3\omega_n; \omega_n, \omega_n, \omega_n) : \mathbf{E}_n^3, \quad (2.38)$$

em termos de soma e subtração de três distintas frequências

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega_n + \omega_l + \omega_m) &= 6\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_n + \omega_l + \omega_m; \omega_n, \omega_l, \omega_m):3\mathbf{E}_n\mathbf{E}_l\mathbf{E}_m, \\ \mathbf{P}(\omega_n + \omega_l - \omega_m) &= 6\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega_n + \omega_l - \omega_m; \omega_n, \omega_l, \omega_m):3\mathbf{E}_n\mathbf{E}_l\mathbf{E}_m^*, \end{aligned} \quad (2.39)$$

e, por fim, em termos de soma e subtração de duas ondas distintas

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(2\omega_n + \omega_l) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}(2\omega_n + \omega_l; \omega_n, \omega_n, \omega_l):\mathbf{E}_n^2\mathbf{E}_l, \\ \mathbf{P}(2\omega_n - \omega_l) &= 3\varepsilon_0\chi^{(3)}(2\omega_n - \omega_l; \omega_n, \omega_n, \omega_l):\mathbf{E}_n^2\mathbf{E}_l^*, \end{aligned} \quad (2.40)$$

onde os valores de n , l e m variam de 1 a 3. Sendo assim, estes termos abrangem todas as combinações possíveis para geração de três ondas.

A ultima equação dos processos descritos, equação (2.40), é também conhecida como mistura de quatro ondas. Uma representação através de níveis de energia pode ser verificado na figura 2.4.

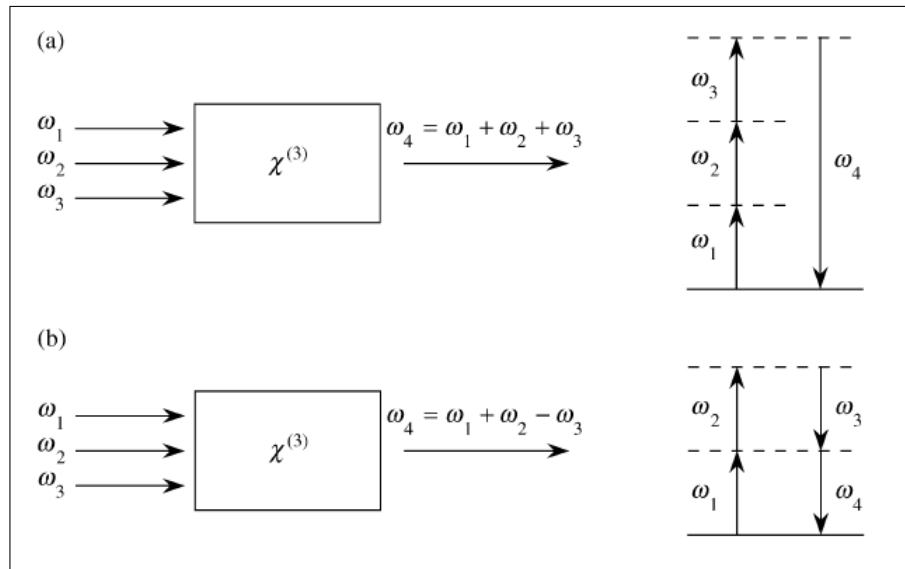


Figura 2.4: Exemplos das interações com um meio caracterizado por $\chi^{(3)}$ com 3 frequências incidentes distintas. Efeitos de a) geração de soma de frequências (ou terceiro harmônico para $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$) e b) subtração de ondas (ou mistura de quatro ondas).

Tal qual discutido na geração de frequências através de efeitos de segunda ordem, os processos de terceira ordem necessitarão do casamento de fase para uma melhor eficiência. Uma representação gráfica disto pode ser verificada na figura 2.5, onde \mathbf{k}_4 é a fase resultante e γ é um ângulo qualquer. Fica evidente também que a geração eficiente deste harmônico não é coplanar.

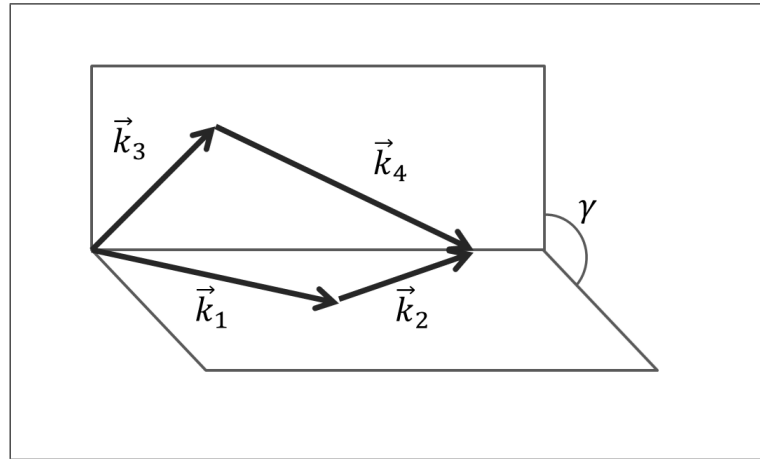


Figura 2.5: Representação dos vetores de onda para casamento de fase de 4 ondas. O termo γ representa o ângulo entre os planos dos vetores.

2.6.2 Índice de refração não linear

Feixes intensos podem modificar o índice de refração e de absorção do meio em ocorre a propagação. Utilizando as discussões de meios simétricos apresentados na equação (2.31) e considerando a polarização macroscópica até o termo de ordem 3, podemos reescrever a polarização como

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega) + \frac{3}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) : \mathbf{E}^3(\omega) + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)}(3\omega) : \mathbf{E}^3(3\omega), \quad (2.41)$$

onde o campo elétrico foi reescrito conforme apresentado na equação (2.33) e foram utilizados os resultados verificados na equação (2.34).

Desta forma, utilizando somente a resposta da polarização onde a frequência de resposta da polarização coincide com a frequência incidente, é possível definir uma susceptibilidade efetiva do tipo

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} : \mathbf{E}^2, \quad (2.42)$$

sendo possível definir o segundo termo uma susceptibilidade não linear χ_{nl} e, conseqüentemente, o primeiro termo como uma susceptibilidade linear χ_{lin} .

É possível relacionar o índice de refração de um meio com a susceptibilidade do mesmo. Utilizando a susceptibilidade efetiva definida, podemos escrever um índice de refração efetivo, n_{eff} , tal que

$$\begin{aligned} n_{eff}^2 &= 1 + \chi_{eff}, \\ n_{eff}^2 &= (1 + \chi_{lin}) \left[1 + \frac{\chi_{nl}}{1 + \chi_{lin}} \right], \end{aligned} \quad (2.43)$$

portanto

$$n_{eff}^2 = n_0^2 \left[1 + \frac{\chi_{nl}}{n_0^2} \right], \quad (2.44)$$

onde n_0 é o índice de refração linear do meio em questão.

Considerando que o índice de refração linear do meio é muito maior que a susceptibilidade não linear, é possível realizar uma expansão da equação (2.44) em séries de Taylor do modo

$$n_{eff} = n_0^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\chi_{nl}}{n_0^2} + \dots \right]. \quad (2.45)$$

Utilizando os valores definidos para χ_{nl} e desprezando os termos de ordem superior a 1, a equação (2.45) pode ser reescrita como

$$n_{eff} = n_0 \left[1 + \frac{3}{8} \frac{\chi^{(3)} : \mathbf{E}^2}{n_0^2} \right]. \quad (2.46)$$

Tal aproximação é aceitável visto que, para ordens superiores, termos superiores da susceptibilidade não linear seriam tipicamente muito menores que o índice de refração efetivo. Tal condição já foi apresentada e imposta.

A intensidade de um feixe eletromagnético é dada por

$$I(\omega) = \frac{n_0(\omega)c\epsilon_0}{2} \mathbf{E}^2(\omega), \quad (2.47)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e o campo elétrico utilizado possui uma polarização linear. Tal relação provém do valor médio do vetor de Poynting, o qual representa o vetor fluxo de energia.

Com esta relação da intensidade de um feixe eletromagnético, é possível reescrever a equação (2.46) como

$$n_{eff}(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2(\omega)I(\omega), \quad (2.48)$$

definindo assim a componente não linear do índice de refração para meios isotrópicos como

$$n_2(\omega) = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}(\omega)}{n_0^2(\omega)c\epsilon_0}, \quad (2.49)$$

que apresenta o índice de refração dependente da intensidade do campo elétrico. Somente os termos diagonais do tensor susceptibilidade, e.g. $\chi_{xxx}^{(3)}(\omega)$, $\chi_{yyy}^{(3)}(\omega)$ e $\chi_{zzz}^{(3)}(\omega)$, serão os atuantes para meios isotrópicos, tal qual desenvolvido aqui.

2.6.3 Autofocalização

O processo de autofocalização é observado como consequência do índice de refração não linear. Para feixes com um perfil transversal de intensidade, o índice de refração apresentará um valor para cada perfil. Para exemplificar, realizaremos uma análise com um feixe de perfil gaussiano.

A intensidade de um feixe com perfil transversal gaussiano é dado por

$$I(r, t) = P_{tot}(t)e^{-r^2/w^2}, \quad (2.50)$$

onde r é o raio do feixe, perpendicular a direção de propagação, w é a metade da cintura do feixe e P_{tot} a potência total. É interessante discutir um pouco sobre a definição de w . Mesmo sendo traduzido do inglês *waist* - "cintura" em uma tradução livre - este valor se refere a metade do diâmetro do feixe, o raio na posição em que a intensidade diminui à um valor de $1/e^2$ do valor máximo (no Apêndice A é apresentado uma discussão maior sobre o feixe gaussiano e a cintura).

O feixe gaussiano apresenta uma dependência radial da intensidade. De acordo com a equação 2.48, esta dependência radial da intensidade resulta em uma dependência radial do índice de refração, conforme pode ser verificado na figura 2.6. Este caso evidenciará, conseqüentemente, na formação de um gradiente na velocidade de propagação do feixe, realizando uma curvatura das frentes de onda acarretando no efeito de autofocalização. O efeito recebe este nome pois, sob estas condições, a amostra se comporta tal qual uma lente, como pode ser verificado na figura 2.7. Um efeito de autodesfocalização provinda da amostra, i.e., a indução de uma lente divergente ao invés de uma convergente, é possível somente trocando o sinal do índice de refração não linear n_2 .

Com o aumento da intensidade é possível aumentar a variação do índice de refração. Para os casos aonde não ocorram uma deterioração, este processo se findará no autoaprisionamento (*self-trapping*), que consiste no equilíbrio da focalização e da divergência do feixe, resultando em uma guia de onda no interior do meio. Uma representação deste efeito é apresentada na figura 2.8.

A descrição teórica do efeito de autofocalização é baseada na propagação de uma onda plana linear através de um meio com índice de refração não linear, tal qual apresentado pela equação (2.48). A solução analítica para esta propagação não é possível ser resolvida visto que o índice de refração não linear depende do feixe, que por sua vez também é dependente do índice de refração não linear [13].

É possível uma descrição numérica da distância focal da autofocalização, z_f , sob aproximações de focalização livre de aberração, por exemplo. Desta forma, a potência crítica para

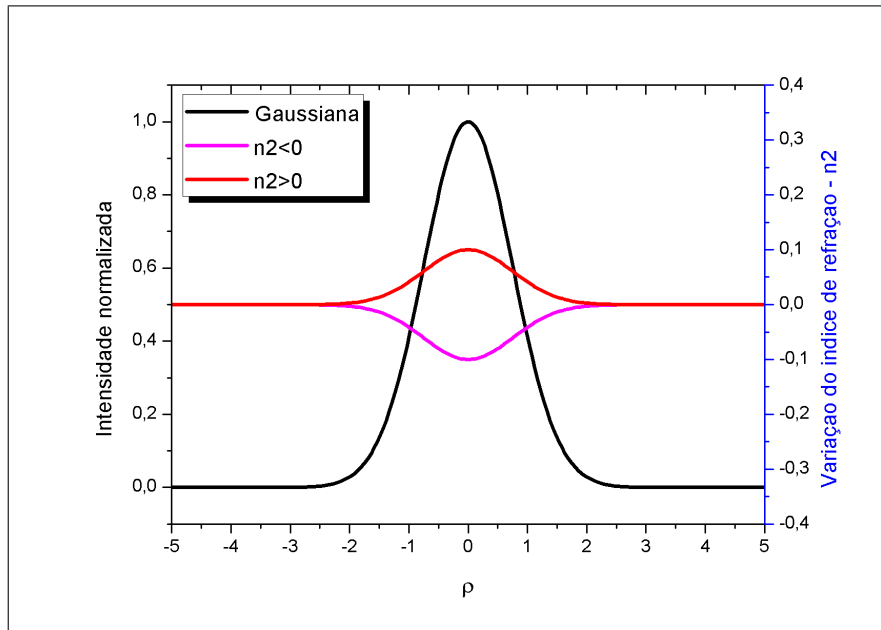


Figura 2.6: Dependência do índice de refração não linear para a modificação proveniente de um feixe gaussiano. Meios apresentando $n_2 > 0$ em vermelho e $n_2 < 0$ em magenta.

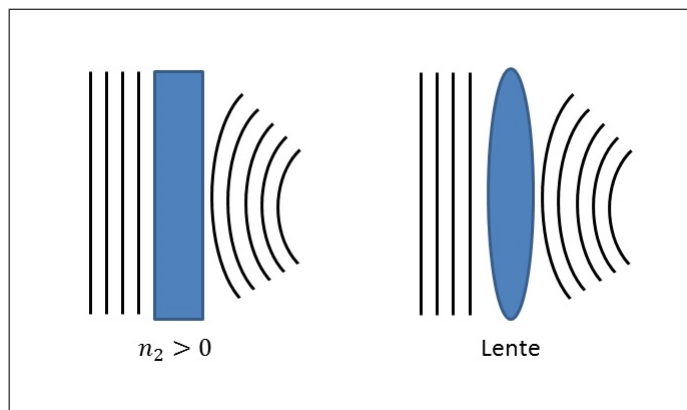


Figura 2.7: Efeito de autofocalização sofrida por uma frente de onda plana durante a propagação em um meio apresentando índice de refração não linear positivo. Lente apresentando comportamento semelhante.

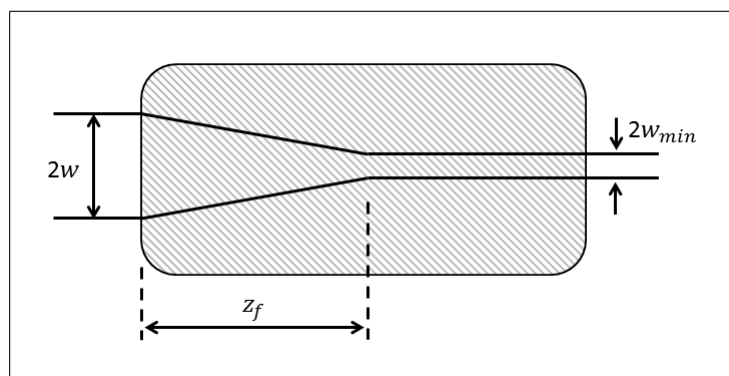


Figura 2.8: Autofocalização de um feixe de diâmetro $2w$ e, após o comprimento z_f , autoaprisionamento com diâmetro mínimo $2w_{min}$.

ocorrência do efeito é dada por [13]

$$P_{cr} = \frac{\varepsilon_0 c \lambda^2}{4\pi n_2}, \quad (2.51)$$

e a distância focal

$$z_f = \frac{\pi}{\lambda \left(\sqrt{\frac{P}{P_{cr}}} - 1 + 1 \right)}. \quad (2.52)$$

O feixe gaussiano carrega consigo aberrações durante a focalização. A aproximação sem aberração apresentada é somente uma primeira abordagem. Resultados numéricos mais precisos podem ser obtidos com [13, 15]

$$z_f = \frac{0,734\pi w^2}{\lambda \sqrt{\left[\left(\frac{P}{P_{cr}} \right)^{1/2} - 0,852 \right]^2 - 0,0219}}. \quad (2.53)$$

Em termos práticos, a distância z_f se mantém em torno de 10 *cm*. O tamanho do feixe na amostra, w , teoricamente poderia ser muito pequeno, mas possui como menores tamanhos cerca de 5 μm [13].

2.6.4 Autofocalização térmica

Uma autofocalização semelhante a discutida na subseção anterior pode ser gerada também através do aquecimento do meio, com um índice de refração efetivo apresentando um termo dependente da variação de temperatura [16]. Este processo é também conhecido como efeito de lente térmica.

O aquecimento de um meio se propaga através de uma equação de difusão do calor. Para estudar a difusão da temperatura é necessário supor que as dimensões espaciais do meio são muito maiores que o perfil espacial do feixe que está gerando o aquecimento, tornando assim a variação de temperatura puramente radial. Assim, a expressão para a variação de temperatura pelo aquecimento não estacionário pode ser apresentada como [16]:

$$C \rho_{dens} \frac{\partial}{\partial t} \Delta T(r, t) = \dot{q}(r) + \kappa \nabla^2 [\Delta T(r, t)] \quad (2.54)$$

onde ρ_{dens} é a densidade do material, C o calor específico, κ é o coeficiente de difusividade térmica e \dot{q} é a fonte de aquecimento. Toda a equação, como previsto, tem uma dependência com a distância r e são necessárias as condições

$$r < \infty,$$

$$\Delta T(r, 0) = 0,$$

para que possa ser definida uma solução.

A propagação deste calor gera um gradiente de variação de temperatura. O índice de refração pode ser escrito de modo que apresente uma dependência com a variação de temperatura, sendo apresentado como

$$n(\omega, r, t) = n_0(\omega) - \left(\frac{dn}{dT} \right)_{\omega} \Delta T(r, t). \quad (2.55)$$

Conforme a análise realizada na subseção anterior, o gradiente de temperatura presente no material pelo seu aquecimento induzirá uma autofocalização (ou desfocalização, dependendo do sinal da relação dn/dT).

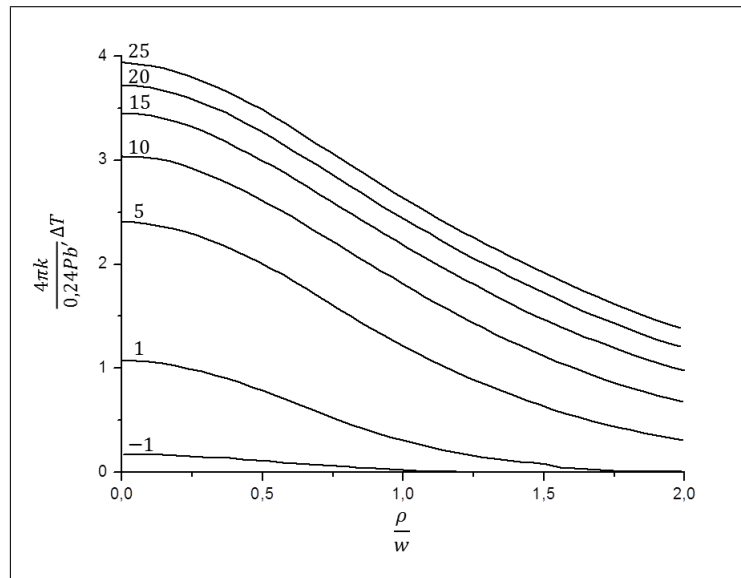


Figura 2.9: Gradiente da variação de temperatura em diferentes tempos de exposição [16].

Diferentemente da autofocalização proveniente do índice de refração não linear dependente da intensidade, este efeito não é localizado, i.e., ocorre mesmo nas regiões onde a fonte de aquecimento não está presente. Conforme a figura 2.9, o perfil do gradiente de temperatura possui uma dependência temporal em relação à exposição do meio à fonte de aquecimento. Em termos práticos, isso pode ser interpretado como o tempo necessário para gerar um perfil estacionário acumulando o aquecimento provindo de pulsos de feixes. Desta forma, o tempo característico é dado por

$$t_c = \frac{w^2 C \rho_{dens}}{4\kappa} \quad (2.56)$$

onde, conforme já apresentado, w é a metade do diâmetro do feixe fonte do aquecimento.

2.7 Não linearidade com absorção

Todos os efeitos apresentados até então não mencionaram absorção, i.e., efeitos não paramétricos, porém o modelo desenvolvido também incorpora esse comportamento quando um dos campos está ressonante (ou próximo de uma das transições entre níveis ocupados do sistema). Algumas interações da ótica não linear ocorrem a partir de efeitos absorptivos.

As interações não lineares podem ser descritas semelhante ao modo como que foram apresentadas, porém, utilizando a parte imaginária do tensor de susceptibilidade χ . Utilizando meios absorptivos, é necessário detalhar os níveis de energia, seus tempos de relaxamento e momentos de transição [13].

Para meios absorvedores, deve-se levar em conta a parte imaginária do tensor susceptibilidade. Deste forma, é possível reescrever a polarização para termos de meios simétricos até terceira ordem como

$$\mathbf{P}(\omega) = i\varepsilon_0 \left[\chi^{(1)}(\omega) + \frac{3}{4}\chi^{(3)}(\omega) : |\mathbf{E}(\omega, t)|^2 \right] \mathbf{E}(\omega). \quad (2.57)$$

Propomos novamente um campo elétrico dentro da aproximação de envelope lentamente variável propagando na direção z [18]

$$\mathbf{E}(z, \omega) = E_0 e^{-i(kz - \omega t)} \hat{\mathbf{i}} + c.c., \quad (2.58)$$

onde k representa o vetor de onda.

Derivando a equação (2.58) em relação a z , utilizando a aproximação de envelope lentamente variável, teremos

$$\frac{d\mathbf{E}}{dz} = \frac{i\omega}{n_0 c \varepsilon_0} \mathbf{P}(t). \quad (2.59)$$

Inserindo na derivação do campo lentamente variável juntamente com a polarização macroscópica do meio, podemos reescrever a equação (2.59) como

$$\frac{d\mathbf{E}}{dz} = - \left(\frac{\omega}{n_0 c} \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \frac{2\omega}{n_0^2 c^2 \varepsilon_0} I \chi^{(3)} \right) \mathbf{E}. \quad (2.60)$$

Definindo todos os termos que estão dentro dos parênteses como uma absorção efetiva, α_{eff} , podemos utilizar a equação (2.60) e verificar que

$$\frac{d\mathbf{E}}{dz} = -\alpha_{eff} \mathbf{E}, \quad (2.61)$$

portanto

$$\mathbf{E}(z, \omega) = E_0 e^{\alpha_{eff} z} e^{-i\omega t} \hat{\mathbf{1}}, \quad (2.62)$$

a qual representa a atenuação do campo por um fator α_{eff} .

Desta forma, é possível definir uma absorção dependente da intensidade como

$$\alpha_{eff}(\omega, I) = \alpha_0(\omega) + \alpha_2(\omega)I(\omega), \quad (2.63)$$

onde $\alpha_2(\omega)$ representa o índice de absorção não linear dado por

$$\alpha_2(\omega) = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2(\omega) c^2 \epsilon_0} \Im \left(\chi^{(3)}(\omega) \right), \quad (2.64)$$

que é similar a equação do índice de refração não linear. Do mesmo modo apresentado para o índice de refração não linear (dependente da intensidade), esta apresentação de efeitos não lineares absorptivos foi realizada para meios isotrópicos.

Capítulo 3

Técnica de varredura Z

3.1 Introdução

A técnica de varredura Z foi apresentada por Sheik-Bahae et al. [20] em 1989 como uma alternativa simples e com alta sensibilidade para as técnicas até então conhecidas de medição do índice de refração não linear. Conhecida também como técnica de *Z-scan*, ela se baseia na distorção espacial de um feixe através da propagação no meio de estudo, como mencionado no caso de autofocalização e absorção de dois fótons.

Esta técnica é amplamente usada pela academia por apresentar uma montagem experimental simples e resultados bem conhecidos na literatura [1]. Usualmente, o índice de refração e absorção não linear pode ser determinado diretamente a partir dos dados sem a necessidade de recorrer a uma análise computacional. Juntamente com a realização de varredura Z pode ocorrer que, com a geração de outros efeitos não lineares para o meio o qual pretende-se estudar, a medida apresente outros sinais misturados à distorção espacial típica desta técnica. Nestes casos, são necessários outras séries de varreduras Z com diferentes diâmetros, frequências e geometrias a fim de conseguir determinar os mecanismos relevantes na geração da não linearidade absorptiva e refrativa [21].

Após sua proposta inicial, a técnica de varredura Z sofreu uma série de importantes variações [22, 24, 25]. Neste capítulo, abordaremos as principais variações conhecidas e discutiremos alguns resultados apresentados bem como a origem da não linearidade nos materiais abordados.

3.2 Princípio da técnica

A técnica consiste na utilização do efeito de autofocalização a fim de verificar uma variação da intensidade transmitida através de uma região delimitada, e.g., íris ou disco, posicio-

nada no campo distante. A variação de intensidade transmitida na região delimitada permite a determinação do índice de refração não linear bem como outras características do material.

A montagem experimental da técnica de varredura Z é uma construção simples. A versão mais convencional é confeccionada com uma lente, um transladador onde é posicionada a amostra, um detector e uma íris [20]. É possível utilizar um segundo detector captando o sinal antes da lente com o auxílio de um divisor de feixe para fins de normalização. Outra possível montagem experimental é realizada utilizando um disco como seletor espacial, obstruindo a região central do feixe e resultando em uma maior sensibilidade da técnica, sendo favorável para casos onde o sinal não linear é baixo. Uma terceira montagem possível está baseada na captação do sinal sem nenhum tipo de filtro espacial, detectando todo o feixe e se restringindo aos efeitos absorptivos. Todas estas montagens estão apresentadas na figura 3.1 e durante este capítulo serão apresentadas detalhadamente.

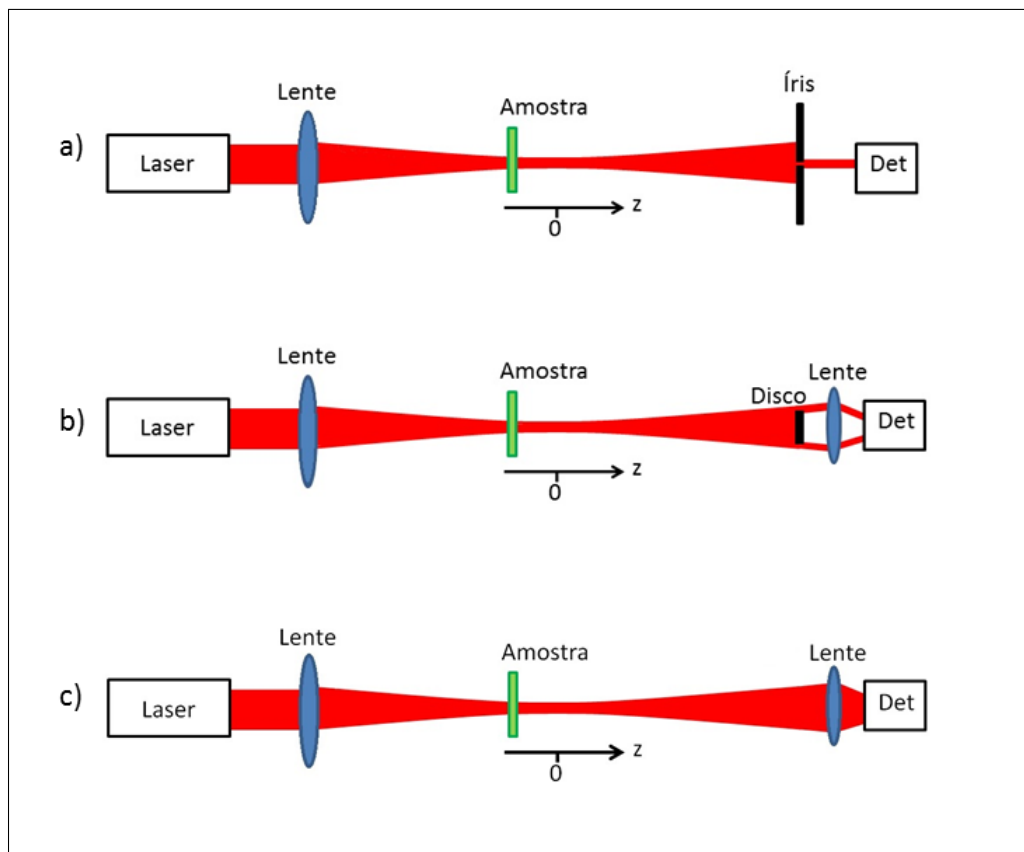


Figura 3.1: Configuração típica da técnica de varredura Z a) convencional, com a utilização da íris, b) do tipo eclipse, apresentando a obstrução através de um disco, e c) fenda aberta, sem nenhum tipo de seleção espacial. O perfil do feixe, conforme será apresentado na modelagem teórica, deve possuir um perfil de intensidade gaussiano.

A medida experimental consiste na translação de uma amostra na região periférica do ponto focal gerado pela lente, este definido como posição $z = 0$. A espessura da amostra deve ser pequena comparada com o parâmetro confocal do feixe gaussiano, b . Para o caso de um índice de refração não linear positivo, $n_2 > 0$, e geração eletrônica de um meio gasoso, a amostra

induzirá uma lente cujo efeito é focalizar mais o feixe. Desta forma, para valores negativos da posição da amostra, o ponto focal é deslocado para uma posição anterior a essa origem e o detector posicionado após a íris obterá uma potência transmitida menor que o sinal linear. O inverso ocorre para posições correspondentes a valores positivos, aonde o mesmo efeito de focalização se apresenta contudo isto resultará no deslocamento do ponto focal virtual para uma posição posterior à $z = 0$ e, conseqüentemente, em um acréscimo da potência detectada após a íris. Desta forma é representada a curva característica da técnica de varredura Z: uma transmitância normalizada com variação simétrica em torno da posição focal $z = 0$.

Para meios caracterizados com índice de refração não linear negativo, $n_2 < 0$, o processo será semelhante, contudo, apresentará um efeito contrário. Neste caso ocorre uma desfocalização do feixe pela lente induzida pela amostra resultando em uma curva invertida quando comparada com o primeiro caso.

A amplitude e a forma da transmitância da variação de fase detectada no campo distante depende muito da região espacial delimitada captada pelo detector e do tempo de exposição da amostra ao feixe. Este segundo caso, para longos tempos de exposição, é possível realizar aproximações e estudos com o intuito de diferenciar as distorções da frente de onda proveniente de efeitos térmicos ou eletrônicos [26].

A fim de exemplificar, utilizaremos o caso para uma amostra com índice de refração positivo real ou imaginário, com variação de fase $|\Delta\phi_0(t)| = 0,25$ (que é proporcional a n_2 ou α_2 , para os casos refrativos e absorptivos respectivamente), $w_0 = 20 \mu m$, distância entre a amostra e íris (parâmetro d) igual a $100 mm$, comprimento de onda $\lambda = 600 nm$ e raio da abertura da íris, ρ_i , igual a $0,5 mm$. A variação de fase $|\Delta\phi_0(t)|$ e o parâmetro d serão apresentados detalhadamente no decorrer deste capítulo. Com estes parâmetros, a transmissão normalizada é apresentada na figura 3.2.

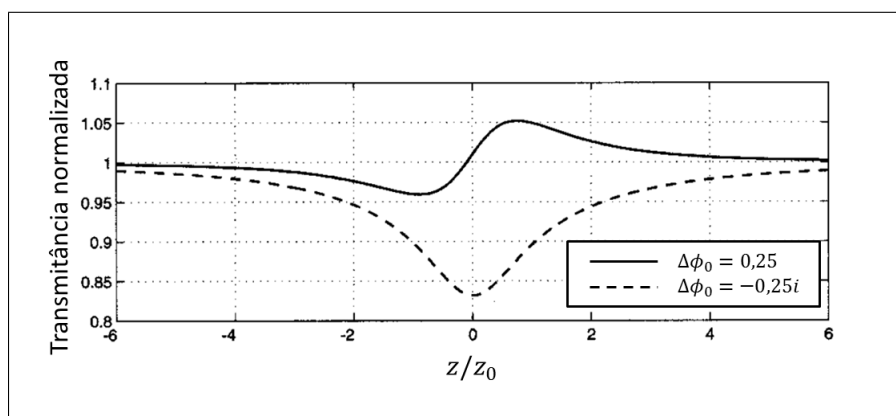


Figura 3.2: Curva típica de varredura Z para índice de refração não linear positivo real ou complexo (absorptivo) [26].

Na linguagem de espectroscopia heterodina, campos são definidos por nomes específicos. Para um campo inicial E gerando um sinal não linear representado pelo campo E_1 , a intensidade

resultante será dada por

$$\begin{aligned} I &= |E(z) + E_1(z)|^2, \\ I &= |E(z)|^2 + |E_1(z)|^2 + 2\Re\{E^*(z)E_1(z)\}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

sendo o primeiro termo denominado oscilador local (*LO*), o segundo termo como sinal homodino e o terceiro como sinal heterodino.

No desenvolvimento da teoria de varredura Z, o sinal não linear é perturbativo e o sinal homodino é desprezado. Desta forma, após o oscilador local, o sinal predominante e responsável pela variação da transmitância pico-vale é o heterodino.

O sinal heterodino apresenta um comportamento dependente da posição radial da íris, de acordo com o raio ρ_i . Na figura 3.3 é possível visualizar uma inversão na intensidade da medida com o crescimento da distância ρ_i . Para integração do sinal de uma distância específica, por exemplo, de $\rho_i = 1 \text{ mm}$ até infinito e para este caso apresentado, ocorrerá uma inversão da curva típica da varredura Z. A figura 3.3 foi confeccionada simulando a amostra na posição de varredura $z = 0.8z_0$, a qual apresenta a maior amplitude de transmitância gerada durante a varredura. Esta inversão será melhor discutida na seção sobre a varredura Z do tipo eclipse.

Os sinal homodino e absoritivo (dependente da parte imaginária da fase) não apresentam inversão para regiões distintas no campo distante. Em outras palavras, a resposta destes sinais apresentarão o mesmo perfil independentemente se a medida está sendo delimitada espacialmente através de uma íris ou um disco.

A intensidade de prova está sendo apresentada juntamente nas duas imagens que seguem somente para comparação. Este é dado pela intensidade do campo do oscilador local integrada no raio, igual a $\rho_i |\mathbf{E}|^2$ [26].

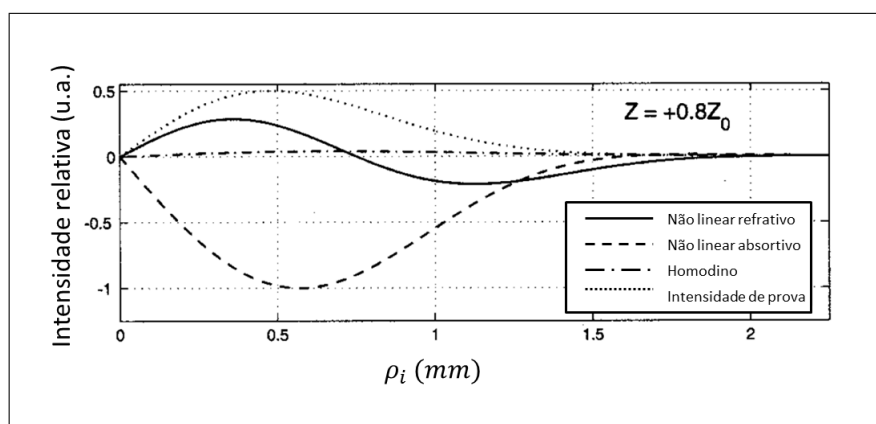


Figura 3.3: Variação da intensidade relativa dependente da posição radial da íris ρ_i para o sinal heterodino (absoritivo e refrativo), homodino e a intensidade de prova [26].

A variação de fase do campo dentro da amostra, o oscilador local, apresentará uma variação dependente da posição radial na íris ρ_i , conforme apresentado na figura 3.4. É possível

visualizar a variação da fase para 5 posições distintas da amostra, entre $z = -0,8z_0$ até $z = 0,8z_0$, explicitando a inversão da curva de variação da transmitância dependente da região que se detecta o sinal.

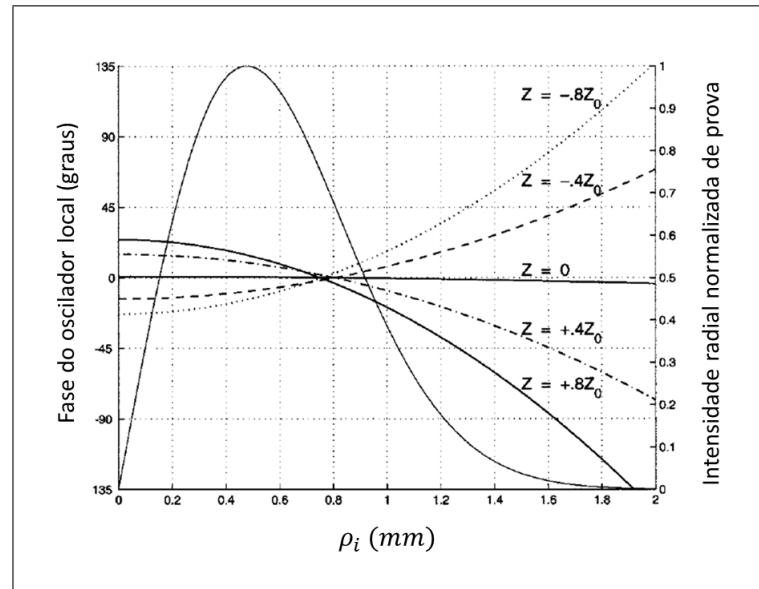


Figura 3.4: Variação da fase do oscilador local em função da posição ρ_i para diferentes posições da amostra. A intensidade de prova normalizada também está sendo apresentada [26].

As figuras 3.3 e 3.4 estão relacionadas, porém apresentam dados distintos. A primeira apresenta a variação da intensidade do sinal, o resultado após o feixe sofrer a distorção da variação de fase induzida no meio. Na segunda figura é possível visualizar a variação da fase do oscilador local dentro da amostra para distintas posições de z . Semelhante à apresentada na primeira, na figura 3.4 é possível visualizar a variação da fase (e conseqüentemente da intensidade coletada em uma região espacial específica) para regiões distintas de raio no campo distante (ou em ρ_i).

3.3 Efeitos eletrônicos

Quando os efeitos absorptivos que geram aquecimento podem ser negligenciados ou subtraídos do sinal, é possível analisar os efeitos eletrônicos da técnica de varredura Z. Geralmente este efeito é pequeno quando comparado aos efeitos térmicos [23].

Efeitos eletrônicos usualmente são observados com maior facilidade para feixes pulsados de alta potência de pico, equivalente a elevadas amplitudes de campo elétrico. Para lasers com alta taxa de repetição, o controle através do corte do feixe, *chopper*, se faz necessário para a resolução temporal da interação do feixe com a amostra. Sendo assim, é possível analisar a região inicial da exposição descartando exposições demoradas, as quais geram aquecimento na amostra. Na utilização de lasers com baixa taxa de repetição não é necessária a utilização desta

janela de exposição temporal, visto que o aquecimento gerado pela interação do feixe não será efetivamente acumulativo.

3.3.1 Varredura Z convencional

Para melhor esclarecimento, durante o trabalho chamaremos de varredura Z convencional a técnica proposta por Sheik-Bahae et al. [20]. Esta é caracterizada por ser uma íris que realiza o filtro espacial do feixe, fazendo com que a luz detectada seja somente a que esteja passando por esta abertura.

O campo elétrico na amostra numa posição z pode ser escrito no formato gaussiano como

$$\begin{aligned} E(z, \rho) &= E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - ikz - ik \frac{\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z) \right], \\ E(z, \rho) &= E(z) \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - ik \frac{\rho^2}{2R(z)} \right], \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde a equação e seus termos estão apresentados no apêndice A.

A intensidade do feixe gaussiano, igual ao módulo quadrado do campo elétrico, é dada por

$$I(z, \rho) = I_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right], \quad (3.3)$$

com I_0 sendo igual a $|E_0|^2$.

Após a propagação do feixe pela amostra, ocorrerá uma mudança de fase que será agregada ao feixe e pode ser representada por [1]

$$\Delta\phi(z, \rho, t) = \frac{\Delta\phi_0}{1 + z^2/z_0^2} \exp \left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right], \quad (3.4)$$

com

$$\Delta\phi_0 = kn_2(t)I_0L_{eff}, \quad (3.5)$$

onde k é o vetor de onda e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra dada por

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha}, \quad (3.6)$$

sendo α o coeficiente de absorção e L o comprimento real da amostra. A fase possui parte real e imaginária, sendo esta segunda responsável pelos termos absorptivos. Este trabalho se restringirá somente a parte refrativa da fase. As perdas por reflexão de Fresnel foram desprezadas. Portanto, a intensidade I_0 é a radiação no interior da amostra.

Adicionando a fase gerada, o campo elétrico do sinal total, E_s , no interior da amostra

pode ser escrito como

$$E_s(z, \rho) = E(z, \rho)e^{i\Delta\phi(z, \rho, t)}. \quad (3.7)$$

No caso perturbativo da técnica, para pequenos valores da fase, a equação acima pode ser aproximada por

$$E_s(z, \rho) \approx E(z, \rho) [1 + i\Delta\phi(z, \rho, t)]. \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.2) e a equação (3.4) na equação (3.8), teremos:

$$E_s(z, \rho) = E(z) \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - ik\frac{\rho^2}{2R(z)} \right] + E_1(z) \exp \left[-\frac{3\rho^2}{w^2(z)} - ik\frac{\rho^2}{2R(z)} \right], \quad (3.9)$$

onde

$$E_1(z) = kn_2(t)I_0L_{eff}E(z). \quad (3.10)$$

A primeira parte na equação (3.9) é o, já citado, termo conhecido como oscilador local.

É interessante verificar que o termo gerado pela variação de fase possuirá $1/\sqrt{3}$ do raio w do feixe inicial, o que explica o raio maior do sinal gerado no campo distante, conforme apresentado na figura 3.5.

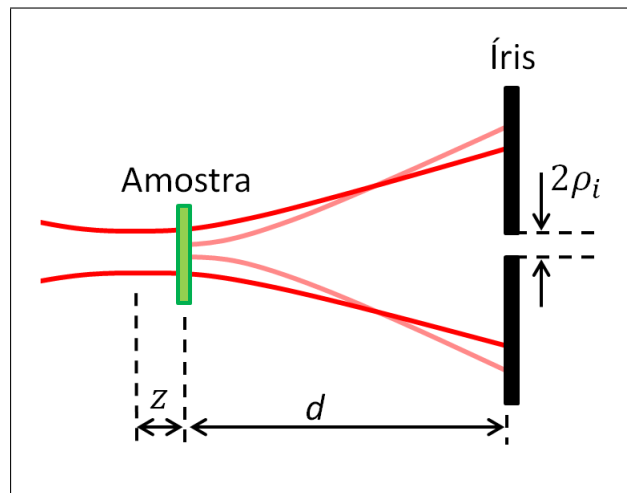


Figura 3.5: Propagação do sinal não linear (vermelho claro) em relação ao feixe focalizado (vermelho). O sinal gerado apresenta um raio w menor que o campo inicial, ambos na posição da amostra. No campo distante, na íris, o campo gerado apresentará um raio menor que o feixe focalizado.

O parâmetro confocal z_1 em uma posição z para este feixe é dado por [30]

$$z_1 = 3z_0 \frac{1 + z^2/z_0^2}{9 + z^2/z_0^2}, \quad (3.11)$$

com o plano focal localizado em

$$z_f = \frac{8z}{9 + z^2/z_0^2}. \quad (3.12)$$

A intensidade gerada pelos dois campos pode ser representada por

$$\begin{aligned} |E_s(z, \rho)|^2 &= |E(z)E_1(z)|^2, \\ |E_s(z, \rho)|^2 &= |E(z)|^2 + |E_1(z)|^2 + 2\Re \{E^*(z)E_1(z)\}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

e para os casos perturbativos, onde a variação da fase é pequena quando comparada ao sinal gerador, a equação acima é aproximadamente

$$|E_s(z, \rho)|^2 = |E(z)|^2 + 2\Re \{E^*(z)E_1(z)\}, \quad (3.14)$$

onde podemos identificar, novamente, as intensidades apresentadas como provenientes do oscilador local e o campo heterodino. O equivalente ao campo homodino foi descartado na aproximação.

A transmitância normalizada a uma distância d e no eixo da propagação, $\rho = 0$, é descrita como

$$\begin{aligned} T(z) &= \frac{|E(d)|^2 + 2\Re \{E^*(d)E_1(d)\}}{|E(d)|^2}, \\ T(z) &= 1 + \left| \frac{E(d)}{E_1(d)} \right| \cos \Delta\varphi(d), \end{aligned} \quad (3.15)$$

onde $\Delta\varphi(d) = \varphi_1(d) - \varphi(d)$ é a diferença de fase entre os campos apresentados, descritos por $E_1 = |E_1| e^{i\varphi_1(d)}$ e $E = |E| e^{i\varphi(d)}$.

A transmitância é o sinal característico da técnica de varredura Z e, pela equação (3.15), é possível verificar que depende basicamente da interferência entre o sinal gerado e o oscilador local. Para a situação de ondas esféricas ou planas não haveria interferência em nenhum ponto, pois as ondas se propagariam mantendo a variação de fase constante. Para feixes gaussianos, as fases são dadas por [30]

$$\varphi(d) = -kd + \tan^{-1} \left(\frac{d}{z_0} \right), \quad (3.16)$$

e

$$\varphi_1(d) = \varphi_1(z) - k(d - z) + \tan^{-1} \left(\frac{d - z_f}{z_1} \right) + \tan^{-1} \left(\frac{z - z_f}{z_1} \right), \quad (3.17)$$

onde

$$\begin{aligned} \varphi_1(z) &= \varphi(z) + \frac{\pi}{2}, \\ \varphi_1(z) &= -kz + \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) + \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

No campo distante, para $d \gg z_0, z_1$ e z_f , a diferença de fase entre os campos é

$$\Delta\varphi(d) = \frac{\pi}{2} \tan^{-1} \left(\frac{z - z_f}{z_1} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right), \quad (3.19)$$

o que pode ser reescrito utilizando os parâmetros apresentados nas equações (3.11) e (3.12). Portanto

$$\Delta\varphi(d) = \frac{\pi}{2} \tan^{-1} \left(\frac{z}{3z_0} \right) - \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right). \quad (3.20)$$

Desta forma, utilizando a relação trigonométrica

$$e^{i \tan^{-1} x} = \frac{1 + ix}{|1 + ix|},$$

é possível reescrever a equação para a transmissão normalizada

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 \frac{z}{z_0}}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}. \quad (3.21)$$

Esta função está representada na figura 3.6. Partindo da função da transmitância normalizada, é possível determinar diversos parâmetros importantes que são utilizados para calibrar o sistema durante a realização da técnica. Por exemplo, derivando e igualando a zero, se conhece a posição do pico e o vale da curva da transmitância normalizada. Assim

$$z_{p,v} = \pm \left[\frac{\sqrt{52} - 5}{3} \right]^{1/2} z_0, \quad (3.22)$$

$$z_{p,v} = \pm 0,858z_0.$$

Sendo assim, a variação entre o pico e o vale é dado por

$$\Delta z_{p-v} = 1,72z_0. \quad (3.23)$$

A diferença da transmitância entre o pico e o vale é dado por

$$\Delta T_{p-v} = 0,406\Delta\phi_0. \quad (3.24)$$

Conhecendo a equação (3.24) e utilizado a equação (3.5), é possível determinar a componente não linear n_2 do índice de refração.

O fato da abertura da íris ser infinitesimal quando comparada com o diâmetro do feixe pode acarretar em uma sensibilidade muito grande às flutuações do laser. Para casos como este ou em outras situações, uma abertura finita deve ser levada em conta. Desta forma, a transmitância

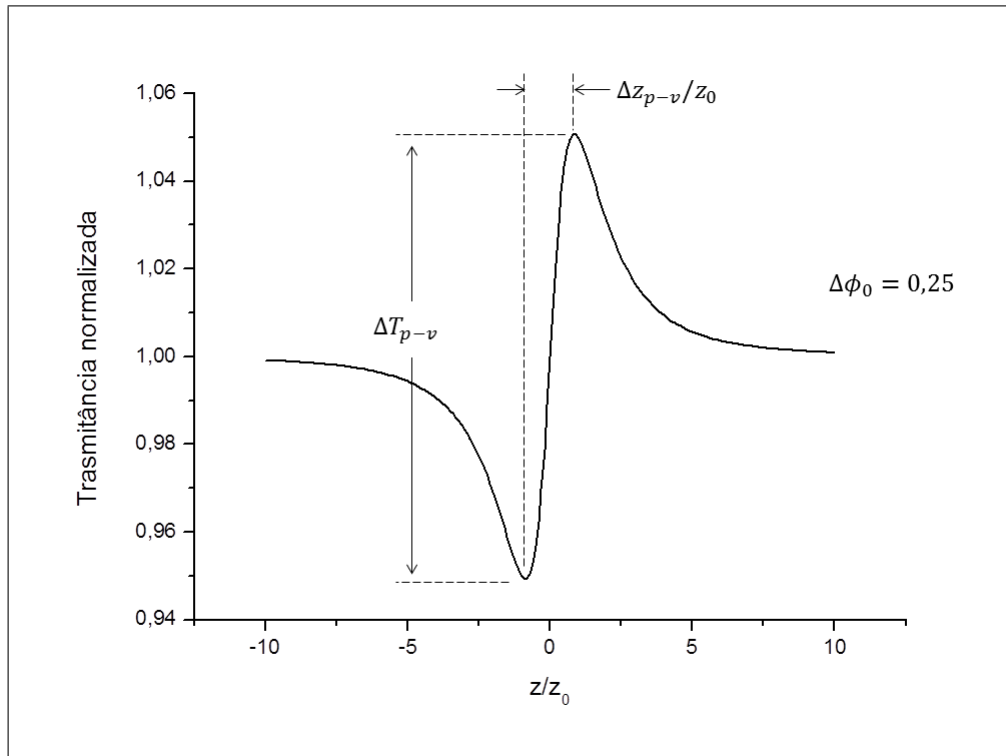


Figura 3.6: Variação da transmitância em relação a posição da amostra com os parâmetros Δz_{p-v} e ΔT_{p-v} representados. Simulação para o caso de $\Delta\phi_0 = 0,25$ e $n_2 > 0$.

normalizada para uma abertura da íris ρ_i será dada por

$$T(z) = \frac{P_{trans}}{SP_{tot}e^{-\alpha L_{eff}}}, \quad (3.25)$$

onde P_{trans} é a potência transmitida pela abertura representada como

$$P_{trans} = \int_0^{\rho_i} I(d, \rho) 2\pi\rho d\rho, \quad (3.26)$$

P_{tot} é a potência total do feixe incidente escrita da forma

$$P_{tot} = \frac{1}{2}\pi w_0^2 I_0, \quad (3.27)$$

e S é a fração de luz transmitida definida como

$$S = 1 - \exp(-2\rho_i^2/w_d^2), \quad (3.28)$$

sendo w_d a metade do diâmetro do feixe na distância d .

Para o caso da abertura finita e $|\Delta\phi_0| \leq \pi$, a equação (3.24) pode ser reescrita como

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0|. \quad (3.29)$$

A equação (3.28) deixa explícito os casos extremos. Para $S \rightarrow 1$, $\rho_i \gg w_d$ e a medida não apresentará nenhuma variação da transmitância provida de efeitos refrativos não absorptivos pois $T \rightarrow 1$. Conseqüentemente, quanto menor a fração de luz transmitida, maior a variação da transmitância, conforme a figura 3.7. Obviamente, o limite inferior prático para a abertura da íris será dada pela sensibilidade às flutuações do laser.

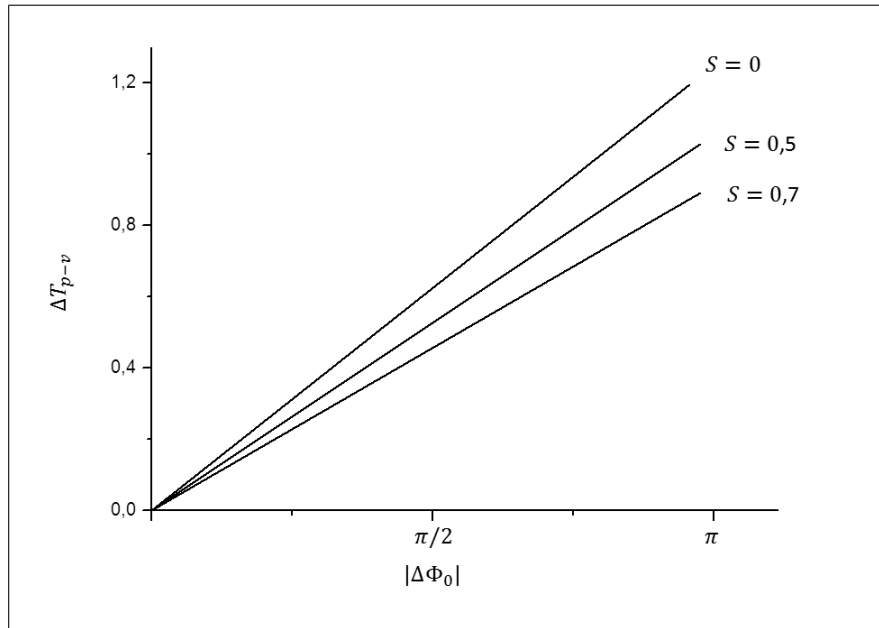


Figura 3.7: Variação da transmitância como função da variação da fase para três valores distintos de S . É possível verificar que, quanto menor a abertura, melhor será a sensibilidade (maior a variação ΔT_{p-v}) [1].

Para feixes pulsados é necessário tomar uma média temporal da mudança de fase. A resposta da variação em relação à interação do feixe poderá ou não seguir a forma temporal do pulso, o que depende do tempo de resposta do meio e da duração do pulso. Para feixes gaussianos, o a média temporal da variação de fase é relacionada ao índice de refração não linear do modo

$$\begin{aligned} \langle \Delta \phi_0(t) \rangle &= k L_{eff} I_0 \langle n_2(t) \rangle, \\ \langle \Delta \phi_0(t) \rangle &= k L_{eff} I_0 n_2. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Substituindo a relação acima na equação (3.29), teremos a relação

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0,406 (1 - S)^{0,25} k L_{eff} I_0}, \quad (3.31)$$

a qual representa uma solução para o índice de refração não linear diretamente relacionada a variação da transmitância.

3.3.2 Varredura Z eclipse

A técnica de varredura Z convencional é sensível a variações da frente de onda na ordem de $\lambda/75$. É possível melhorar esta sensibilidade para $\lambda/10^4$ apenas utilizando um disco ao invés da íris na frente do detector [22, 28]. Esta variação da técnica consiste em obstruir maior parte do feixe e utilizar somente a "borda" para verificação do sinal. Realizando esta variação também torna possível a utilização da técnica para casos onde a potência de pico não é suficiente para gerar não linearidade no método convencional. Esta grande sensibilidade também pode ser entendida pela grande diminuição de sinal do oscilador local detectado, conforme apresentado na figura 3.5. Filtrando somente a região periférica do feixe, a razão entre o campo homodino e campo do oscilador local é muito maior que detecção da região central do feixe, típico da varredura Z convencional. Pela semelhança aparente ao fenômeno solar, esta técnica ficou conhecida como varredura Z eclipse (do inglês *eclipse Z-scan* ou simplesmente *EZ-scan*).

Utilizando o mesmo raciocínio apresentado na subseção anterior, a curva da transmitância apresentará um perfil invertido quando comparada com o varredura Z convencional. Isto se dá pois, quanto mais luz é inserida dentro da abertura para uma montagem (íris), menos luz é detectada através do disco, e vice-versa.

Para um disco largo, na faixa de $0,995 > S > 0,98$, e uma pequena fase não linear, $\Delta\phi_0 \leq 0,2$, podemos determinar uma relação empírica para a variação da transmitância [22]

$$\Delta T_{p-v} = 0,68 (1 - S)^{-0,44} |\Delta\phi_0|, \quad (3.32)$$

a qual apresenta uma similaridade com a equação (3.29).

Existe um modelo bastante complexo descrito na literatura que descreve a transmitância normalizada para uma pequena abertura fora do eixo de propagação do feixe. Neste mesmo trabalho, está apresentado uma equação para a transmitância normalizada proveniente de efeitos eletrônicos para o caso do eclipse [28], dado por

$$T(z, r_a, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} a_{mn} e^{-b_{mn} Y_a^2} \cos \left(c_{mn} \frac{\pi}{2} + d_{mn} Y_a^2 \right), \quad (3.33)$$

onde $Y_a = \rho_d z_0 / d w_0$, que é uma quantificação adimensional da distância e da abertura da íris, sendo ρ_d o raio do disco de obstrução, e

$$a_{mn} = \frac{[\Delta\phi(z, t)]^{m+n}}{m!n!(m+n+1)}, \quad (3.34)$$

$$b_{mn} = (1 + \zeta^2) \left(\frac{2m+1}{\zeta^2 + (2m+1)^2} + \frac{2n+1}{\zeta^2 + (2m+1)^2} \right) - 2, \quad (3.35)$$

$$c_{mn} = m - n, \quad (3.36)$$

$$d_{mn} = \frac{4\zeta(1 + \zeta^2)(m - n)(m + n + 1)}{[\zeta^2 + (2m + 1)^2][\zeta^2 + (2n + 1)^2]}, \quad (3.37)$$

onde $\zeta = z/z_0$.

É possível verificar a variação da transmitância para os casos de varredura Z convencional e eclipse. Na figura 3.8, a linha sólida representa o caso para o eclipse e, a tracejada, o método convencional. É possível verificar que, para $S = 0,5$, corresponde a uma abertura $\rho_d = w_d\sqrt{2 \ln 2}$, as sensibilidades das duas técnicas são idênticas.

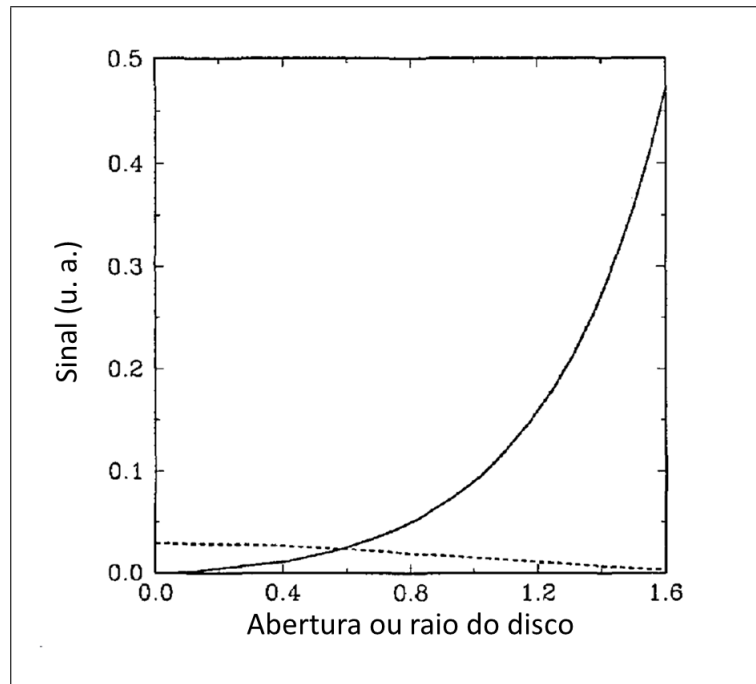


Figura 3.8: Variação da transmitância como função da abertura ou raio do disco. Linha contínua representa varredura Z eclipse e, a tracejada, convencional [22].

A figura 3.9 apresenta uma comparação para as curvas de varredura Z das duas variações em condições idênticas para uma amostra de tolueno. Através das variações da escala, é possível verificar que a variação da transmitância na varredura Z eclipse é muito mais sensível que a técnica convencional.

Para confecção da figura 3.9 foi utilizado uma obstrução de 99% no disco e uma abertura de 40% para a íris. As curvas ajustadas aos dados foram ambas realizadas com a aproximação de amostra fina e utilizando a mesma variação de $\Delta\phi_0$, isto se dá pelo fato de ser uma única amostra e condições idênticas nas realizações das medidas.

3.4 Efeitos absorptivos

Um meio pode induzir lentes através de efeitos térmicos já mencionados [13, 16]. Utilizando de montagens experimentais semelhantes às já apresentadas na técnica de varredura Z é

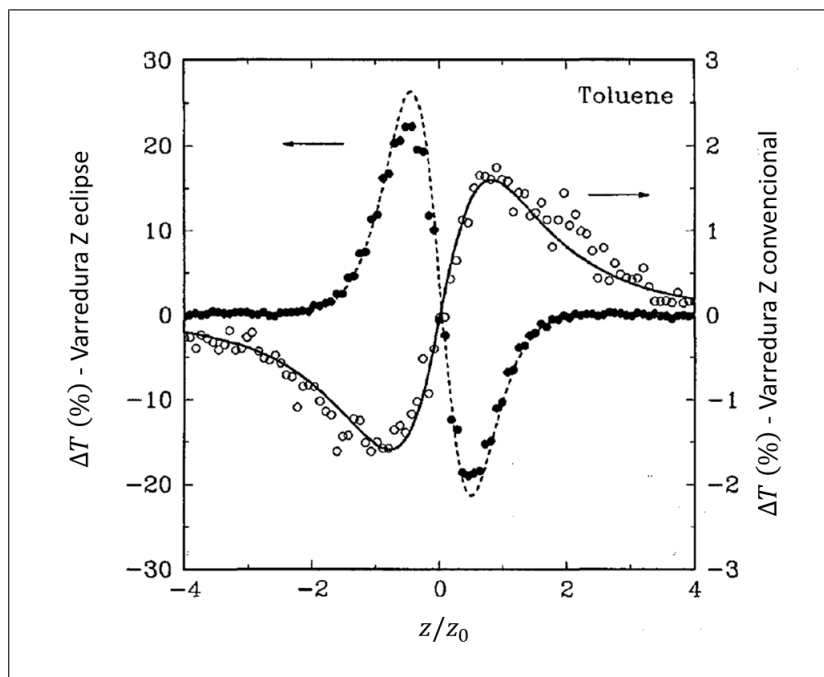


Figura 3.9: Comparativo entre as variações de transmitâncias para a técnica de varredura Z convencional (círculos brancos) e eclipse (círculos pretos) utilizando uma amostra de tolueno. Os eixos verticais da variação da transmitância possuem diferentes escalas para tornar mais clara a magnitude da sensibilidade das técnicas [22].

possível analisar a variação do índice de refração proveniente de efeitos térmicos.

Os efeitos térmicos no meio são caracterizados por necessitarem de um tempo de exposição grandes quando comparados aos eletrônicos, além de serem dominantes e apresentarem uma maior amplitude na variação de transmitância. Muitas vezes o tempo necessário para estabelecer uma lente térmica é menor que o próprio tempo do pulso para feixes com pulsos longos [1], nestes casos, os efeitos eletrônicos serão suprimidos. Para feixes pulsados ultra-curtos, por exemplo, é necessário um tempo de exposição longo a fim de estabelecer a lente térmica, condição em que a variação de transmitância não varia muito com o instante em que é realizada a aquisição dos dados [23].

A figura 3.10 apresenta uma situação para uma amostra de dissulfeto de carbono, CS_2 , e um pulso de 130 fs de comprimento. É possível verificar que, a medida que a amostra é exposta ao feixe, uma lente eletrônica é gerada. Após um certo tempo de exposição, a lente térmica é estabelecida e seus efeitos dominam o sinal. Para este caso o tempo necessário para o estabelecimento da lente é cerca de 2 ms [23]. É possível determinar o índice de refração não linear através de ajustes das curvas de evolução temporal e sua extrapolação para tempos iguais a zero. Este tratamento se faz necessário para casos onde a exposição da amostra ao feixe se faz por janelas de exposição temporal. O corte mecânico para janela de exposição temporal (*chopper*), atrelado à seleção espacial do feixe, acarreta em uma grande difração nos instantes iniciais da exposição da amostra ao feixe, tornando necessária esta extrapolação.

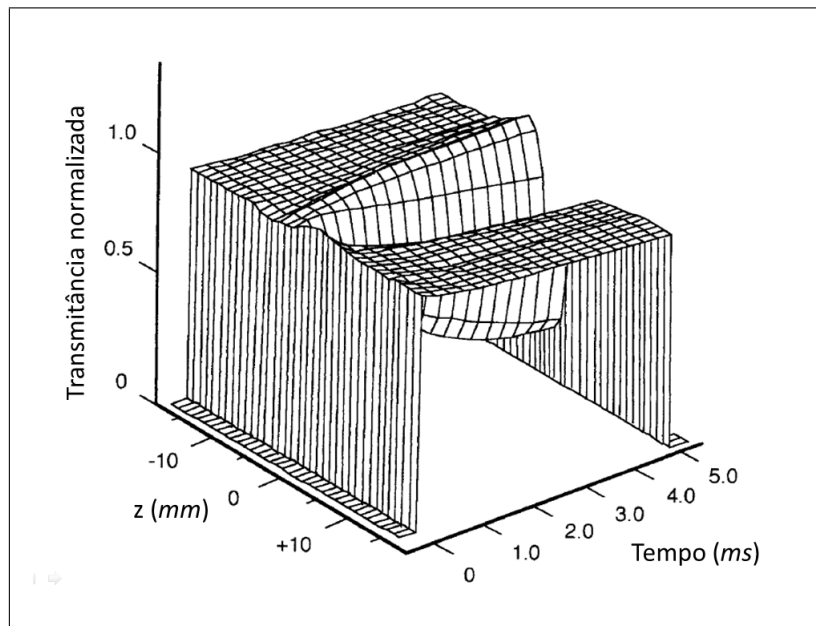


Figura 3.10: Variação da transmitância normalizada apresentando a evolução do sinal térmico [23]. Instantes iniciais representam efeitos eletrônicos e, tempos longos de exposição, efeitos térmicos.

Outra diferença muito importante dos efeitos térmicos quando comparados com os eletrônicos é relativo a sua localização na amostra. Enquanto os efeitos eletrônicos dependem basicamente da presença de intensidade, se restringindo à região do feixe, as lentes térmicas obedecem uma equação de difusão de calor, o que dá a este uma característica de efeito não localizado.

A técnica de varredura Z pode ser utilizada também para análise das absorções não lineares. Com montagem semelhante à já apresentada e sem a utilização de nenhum filtro espacial (disco ou íris), é possível obter diversas informações sobre os efeitos absorptivos do meio. Tal montagem é conhecida como varredura Z fenda aberta e será apresentado no final desta seção.

3.4.1 Varredura Z convencional

No desenvolvimento a seguir novamente desprezaremos os efeitos de reflexão dentro da amostra. A espessura da amostra será tratada como fina, sendo assim, tal desenvolvimento só é válido para os casos quando o comprimento for pequeno comparado ao comprimento de Rayleigh da montagem, $L \ll z_0$. O modelo teórico a ser apresentado foi desenvolvido para um aquecimento proveniente da alta taxa de repetição de uma fonte laser de feixes pulsados.

Primeiramente, calcularemos a potência absorvida por um meio iluminada por um laser com taxa de repetição f suficientemente grande para gerar o aquecimento no meio. Portanto, a

densidade de energia absorvida por segundo envolvendo q fótons é dada por [24]:

$$J(z, \rho) = qh\nu N\sigma f \int I^q(z, \rho, t) dt, \quad (3.38)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, N é a densidade de centros absorvedores, σ é a seção de choque da absorção de múltiplos fótons e I é a distribuição do fluxo de fótons de um pulso único integrada na duração do pulso.

Para operações no modo TEM_{00} , a intensidade (ou distribuição de fótons) dentro da amostra pode ser descrita como

$$I(z, \rho, t) = \frac{2P_{tot}}{\pi w^2(z)} \exp\left[\frac{-2\rho^2}{w^2(z)}\right]. \quad (3.39)$$

Com o auxílio destas duas equações apresentadas, é possível escrever uma equação para o aquecimento gerado por unidade de comprimento na espessura $d\rho$ por unidade de tempo

$$\begin{aligned} Q(z, r)2\pi\rho d\rho &= J(z, \rho)2\pi\rho d\rho, \\ Q(z, r)2\pi\rho d\rho &= qh\nu N\sigma f \left[\frac{2}{\pi w^2(z)}\right]^q \exp\left[\frac{-2\rho^2}{w^2(z)}\right] H(q)2\pi\rho d\rho, \end{aligned} \quad (3.40)$$

onde

$$H(q) = \int P^q(t) dt. \quad (3.41)$$

Utilizando a função de Green para a equação de condução de calor em um meio semi-infinito é possível calcular o perfil de temperatura devido ao aquecimento do material. Desta forma, realizando para um meio bidimensional (negligenciando eixo axial), obtêm-se [24]

$$\begin{aligned} \Delta T(z, \rho, t) &= qh\nu N\sigma f \left[\frac{2}{\pi w^2(z)}\right]^{q-1} \frac{H(q)}{4\pi\kappa q} \\ &\times \left\{ E_i \left[\frac{-2q\rho^2}{w^2(z)}\right] - E_i \left[\frac{-2q\rho^2}{w^2(z)} \frac{1}{1 + 2qt/t_c}\right] \right\}, \end{aligned} \quad (3.42)$$

onde E_i é a integral de função exponencial [29].

Este perfil de temperatura altera o índice de refração não linear através do coeficiente termo-ótico dn/dT . O perfil gaussiano de saída da amostra, após o ganho de fase pela variação de temperatura do meio, será dada por

$$M_0(z, \rho, t) = M_i(z, \rho) \exp\left[-ik \frac{dn}{dT}(z, \rho, T)L\right], \quad (3.43)$$

onde M_i é o perfil de entrada.

Para o caso da varredura Z convencional é considerada somente o eixo do feixe, $\rho = 0$. Através de uma estimativa numérica, o sinal do campo elétrico pode ser estimado como [24]

$$E(z, 0, t) = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} J_0(0) \int_0^\infty \rho' M_0(z, \rho', t) \exp\left[\frac{i\pi\rho'^2}{\lambda(d-z)}\right] d\rho', \quad (3.44)$$

onde J_0 é a função de Bessel.

A solução analítica é encontrada utilizando algumas aproximações [16, 24]. Foi utilizada a aproximação da região de campo distante para a integral de propagação e o fator de fase termo-ótico foi linearizado pela primeira ordem da expansão da equação (3.43). Também, esta solução só é válida para pequenas não linearidades.

As lentes térmicas podem ser caracterizadas por uma intensidade ϑ , que auxilia no entendimento dos processos de multifótons arbitrários de ordem q . Sendo assim

$$\vartheta(q) = kL \frac{qh\nu N \sigma f H(q)}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left(\frac{2}{\pi w_0^2}\right)^{q-1}. \quad (3.45)$$

Portanto, para uma amostra na posição z , o campo elétrico no detector posicionado no campo distante será dado por [16]

$$E(\zeta, 0, t) = A \left[1 - i \frac{\vartheta(q)}{2q(1+\zeta^2)^{q-1}} \ln\left(\frac{(1+i\zeta)(1+2qt/t_c) + 2q}{1+2q+i\zeta}\right) \right], \quad (3.46)$$

onde $\zeta = z/z_0$ e A é somente uma constante de amplitude.

Por fim, a intensidade normalizada, também denominada de transmitância normalizada, nada mais é que a razão entre o sinal térmico gerado pelo sinal sem nenhum efeito de aquecimento, nenhuma fase adquirida. O denominador desta razão é o sinal no tempo $t = 0$, onde nenhum efeito de aquecimento é apresentado. Sendo assim

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{(1+\zeta^2)^{q-1}} \times \tan^{-1}\left(\frac{2q\zeta}{\left[(2q+1)^2 + \zeta^2\right] \frac{t_c(\zeta)}{2qt} + 2q + 1 + \zeta^2}\right), \quad (3.47)$$

onde fica evidente a dependência do tempo característico da lente com a posição da amostra.

Na figura 3.11 são apresentado três curvas de varredura Z convencional com não linearidade térmica proveniente de absorção de múltiplos fótons. Cada um dos três gráficos apresenta um específico valor de q , sendo iguais 1, 2 e 3 referentes à absorção linear, de dois fótons e de três fótons, respectivamente. Os gráficos apresentam valores de $\tau = t/t_c$ iguais a 1, 10 e 100. É possível verificar que a diferença entre as 3 curvas se restringe à distância pico-vale e a amplitude da variação da transmitância. A alteração no valor da amplitude do sinal se dá pela ocorrência de cada evento (mais comum ocorrência de absorção linear quando comparado aos

outros). A variação da distância pico-vale pode ser esclarecida pelo aumento da quantidade de fótons incidentes no material nas regiões mais próximas do foco, o que acarreta em uma quantidade maior de interações e, conseqüentemente, aquecimento.

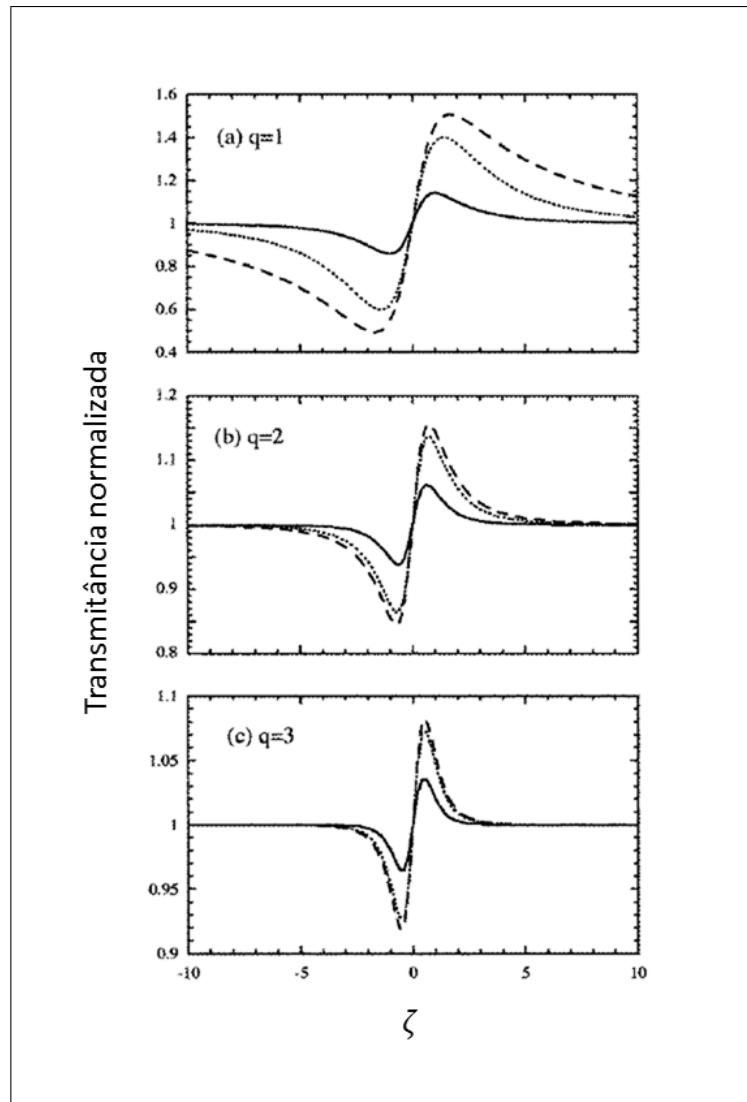


Figura 3.11: Variação da transmitância normalizada para $q = 1, 2$ e 3 para tempo $\tau = 1$ (linha contínua), 10 (linha pontilhada) e 100 (linha tracejada). Foi utilizado $\vartheta(q) = 1$ [24].

Conforme é possível visualizar nos gráficos apresentados da figura 3.11, os efeitos de quantidade distintas de fótons apresentam distâncias distintas entre pico e vale e de variação de sinal térmico normalizada, esta última dada por $\Delta S_{p-v} = q\Delta T_{p-v}/\vartheta(q)$. Estas características são apresentadas na tabela 3.1.

Os valores para o sinal normalizado, ΔS_{p-v} , são nulos em todas as ordens de absorção para $t \rightarrow 0$ pois, neste tempo, nenhum aquecimento existe no meio e, assim, a distância ΔT_{p-v} recorre aos valores já apresentados para a técnica de varredura Z convencional eletrônica. Uma medida através de técnica de varredura Z apresentaria somente sinais eletrônicos para este momento inicial. Para $t \gg t_c$, a lente térmica já estaria estabilizada em um estado estacionário

Ordem de absorção q	Limite $t \rightarrow 0$		Limite $t \gg t_c$	
	Sinal normalizado ΔS_{p-v}	Distância ΔT_{p-v}	Sinal normalizado ΔS_{p-v}	Distância ΔT_{p-v}
1	0	1,717	1,05	3,46
2	0	1,13	0,63	1,45
3	0	0,89	0,50	1,02

Tabela 3.1: Valores para diferentes variações de sinais térmicos normalizadas ΔS_{p-v} e distância ΔT_{p-v} para diferentes tempos de exposição e interações de fótons [24].

com a difusão do calor e, assim, apresentando uma variação de fase específica no oscilador local. Este comportamento pode ser visualizado na figura 3.12, onde, após um grande tempo de exposição, a variação do sinal normalizado, ΔS_{p-v} , permanece constante.

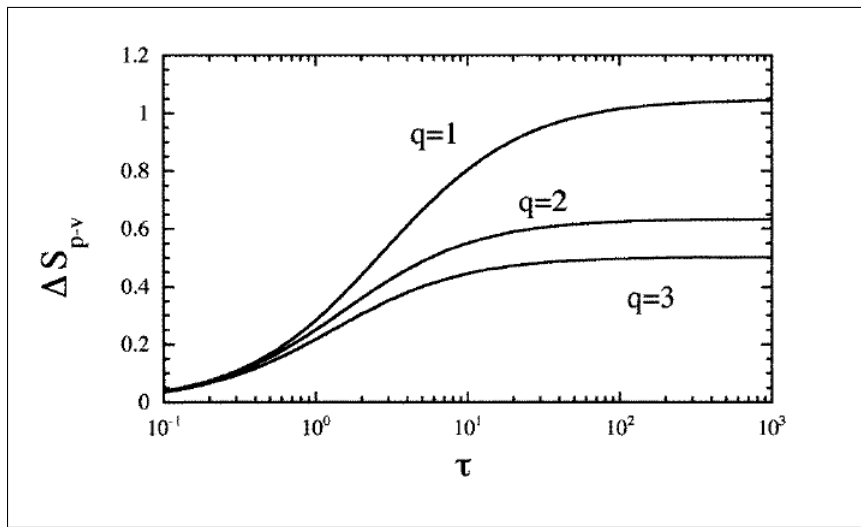


Figura 3.12: Variação da sinal térmico normalizado, $\Delta S_{p-v} = q\Delta T_{p-v}/\vartheta(q)$ para $q = 1, 2$ e 3 e tempos $\tau = 1, 10$ e 100 . A lente térmica é estabelecida para longos tempos de exposição e o sinal normalizado apresenta um comportamento assintótico. [24].

3.4.2 Varredura Z fenda aberta

Com um montagem semelhante à já apresentada, é possível realizar varreduras Z e detectar todo o sinal transmitido pela amostra. Desta forma, para amostras que apresentem algum tipo de absorção, esta medida auxiliará a interpretação da curva de varredura Z e até mesmo quantificação dos índices de absorção do material.

Para o caso de materiais com absorção de dois fótons, a intensidade será atenuada dentro da amostra segundo a equação

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2, \tag{3.48}$$

onde α é o coeficiente de absorção linear e β o coeficiente de absorção de dois fótons. Integrando

esta equação, a intensidade em uma posição z' da amostra será dada por

$$I(z + z', \rho) = \frac{I(z, \rho)e^{-\alpha z'}}{1 + \beta I(z, \rho)L_{eff}}, \quad (3.49)$$

e a intensidade média na amostra

$$\begin{aligned} \langle I(z, \rho) \rangle &= \frac{1}{L} \int I(z + z', \rho) dz', \\ \langle I(z, \rho) \rangle &= \frac{\ln [1 + \beta L_{eff} I(z, \rho)]}{\beta L}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

A variação de fase, para esta intensidade média, será dada por

$$\Delta\phi_0 = \frac{kn_2}{\beta} \ln [1 + \beta I(z, r)L_{eff}], \quad (3.51)$$

onde foi utilizada a equação 3.5.

Expandindo a equação 3.51 e utilizando somente o primeiro termo da expansão, recorreremos a equação 3.5. O campo na saída da amostra, por sua vez, é dependente de β . Conhecendo o formato da intensidade na amostra que apresenta absorção de dois fótons (equação 3.49) é possível escrever o campo elétrico total do sinal, na saída da amostra, como [30]

$$E_s(z, \rho) = \frac{E(z, \rho)e^{-\alpha z + i\Delta\phi_0(z, r)}}{\sqrt{1 + \beta I(z, \rho)L_{eff}}}. \quad (3.52)$$

Para aproximação do coeficiente de absorção de dois fótons pequeno, $\beta \ll 1$, podemos reescrever a equação 3.52 como

$$E_s(z, \rho) = E(z, \rho)e^{-\alpha z} \left[1 + \left\{ ikn_2 - \frac{\beta}{2} \right\} I(z, \rho)L_{eff} \right], \quad (3.53)$$

onde, similar ao caso da técnica de varredura Z convencional de efeitos eletrônicos, pode ser interpretado como uma superposição de dois campos, denominados de parte homodina e parte heterodina.

Similar ao caso já apresentado, é possível realizar uma série de substituições trigonométricas e análises de fase para deduzir uma equação de transmitância normalizada. Nas aproximações perturbativas e de amostras finas, a transmitância para meios absorvedores de dois fótons será dada por [30]

$$T_\beta(z) = T(z) - \frac{\beta I L_{eff} [3 + (z/z_0)^2]}{[1 + (z/z_0)^2][9 + (z/z_0)^2]}, \quad (3.54)$$

onde $T(z)$ é a transmitância normalizada definida na equação 3.21.

Para melhor clareza na importância relativa entre o caso sem absorção e o caso com

absorção, é possível utilizar um parâmetro ς definido como

$$\varsigma = \frac{\beta}{2kn_2}. \quad (3.55)$$

Esta equação basicamente relaciona a variação da transmitância da parte puramente refrativa com a variação da parte puramente absorptiva.

Para análise somente da parte absorptiva é necessário realizar a técnica de varredura Z de fenda aberta. Desta forma, com a ausência de qualquer tipo de seleção espacial, toda a luz será detectada ignorando todos os efeitos de autofocalização, obtendo uma curva de variação de transmitância puramente absorptiva (conforme a figura 3.13).

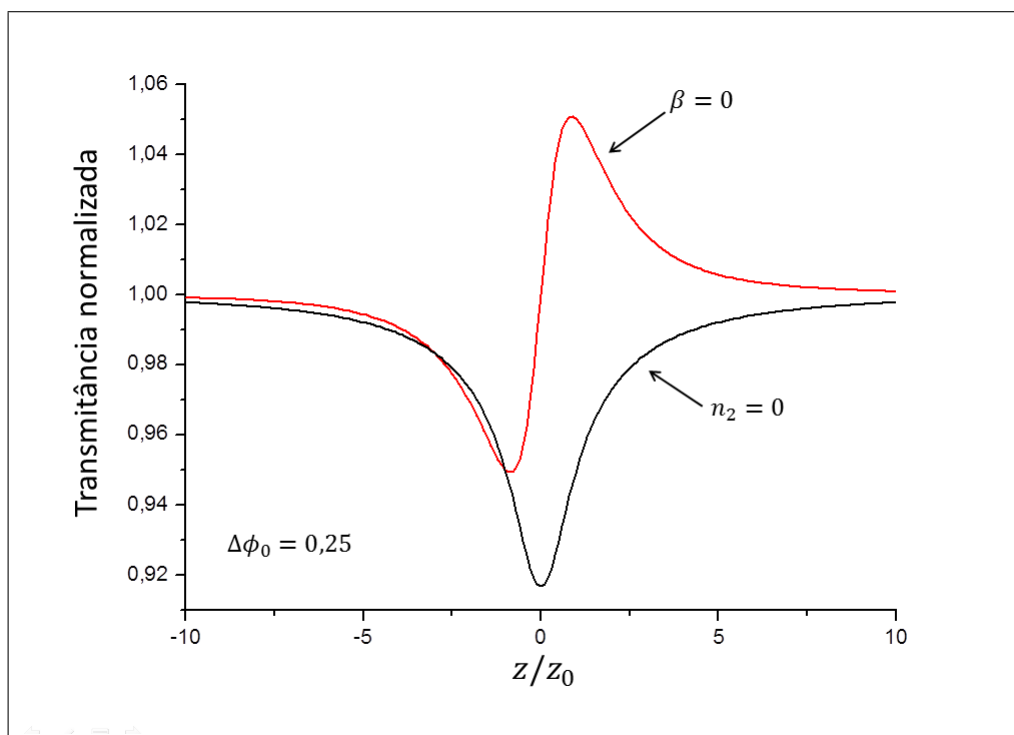


Figura 3.13: Variação da transmitância para casos puramente refrativo, $\beta = 0$, e puramente absorptivo, $n_2 = 0$. Os efeitos puramente absorptivos são tipicamente obtidos com a utilização da técnica de varredura Z fenda aberta.

Utilizando uma seleção espacial, a curva de transmitância proveniente de indução de lentes se fará presente. O resultado desta competição de efeitos será semelhante a figura 3.14, onde a mesma foi apresentada com diversas razões entre o sinal absorptivo e refrativo (ς). Tais medidas representam uma simulação da técnica de varredura Z convencional para amostras apresentando diferentes índices de refração não linear e absorção não linear, variando somente a razão entre eles.

É interessante ressaltar que, para uma amostra onde a absorção de dois fótons se faz presente, pode-se realizar uma subtração do sinal obtido (absorptivo e refrativo) pelo sinal puramente absorptivo. Esta operação deve-se aproximar da curva puramente refrativa da técnica

de varredura Z [30].

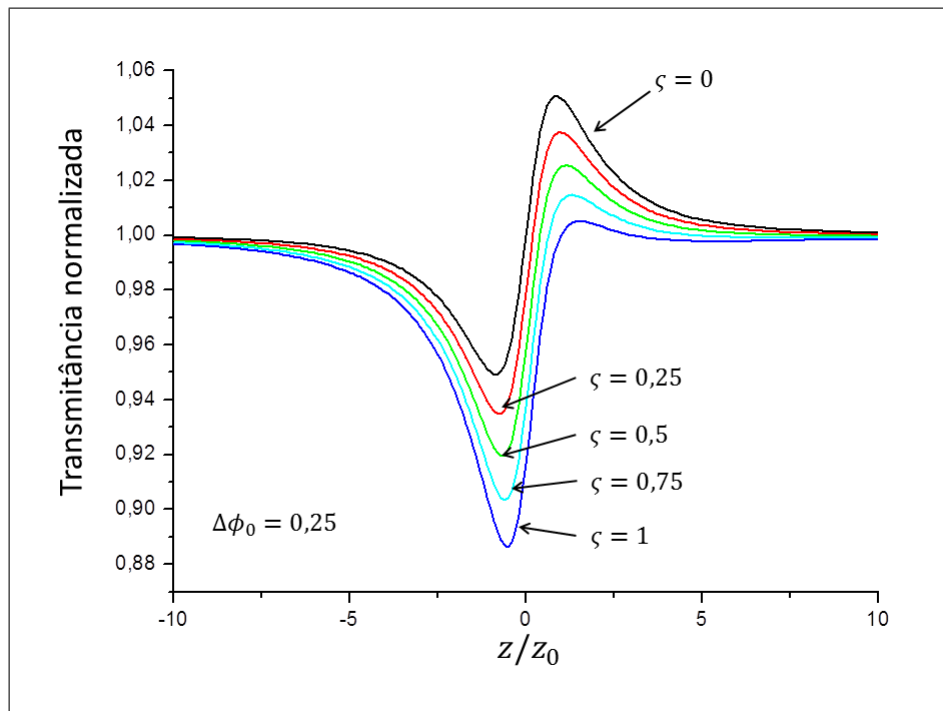


Figura 3.14: Variação da transmissão para varredura Z convencional de uma amostra apresentando absorção. O termo $\zeta = \beta/2kn_2$ representa a razão da entre estes dois efeitos.

Capítulo 4

Resultados e discussões - Técnica de varredura Z

A técnica de varredura Z por si própria, sem a necessidade de interferômetro, é muito eficiente para análises e determinação da não linearidade de alguns materiais. As montagens interferométricas utilizadas em ambas as etapas do projeto, que serão apresentadas no capítulo 6, possuem como característica a facilidade na análise da técnica de varredura Z, sendo necessário realizar somente pequenas modificações. Sendo assim, durante o decorrer do projeto foi viável a análise de materiais e estudos dos mesmos.

Neste capítulo iremos apresentar resultados e discussões de amostras de nanopartículas de carbono diluídas em polietilenoglicol, PEG_{200N} , discutindo todas as análises e etapas do trabalho. Serão evidenciadas respostas eletrônicas, térmicas e a evolução temporal dos efeitos ocorridos no interior da amostra.

Comumente, a técnica de varredura Z é calibrada com uma amostra de dissulfeto de carbono. Este material é líquido, incolor e volátil, apresentando a fórmula CS_2 . Sua utilização como amostra padrão se dá pelo fato de possuir uma não linearidade eletrônica bem conhecida e estudada desde o começo do desenvolvimento da técnica [20, 24, 25]. Além disso, a não linearidade para este material é dominada por orientação de moléculas através de efeito Kerr, o que torna esta intensa quando comparada a outros materiais [1, 31]. Realizando uma medida com uma amostra de CS_2 é possível determinar algumas variáveis que não são simples de medir com precisão, e.g., fração de luz S , para então ser possível obter do índice de refração não linear de outros materiais partindo da curva de variação de transmitância.

A intensidade de pico é uma quantidade muito importante pois gera a não linearidade e quantifica, entre outros, o tamanho da amplitude da transmitância. Em determinados casos, quando a não linearidade for pequena para a intensidade disponível, a variação da transmitância

se restringirá ao ruído do sistema impossibilitando a medida. A intensidade de pico é dada por

$$I_{peak}(\rho, z) = \frac{2P_{peak}}{\pi w_0(z)}. \quad (4.1)$$

A potência de pico para um feixe de perfil temporal do tipo secante hiperbólica, semelhante ao utilizado neste trabalho, é dada por

$$\begin{aligned} P_{peak} &= 0,88 \frac{E_p}{\tau_p}, \\ P_{peak} &= 0,88 \frac{\langle P \rangle}{T_R \tau_p}, \end{aligned} \quad (4.2)$$

onde E_p é a energia do pulso, τ_p é o tempo do pulso e T_R a taxa de repetição. Para o nosso sistema, utilizamos $w_0 = 25 \mu m$, $T_R = 78 MHz$, $\tau_p = 120 fs$ e $\langle P \rangle = 400 mW$, sendo encontrada a potência de pico de aproximadamente $4 GW/cm^2$.

Nanopartículas de carbono, também conhecidas como *c-dots* (ou ainda *quantum dots*) e aqui citado como somente *dots*, tem apresentado muitas vertentes de estudos na física sendo considerada um material muito promissor para as novas tecnologias em escala nanométrica. Durante o desenvolvimento deste trabalho tivemos acesso a uma amostra de nanopartículas de carbono diluídas em polietilenoglicol, PEG_{200N} , obtidas por Castro et al. [32]. Diversos estudos foram desenvolvidos nestas amostras.

Primeiramente foi realizada uma análise do solvente puro, sem nenhuma adição das nanopartículas. Realizando uma medida de varredura Z fenda aberta é possível verificar efeitos de absorção multifotônicas. Para o caso do solvente em questão, não foi verificada nenhuma absorção superior a um fóton, conforme pode ser verificada na figura 4.1.

O PEG_{200N} não apresenta não linearidade eletrônica mensurável para os parâmetros utilizados no nosso sistema. Pela figura 4.2 é possível verificar que o sinal não apresentou nenhuma característica que pudesse caracterizar um comportamento não linear eletrônico, visto que neste tempo de exposição efeitos térmicos podem ser desprezados. Uma medida mais precisa dos efeitos eletrônicos pode ser verificada realizando a extrapolação das curvas de evolução temporal para tempos tendentes a zero. A ausência de efeitos eletrônicos para esta amostra pode ser ratificada pela curva da evolução temporal da exposição da amostra ao feixe. Na figura 4.3 as curvas pré-focal e pós-focal se sobrepõem, dentro do erro do ruído intrínseco do sistema, para tempos tendentes a zero. Tais curvas foram obtidas com a amostra posicionada nas distâncias onde a variação da transmitância proveniente de efeitos térmicos é máxima. Pode-se utilizar uma exponencial simples para ajustar os pontos experimentais [33]. Utilizando este ajuste, os valores extrapolados para tempos iguais a zero são 1,000 com erro de $4,57 \times 10^{-3}$ e 0,9996 com erro de $5,32 \times 10^{-4}$, para as curvas pré-focal e pós-focal respectivamente. Tais dados ratificam a ausência de qualquer efeito não linear eletrônico para esta amostra sob tais condições.

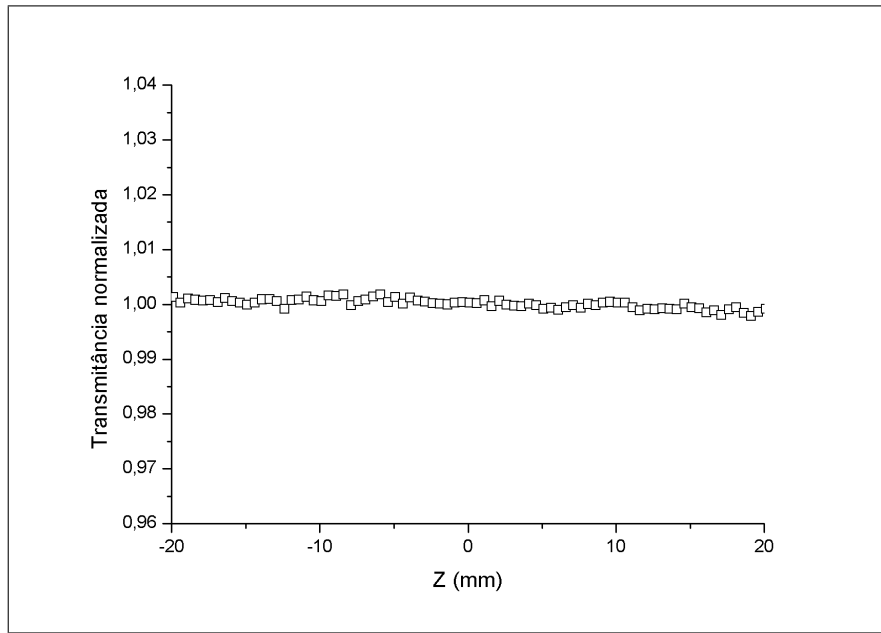


Figura 4.1: Varredura Z fenda aberta para uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ de PEG_{200N} puro sem nenhuma evidência de absorção não linear. Potência média utilizada foi de 400 mW .

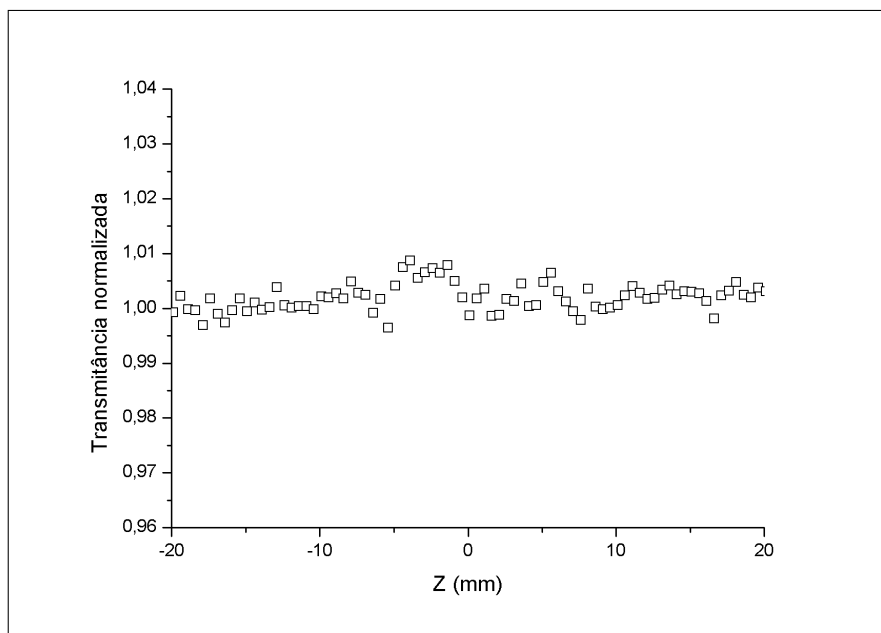


Figura 4.2: Varredura Z do tipo eclipse para uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ de PEG_{200N} puro. Potência média utilizada foi igual a 185 mW e aquisição após $25 \mu\text{s}$ do início da exposição temporal.

Utilizando a solução de nanopartículas de carbono diluídas no PEG_{200N} foi possível analisar diversas características. A primeira diferença verificada nestas análises entre as duas amostras foi quanto aos efeitos térmicos na varredura Z eclipse. A adição de partículas de carbono faz com que esta amostra apresente uma absorção proveniente de efeitos térmicos muito maior que a do seu solvente. Em uma representação qualitativa, figura 4.4, é possível verificar a diferença significativa entre duas medidas, uma com o PEG_{200N} puro e outra com a

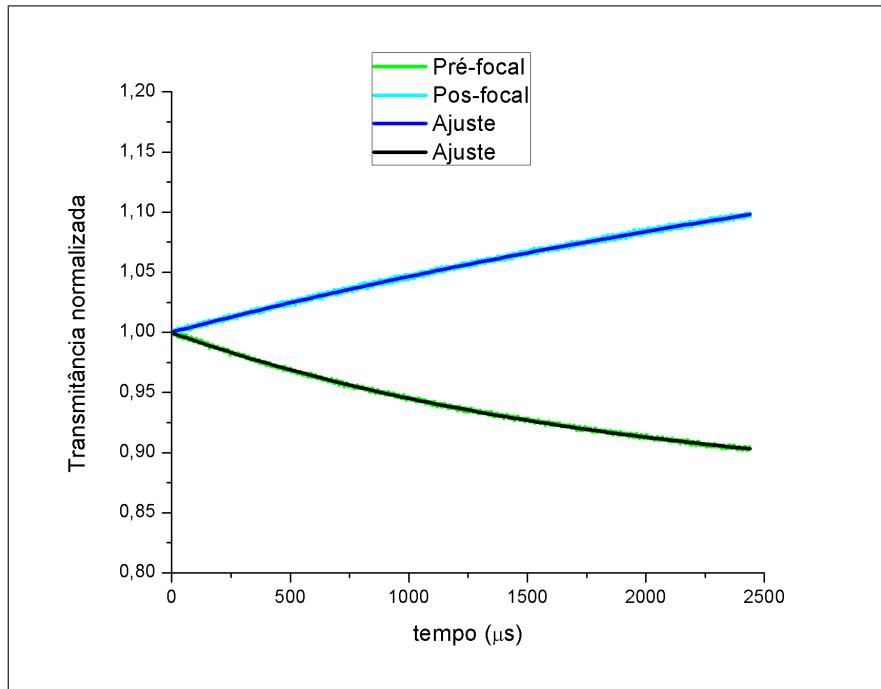


Figura 4.3: Evolução temporal em posições pré-focal e pós-focal com diferentes tempos de exposição para PEG_{200N} puro e respectivos ajustes teóricos. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ e potência média igual a 185 mW .

nanopartículas diluídas.

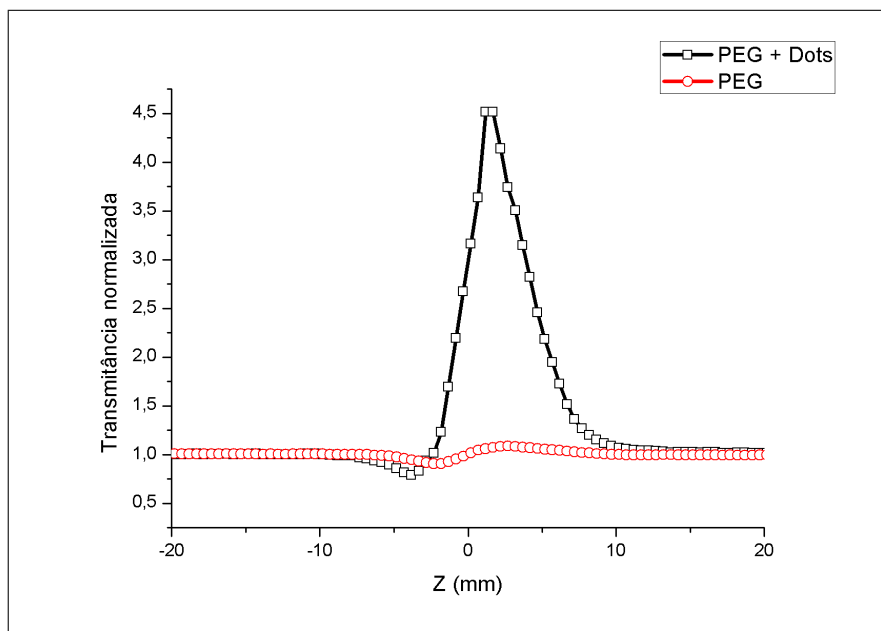


Figura 4.4: Transmitância normalizada para uma amostra de PEG_{200N} puro, círculos vermelhos, e outra de nanopartículas diluídas em PEG_{200N} , quadrados pretos, sob as mesmas condições. Linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização das medidas. A potência média utilizada foi de 185 mW , cubetas de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.

Sob tais condições, a necessidade de utilizar intensidades menores se fez evidente afim

de evitar o aquecimento muito rápido. Esta alta absorção pode também inviabilizar qualquer tipo de medida eletrônico bem como acarretar em algum tipo de degradação da amostra. Com a utilização de uma potência média de 70 mW , foi realizada uma medida de varredura Z fenda aberta a fim de verificar a existência de efeitos absorptivos não lineares. Conforme é verificado na figura 4.5, a solução de nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} não apresentou nenhum tipo de absorção não linear.

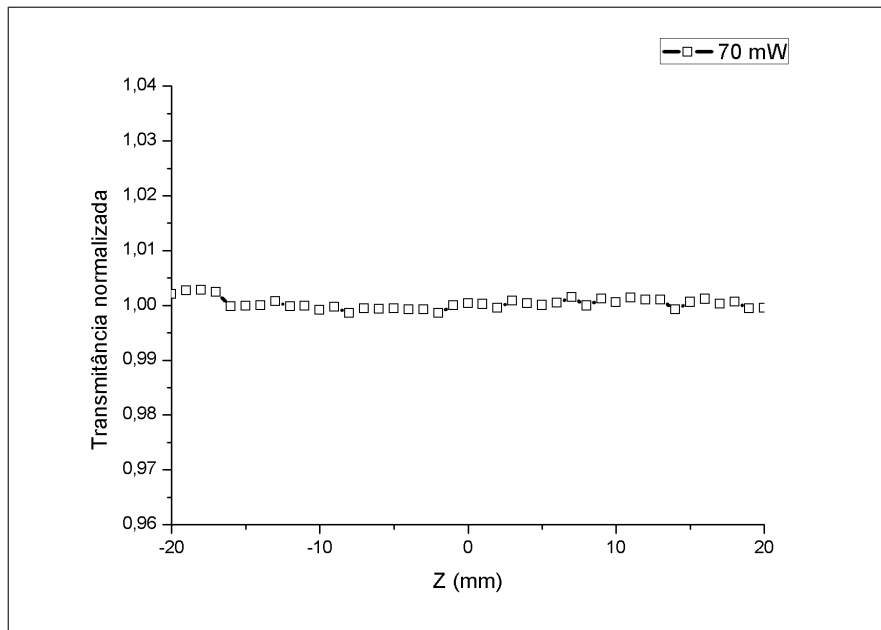


Figura 4.5: Transmitância normalizada de potência 70 mW obtida através de varredura Z fenda aberta para nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} armazenadas em uma cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$. Não é possível evidenciar nenhum tipo de absorção não linear para esta amostra sob estas condições. As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização dos dados.

Utilizando uma potência média de aproximadamente 25 mW , a amostra apresentou uma não linearidade proveniente de efeitos térmicos simétrica, bem como a evolução temporal. Foram realizadas medidas com potência média de até 100 mW a fim de verificar algum comportamento não linear eletrônico nos tempos iniciais de exposição. As medidas apresentadas na figura 4.6 foram obtidas através da subtração de varreduras consecutivas com distintas potências, neste caso, 100 e 10 mW . Caso ocorresse qualquer efeito não linear eletrônico, as distintas potências apresentariam distintas respostas, o que não ocorreu. Ao contrário deste comportamento, é possível verificar na figura 4.7 a diferença considerável dos comportamentos térmicos para potências distintas.

Sobre a curva da evolução temporal, figura 4.8, é possível ajustar exponenciais tais como apresentado na amostra de PEG_{200N} puro. Realizando o ajuste e verificando a valor da transmitância para tempos tendentes a zero, são encontrados os valores de $1,0026$ com erro de $8,85 \times 10^{-4}$ para a curva pré-focal e $1,00$ com erro de $1,76 \times 10^{-2}$ para a curva pós-focal. Com estes resultados é possível ratificar a conclusão que, sob as condições utilizadas, as nanopartículas

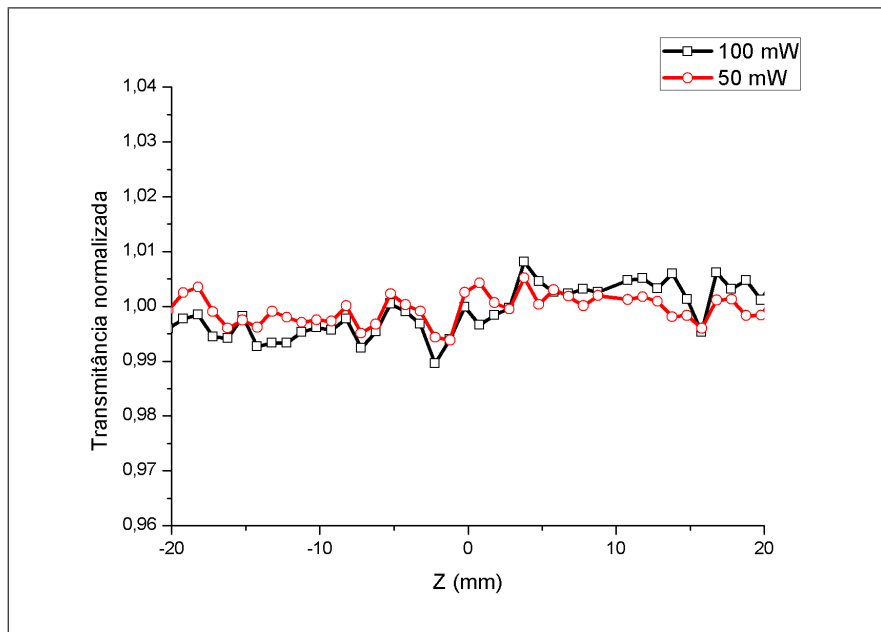


Figura 4.6: Transmitâncias normalizadas para as potências de 100 mW e 50 mW subtraídas pela de 10 mW . Todas as medidas foram realizadas sob as mesmas condições. As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização dos dados. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 1\text{ mm}$ e aquisição após 25 μs do início da exposição temporal.

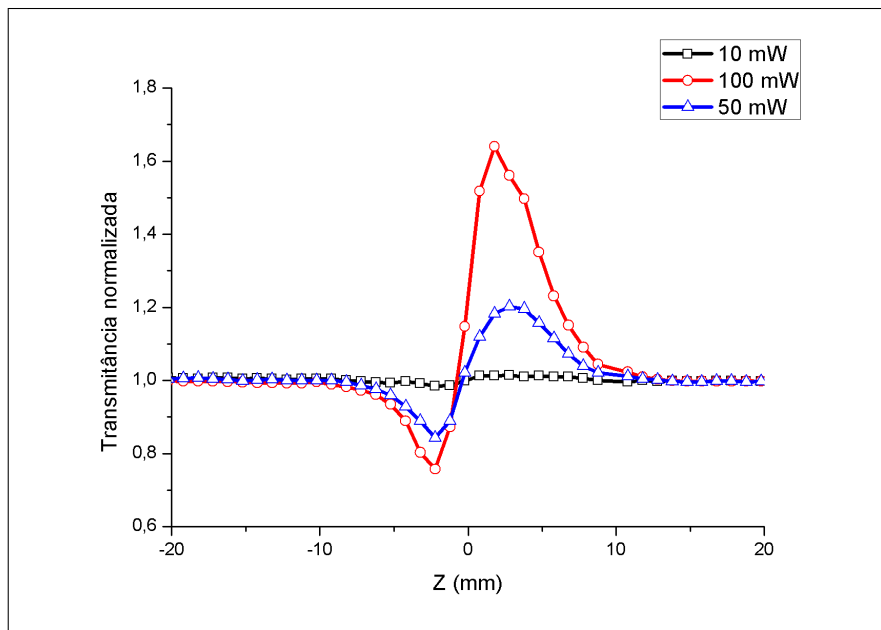


Figura 4.7: Transmitâncias normalizadas na região de efeitos térmicos para as potências de 100 mW , 50 mW e 10 mW . As linhas sólidas foram utilizadas somente para melhor visualização das medidas. Foi utilizada uma cubeta de comprimento $L = 1\text{ mm}$ e aquisição após 2,2 ms do início da exposição temporal.

de carbono não apresentam não linearidade eletrônica.

Uma ação breve e de fácil acesso para verificação de sinal não linear neste material é através da centrifugação. A alta rotação pode ocasionar em uma segregação das partículas

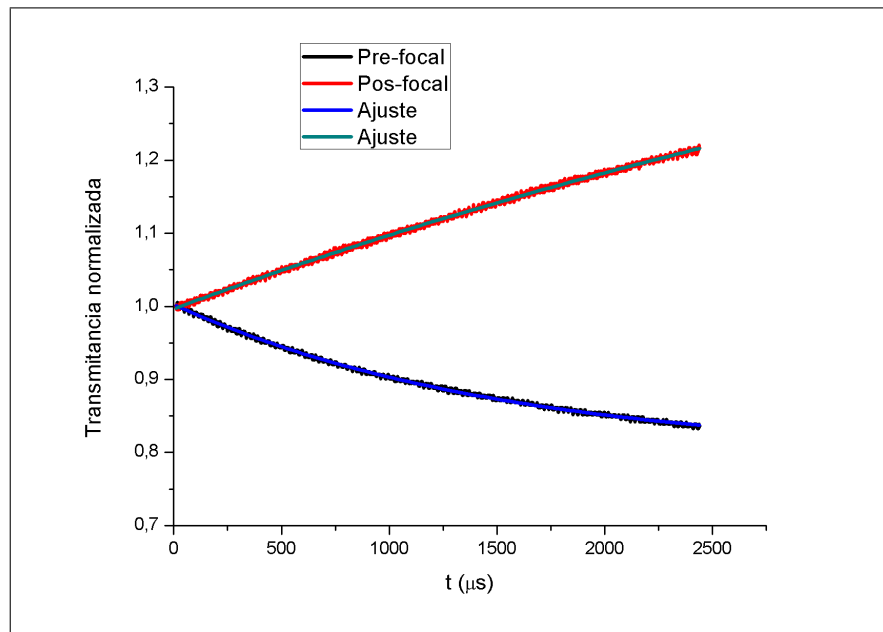


Figura 4.8: Evolução temporal para nanopartículas de carbono diluídas no PEG_{200N} . Potência média utilizada de 50 mW e cubeta de comprimento $L = 1\text{ mm}$.

maiores, que podem ser as responsáveis pela aquecimento massivo do meio, deixando disponível uma porção da amostra predominante de partículas menores.

Por fim, como ficou evidente pela facilidade, foi realizada medidas de varredura Z do tipo eclipse para efeitos térmicos. Para potência média de 10 mW é possível obter uma boa medida, simétrica e com a lente já estabilizada, 47 ms após o início da exposição, conforme apresentado na figura 4.9. Através de longos tempos de exposição é possível verificar o tempo necessário para formação e estabilização da lente térmica, apresentado na figura 4.10.

A falta de uma modelagem que descreva efeitos térmicos em uma montagem do tipo eclipse impossibilita uma análise quantitativa desta amostra. Todos os dados necessários para realizar a análise quantitativa, e obter o coeficiente dn/dT desta amostra, são encontrados na literatura ou facilmente obtidos, e.g., o coeficiente de absorção linear.

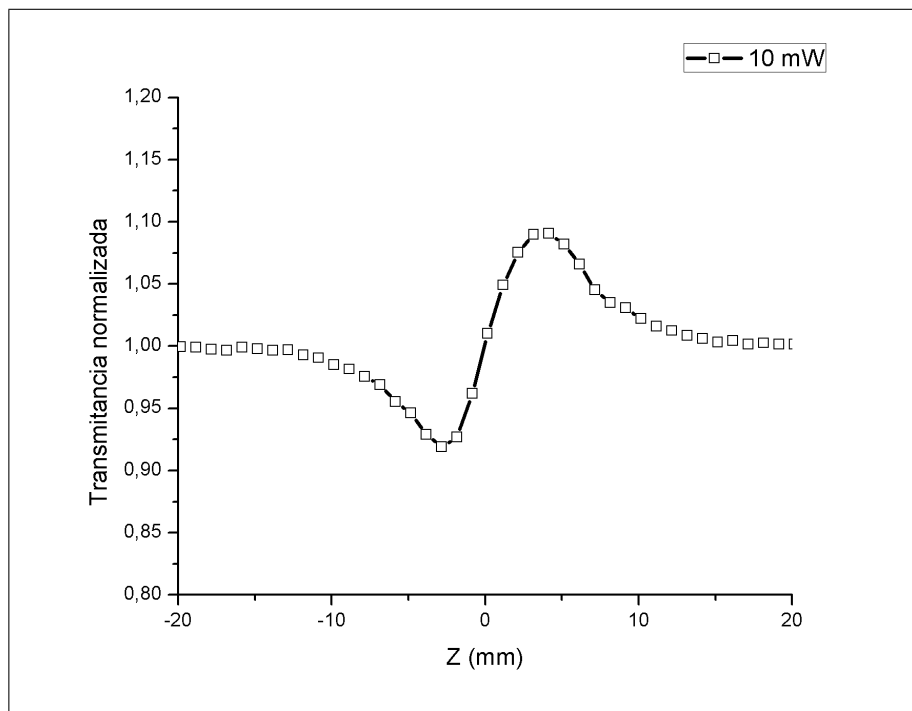


Figura 4.9: Transmitância normalizada proveniente de efeitos térmicos com lente estabilizada para nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} obtida através da técnica de varredura Z eclipse. Potência média utilizada de 10 mW e aquisição 47 ms após o início da exposição da amostra ao feixe.

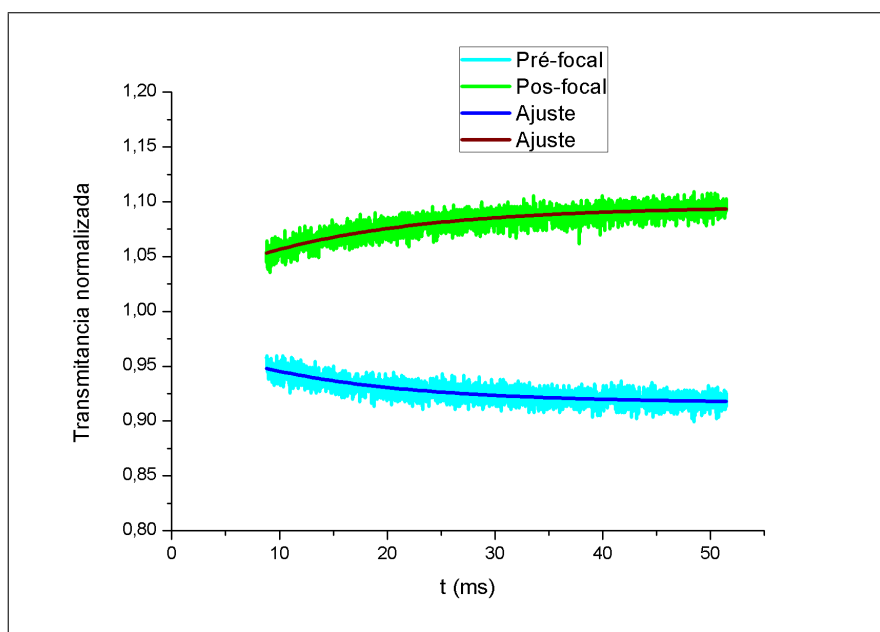


Figura 4.10: Evolução temporal para nanopartículas de carbono diluídas no PEG_{200N} apresentando assintota característica da estabilização da lente.

Capítulo 5

Interferômetro de Sagnac

5.1 Introdução

A utilização dos fenômenos de interferência foram de grande utilidade na história da física. Arranjos experimentais interferométricos foram utilizados por Michelson e Morley nos estudos sobre o, até então desejado, éter [34]. Recentemente, gigantescas montagens interferométricas auxiliaram na primeira detecção de ondas gravitacionais [35]. Mesmo podendo ser explicados através da eletrodinâmica quântica, efeitos interferométricos foram importantes para a descrição ondulatória da natureza eletromagnética da luz [36].

Existem diversas montagens experimentais com o intuito de estudar efeitos interferométricos. É possível visualizar estes efeitos em experimentos como os apresentados por Young. Os mais conhecidos interferômetros utilizados em montagens experimentais são o de Michelson, o de Mach-Zehnder, o de Fabri-Perot e o interferômetro de Sagnac. A diferença entre eles se dá pelo arranjo experimental, interesse de estudo e simetria.

O interferômetro de Sagnac é uma montagem apresentando feixes contrapropagantes em um circuito fechado, recebendo, assim, também o nome de interferômetro em anel. Os primeiros trabalhos do físico francês George Sagnac são datados de 1919 [37] e seu interferômetro foi de grande utilidade para estudos que relacionavam velocidade angular com deslocamento de franjas [36]. Com tal aparato foi possível a montagem do primeiro giroscópio utilizando um laser em 1963 [38] e diversas variações [39, 40].

Neste capítulo apresentaremos a matemática básica para o conhecimento e entendimento do funcionamento do interferômetro. Será desenvolvido somente a análise sobre o interferômetro de Sagnac, pois é o essencial para nosso estudo.

5.2 Considerações gerais

A fenômeno de interferência utilizam do princípio de superposição de duas ondas. Para o caso de coerência espacial e temporal, a intensidade para a superposição das ondas a partir de dois campos elétricos E_1 e E_2 será dada por [36]

$$\begin{aligned} I &\propto |\mathbf{E}_1(\mathbf{r}_1, t_1) + \mathbf{E}_2(\mathbf{r}_2, t_2)|^2, \\ I &\propto |\mathbf{E}_1|^2 + |\mathbf{E}_2|^2 + 2\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_2 \cos \varsigma, \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde ς é a diferença de fase entre as duas ondas, dada por

$$\varsigma = \mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \epsilon_1 - \epsilon_2, \quad (5.2)$$

sendo ϵ_1 e ϵ_2 constantes.

Pela equação (5.1) é possível verificar que, para os casos onde $\cos \varsigma$ é igual a 1 ou -1 , ocorrerão os máximos e mínimos da interferência. Quando os campos elétricos possuírem a mesma amplitude, ocorrerão também a interferência destrutiva total, caso este quando toda a luz sofrerá uma extinção na situação de mínimo de interferência.

5.3 Interferômetro de Sagnac

O interferômetro de Sagnac possui uma configuração em anel. Pode ser montado com diferentes configurações ou com a utilização de fibras óticas, sendo sua principal característica a propagação cíclica com feixes contrapropagantes. O fato de não possuir braços independentes faz esta montagem estável em relação a perturbações mecânicas e/ou deformações dos espelhos, visto que qualquer anomalia geraria alterações em ambos os feixes, não acarretando mudanças na interferência. A montagem mais simples deste interferômetro consiste em um divisor de feixe e dois espelhos, conforme apresentado na figura 5.1.

O divisor de feixe é basicamente formado por um substrato recoberto por um material dielétrico tênue. Todas as reflexões não desprezíveis ocorrem neste filme, na interface dielétrico-vidro. Conforme já citado anteriormente, todas as perdas e perturbações dentro deste interferômetro gerarão respostas em ambos os feixes. Na figura 5.2 é possível visualizar o caminho de um feixe propagando dentro do divisor de feixe e concluir que o percurso realizado pelo feixe contrapropagante seria o mesmo, de sentido oposto. Desta forma, todo tipo de atenuação ou mudança de fase pela propagação no substrato ocorrerá em ambos os feixes, representando mais uma característica proveniente da estabilidade desta montagem.

As reflexões da luz polarizada perpendicular ao plano de incidência (s-polarizada) apre-

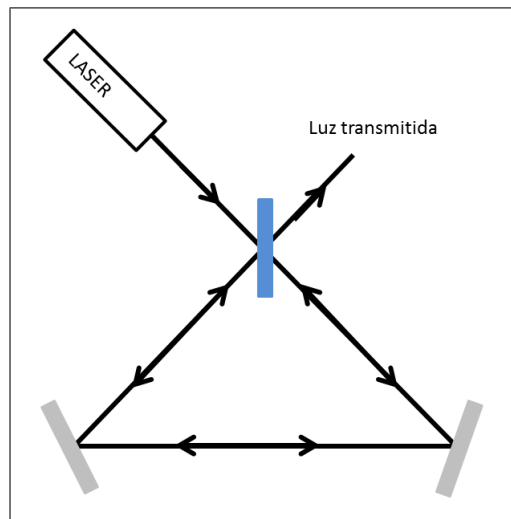


Figura 5.1: Interferômetro de Sagnac com feixes contrapropagantes.

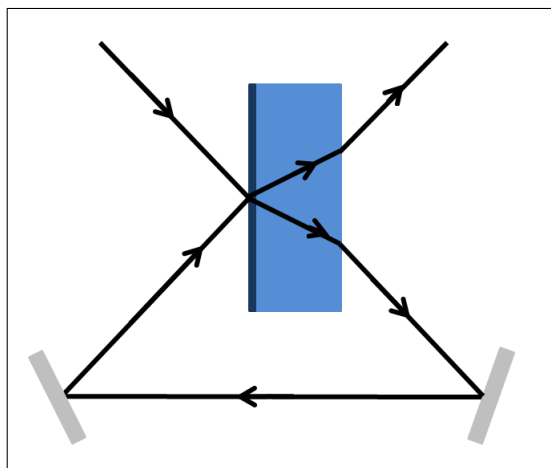


Figura 5.2: Divisor de feixe ampliado apresentando o caminho percorrido pelo feixe. Em azul escuro é representado o filme dielétrico.

sentam um acréscimo de fase de π nas interfaces onde o índice de refração do meio incidente é menor que o índice de refração do meio transmitido. Portanto, o feixe incidente frontalmente ao divisor de feixe não possuirá nenhum ganho de fase, visto que a reflexão se dá na interface dielétrico vidro. Na propagação posterior, a segunda reflexão na interface vidro-dielétrico acarretará em um acréscimo de π na fase. A luz transmitida não sofrerá nenhum acréscimo de fase. Esta análise é válida também para polarizações paralelas ao plano de incidência (p-polarizada) para ângulos inferiores ao de Brewster [41].

5.4 Coeficientes de Fresnel

A condição de anel antirressonante, entre outros fatores, se dá basicamente pelas condições e propagações no divisor de feixe. Utilizaremos dois campos incidentes monocromáticos,

E_1 e E_2 , e suas propagação, E_3 e E_4 , para a análise dos coeficientes de Fresnel. Será considerado um divisor de feixe delgado e sem perdas nem ganhos de fase na propagação.

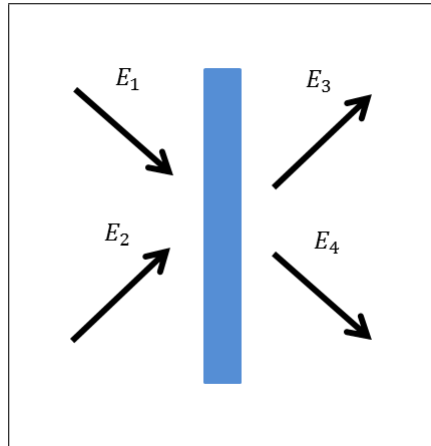


Figura 5.3: Campos incidentes e propagados no divisor de feixe.

Os campos transmitidos estão relacionados aos campos incidentes através dos coeficientes de Fresnel do modo

$$\begin{aligned} E_3 &= R_1 E_1 + T_2 E_2, \\ E_4 &= T_1 E_1 + R_2 E_2, \end{aligned} \tag{5.3}$$

sendo R e T os coeficientes de reflexão e transmissão respectivamente, relacionado ao campo representado pelo índice.

Por conservação de energia, os campos não são gerados nem extinguidos. Sabendo que a intensidade é proporcional ao módulo quadrado do campo, teremos

$$\begin{aligned} |E_1|^2 + |E_2|^2 &= |E_3|^2 + |E_4|^2, \\ |E_1|^2 + |E_2|^2 &= |R_1 E_1 + T_2 E_2|^2 + |T_1 E_1 + R_2 E_2|^2. \end{aligned} \tag{5.4}$$

As equações anteriores resultam em relações dos coeficientes de reflexão e transmissão de Fresnel. Portanto

$$\begin{aligned} |R_1|^2 + |T_1|^2 &= 1, \\ |R_2|^2 + |T_2|^2 &= 1, \\ R_1 T_2^* + T_1 R_2^* &= 0, \\ T_2 R_1^* + R_2 T_1^* &= 0. \end{aligned} \tag{5.5}$$

Os coeficientes de Fresnel com as fases explícitas podem ser escritos como

$$\begin{aligned} R_1 &= |R_1| e^{i\theta_{R_1}}, \\ R_2 &= |R_2| e^{i\theta_{R_2}}, \\ T_1 &= |T_1| e^{i\theta_{T_1}}, \\ T_2 &= |T_2| e^{i\theta_{T_2}}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

onde θ_{R_1} , θ_{R_2} , θ_{T_1} e θ_{T_2} representam as fases adquiridas.

Utilizando a representação das equações (5.6) na penúltima equação das condições apresentadas nas equações (5.5), é possível obter

$$|R_1| e^{i\theta_{R_1}} |T_2| e^{-i\theta_{T_2}} + |T_1| e^{i\theta_{T_1}} |R_2| e^{-i\theta_{R_2}} = 0, \quad (5.7)$$

consequentemente

$$|R_1| |T_2| e^{i(\theta_{R_1} - \theta_{T_2} - \theta_{T_1} + \theta_{R_2})} = -|T_1| |R_2|. \quad (5.8)$$

Utilizando inicialmente a parte real da equação (5.8), teremos

$$|R_1| |T_2| \cos(\theta_{R_1} - \theta_{T_2} - \theta_{T_1} + \theta_{R_2}) = -|T_1| |R_2|, \quad (5.9)$$

logo

$$\theta_{R_1} - \theta_{T_2} - \theta_{T_1} + \theta_{R_2} = \pm\pi. \quad (5.10)$$

Análogo, para a parte imaginária, teremos

$$|R_1| |T_2| \sin(\theta_{R_1} - \theta_{T_2} - \theta_{T_1} + \theta_{R_2}) = 0, \quad (5.11)$$

o que resulta em

$$\theta_{R_1} - \theta_{T_2} - \theta_{T_1} + \theta_{R_2} = 0, \pm\pi. \quad (5.12)$$

Portanto, utilizando esta informação da fase obtida nas equações anteriores e escrevendo a exponencial da equação (5.8) em termos de seno e cosseno, é verificado que

$$\frac{|R_1|}{|T_1|} = \frac{|R_2|}{|T_2|}. \quad (5.13)$$

Por sua vez, utilizando a equação (5.5), conclui-se que

$$\begin{aligned} |R_1| &= |R_2| = R, \\ |T_1| &= |T_2| = T. \end{aligned} \quad (5.14)$$

Esta relação apresentada demonstra que a intensidade do campo transmitido ou refletido independe do lado de incidência sobre o divisor de feixe. Para o caso ideal aqui apresentado, a reflexão ou transmissão pelo divisor de feixe acarretará somente em um acréscimo de fase.

É possível relacionar os campos elétricos propagando no sentido horário e anti-horário, E_h e E_{ah} , dentro do interferômetro com o campo incidente no interferômetro, E_0 , através das relações dos coeficientes de Fresnel. Conforme já apresentado, o campo anti-horário obterá um acréscimo de fase de π durante a propagação. Tais relações estão apresentadas na figura 5.4.

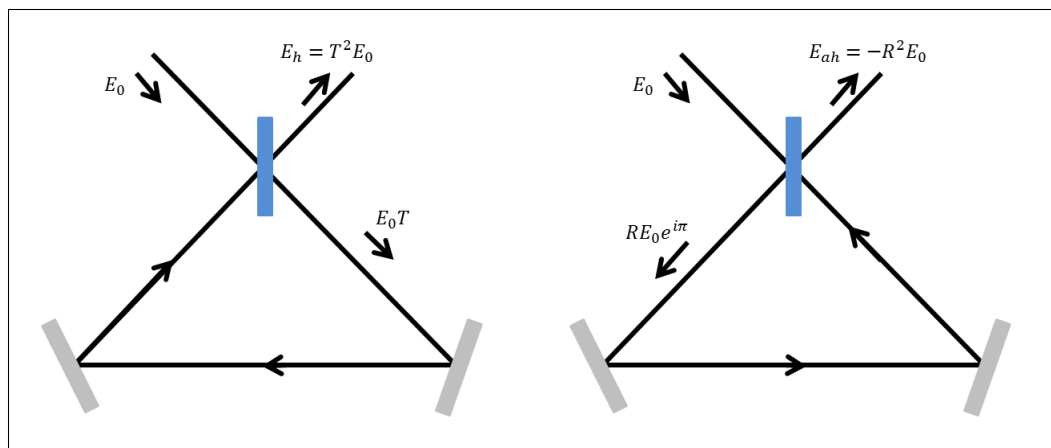


Figura 5.4: Campo horário e anti-horário dentro do interferômetro de Sagnac com acréscimo de fase de π .

Após estas considerações, a intensidade na saída do interferômetro será dada por

$$\begin{aligned}
 I &\propto |E_h + E_{ah}|^2, \\
 I &\propto (T^2 - R^2)^2 \beta E_0^2,
 \end{aligned}
 \tag{5.15}$$

onde o termo β representa as perdas de intensidade no divisor de feixe e nos espelhos que, neste caso, serão idênticas para ambos os feixes.

Idealmente, é possível conseguir uma transmissão nula de intensidade para casos onde $T = R = 1/\sqrt{2}$. Na prática, sempre haverá uma fração de luz que vazará do interferômetro. Esta fração de luz, que sempre será transmitida, pode ser utilizada para atenuação de alguns sinais. Desta forma, definiremos o desvio δ que representará a fração de luz saindo do interferômetro, da forma

$$\begin{aligned}
 R &= \sqrt{\frac{1}{2} \pm \delta}, \\
 T &= \sqrt{\frac{1}{2} \mp \delta},
 \end{aligned}
 \tag{5.16}$$

sendo o sinal de δ determinado pelo ângulo do divisor de feixe.

Vale a pena ressaltar que este desvio aqui apresentado será de grande importância para a

variação da técnica da qual o trabalho está disposto a apresentar. O desenvolvimento matemático da técnica, a qual reafirma a importância do δ , será apresentado no Capítulo 6.

Capítulo 6

Espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante

6.1 Introdução

A técnica de varredura Z é limitada pela variação de fase não linear gerada, dependente comprimento da amostra e do índice de refração não linear [1]. Pelo fato do sinal ser gerado juntamente com a propagação do oscilador local - gerador da não linearidade - faz-se necessária, neste técnica, a otimização da relação sinal-ruído, a fim de melhorar a sensibilidade para de detecção de não linearidades pequenas. Estes dois fatores impulsionaram o desenvolvimento de uma montagem que amplificasse a razão sinal-ruído, auxiliando na análise de sinais provindos de pequenas variações intensidades e/ou amostras finas.

O interferômetro de Sagnac foi agregado à técnica de varredura Z com o intuito de melhorar a sua sensibilidade. O anel antirressonante atenua o oscilado local e o ruído do laser na saída do interferômetro mantendo o campo dentro da amostra constante, podendo assim otimizar a relação sinal-ruído [42]. Esta montagem experimental, agregado a esta técnica, recebe o nome do título deste capítulo, podendo ser citado também como ARINS (do inglês *antiresonant ring interferometric nonlinear spectroscopy*) [2].

A modelagem teórica será igualmente descrita e discutida neste capítulo. Duas montagens experimentais foram realizadas durante o andamento do projeto e serão apresentadas aqui. A grande diferença entre as distintas montagens se dá pela fonte laser e a resposta da amostra. Uma foi realizada utilizando um laser de onda contínua, CW, como fonte enquanto a outra utilizou um feixe de pulso de femtossegundos. Cada montagem será denominada evidenciando o tipo da fonte utilizada.

6.2 Modelo teórico

Um possível modo de melhoria da técnica já existente de varredura Z é através da melhora da relação sinal-ruído permitindo, assim, a análise de amostras com baixo sinal não linear bem como amostras finas. Montagens interferométricas com alinhamentos antirressonantes podem contribuir muito nesta meta [42, 2, 3].

A montagem experimental é feita de modo que, dentro do interferômetro de Sagnac, somente um dos feixes gere não linearidade na amostra. Tal condição pode ser satisfeita através de várias montagens: feixes não sobrepostos dentro da amostra, espelho de baixa refletividade dentro do Sagnac, pontos focais distintos para cada sentido da propagação no interferômetro. Em todas as situações citadas, somente um dos feixes gerará e transmitirá o sinal, independentemente se o laser o qual está trabalhando possui feixe contínuo ou pulsado (respeitando, obviamente, as limitações de cada fonte). Igualmente, em todos os casos citados e sob a condição de interferência destrutiva na saída do interferômetro, ocorrerá a atenuação do oscilador local, permanecendo constante o campo dentro da amostra e aumentando a relação sinal-ruído. Utilizando-se de todas estas possibilidades de montagens, iremos aqui desenvolver os cálculos que justificam a melhora na técnica.

Dentro do interferômetro de Sagnac teremos dois campos propagando e interagindo com a amostra, o campo horário, E_h , e o anti-horário denominado por E_{ah} . Será atribuído ao feixe anti-horário a característica de campo forte, o qual gerará o sinal. O feixe horário será o feixe fraco. Ambas considerações podem ser facilmente revertidas, sendo adotada deste modo somente para explicitar os cálculos. Uma representação da montagem experimental simplificada pode ser verificada na figura 6.1, onde uma lente externa ao interferômetro realiza a função de focalizar um feixe na região de varredura da amostra e outro em uma posição distante, do modo que somente um dos sentidos de propagação gere e carregue a fase não linear gerada. Nesta representação, também, os feixes estão posicionados de modo não sobrepostos, percorrendo caminhos paralelos.

Os cálculos e o desenvolvimento teórico aqui apresentados foram desenvolvidos por Pereira et al. [5, 6]. Durante os desenvolvimento dos cálculos serão consideradas duas funções M_l e M_{nl} as quais representam os perfis dos feixes linear e não linear respectivamente. Para o caso linear, M_l representará o feixe gaussiano. Por exemplo, um campo gaussiano qualquer pode ser representado por

$$E(\rho, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} M_l(\rho, z), \quad (6.1)$$

onde E_0 é uma constante representado a amplitude do campo e o perfil M_l será dado por

$$M_l = \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} + i \frac{k\rho^2}{2R(z)} - ikz - i\zeta(z) \right], \quad (6.2)$$

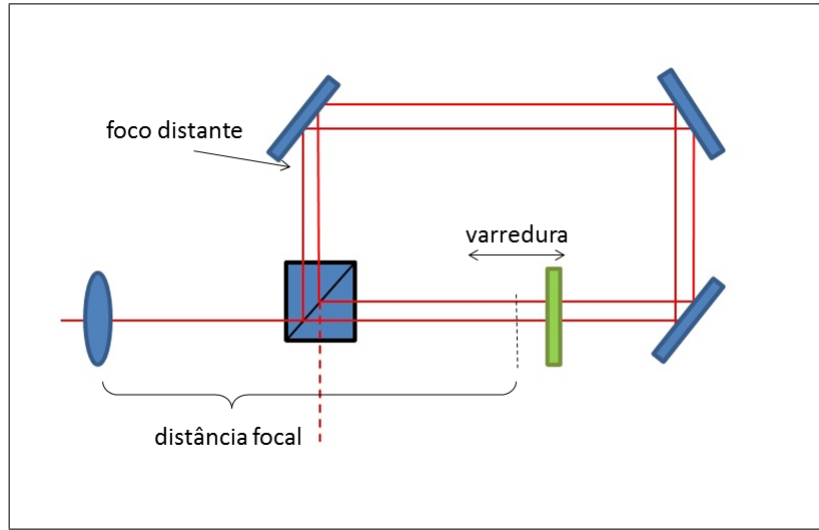


Figura 6.1: Montagem experimental simplificada para varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac. Somente um dos sentidos de propagação (neste caso o anti-horário) gerará e carregará a fase não linear devido ao foco gerado. O outro sentido de propagação não gerará nenhuma fase devido a possuir um foco distante da região de varredura da amostra.

recorrendo ao perfil gaussiano com seus termos (apresentados detalhadamente no apêndice A).

Considerando o divisor de feixe com o desvio δ , o campo anti-horário na saída do interferômetro será dado por

$$E_{ah}(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} + \delta} [E_l + E_{nl}], \quad (6.3)$$

onde E_l e E_{nl} representam o campo linear e o não linear respectivamente. Por ser este o feixe gerador da não linearidade, somente ele carregará o sinal não linear.

Reescrevendo os campos e utilizando as expressões dos perfis M_l e M_{nl} , teremos

$$E_{ah}(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} + \delta e^{-\alpha L/2}} E_0 \frac{w_0}{w(z)} [M_l + i\Delta\phi_0 M_{nl}], \quad (6.4)$$

onde α é o índice de absorção da amostra, L é o comprimento da amostra, E_0 a amplitude do campo e $\Delta\phi_0$ é a fase não linear induzida. A fase é representada desta forma, com uma aproximação de valor muito pequeno, visto a característica perturbativa da técnica de varredura Z e da teoria de ótica não linear.

A amplitude do campo E_0 é dada pelas características do divisor de feixe do modo

$$E_0 = \sqrt{\frac{1}{2} + \delta} E_{in}, \quad (6.5)$$

onde E_{in} é a amplitude do campo incidente no interferômetro, desprezando as perdas do divisor de feixe.

Sendo assim, o campo na saída do interferômetro será escrito da forma

$$E_{ah}(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} + \delta} e^{-\alpha L/2} \left[\sqrt{\frac{1}{2} + \delta} E_{in} \right] \frac{w_0}{w(z)} [M_l + i\Delta\phi_0 M_{nl}], \quad (6.6)$$

$$E_{ah}(\rho, z) = \left(\frac{1}{2} + \delta \right) e^{-\alpha L/2} E_{in} \frac{w_0}{w(z)} [M_l + i\Delta\phi_0 M_{nl}]. \quad (6.7)$$

O feixe propagando no sentido horário somente atravessará a amostra sem gerar nem sentir nenhum tipo de não linearidade. Conforme já citado, isto pode ser arranjado através de uma propagação com feixes não sobrepostos dentro do interferômetro e focalização em pontos distintos dentro do interferômetro. Desta forma, este pode ser escrito como

$$E_h(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} - \delta} E_l(\rho, z), \quad (6.8)$$

onde nenhuma geração de não linearidade é atribuída.

Reescrevendo a equação 6.8 e utilizando o perfil M_l

$$E_h(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} - \delta} e^{-\alpha L/2} E_0 \frac{w_0}{w(z)} M_l, \quad (6.9)$$

e inserindo o valor da amplitude E_0

$$E_h(\rho, z) = \sqrt{\frac{1}{2} - \delta} e^{-\alpha L/2} \left[-\sqrt{\frac{1}{2} + \delta} E_{in} \right] \frac{w_0}{w(z)} M_l, \quad (6.10)$$

$$E_h(\rho, z) = -\left(\frac{1}{2} - \delta \right) e^{-\alpha L/2} E_{in} \frac{w_0}{w(z)} M_l. \quad (6.11)$$

O campo resultando na saída do interferômetro, E_{out} , será a soma dos dois campos propagantes dada por

$$E_{out} = E_{ah} + E_h, \quad (6.12)$$

consequentemente

$$E_{out} = E_{in} e^{-\alpha L/2} \frac{w_0}{w(z)} e^{-i\zeta} \left[2\delta M_l + \left(\frac{1}{2} + \delta \right) i\Delta\phi_0 M_{nl} \right]. \quad (6.13)$$

A intensidade na saída do interferômetro será dada por

$$I_{out} = I_{in} e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \times \left[4\delta^2 |M_l|^2 + 2\delta \left(\frac{1}{2} + \delta \right) 2\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + \left(\frac{1}{2} + \delta \right)^2 |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right], \quad (6.14)$$

onde I_{in} é a intensidade na entrada do interferômetro, desprezando as perdas do divisor de feixe. Durante todo o desenvolvimento foram desprezadas, também, as perdas de intensidade nas reflexões ocorridas nos espelhos.

O desvio δ é definido no divisor de feixe e é possível realizar ajustes a fim de tornar este valor muito pequeno, da ordem de 1% ou 2%. A teoria da técnica de varredura Z e da ótica não linear, a qual foi apresentada aqui, é válida somente para pequenas variações de fase [7, 1]. Desta forma, os termos δ e $\Delta\phi_0$ são pequenos e as multiplicações dos seus quadrados podem ser desprezadas. Sendo assim, os termos que resultam dos produtos de $\delta^2\Delta\phi_0$, $\delta\Delta\phi_0^2$ e $\delta^2\Delta\phi_0^2$ serão negligenciados. Portanto

$$I_{out} = I_{in}e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[4\delta^2 |M_l|^2 + 2\delta\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + \frac{1}{4} |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right]. \quad (6.15)$$

Utilizando a normalização através do sinal sem nenhum tipo de não linearidade induzida, teremos a razão que representa a transmitância da técnica de varredura Z. Esta razão é dada por

$$T(z) = \frac{|I_{out}(\rho, z, \Delta\phi_0)|}{|I_{out}(\rho, z, \Delta\phi_0 = 0)|}. \quad (6.16)$$

Utilizando da intensidade na saída do interferômetro apresentada, teremos:

$$T_{ARINS}(z) = \frac{I_{in}e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[4\delta^2 |M_l|^2 + 2\delta\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + \frac{1}{4} |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right]}{I_{in}e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[4\delta^2 |M_l|^2 \right]},$$

$$T_{ARINS}(z) = 1 + \frac{1}{4\delta} \left[\frac{2\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl})}{|M_l|^2} \right] + \frac{1}{16\delta^2} \left[\frac{|i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2}{|M_l|^2} \right], \quad (6.17)$$

sendo conhecidos também o segundo termo como o sinal heterodino e o terceiro como sinal homodino. Aqui voltamos a utilizar o termo ARINS.

A equação (6.17) apresenta a grande vantagem da montagem interferométrica na técnica de varredura Z. O desvio δ é pequeno, da ordem de 1% ou 2%, o que faz com que ocorra um amplificação do sinal multiplicado por este termo. A técnica de varredura Z convencional também consiste na análise da variação da transmitância através de uma abertura, transmitância esta que também é resultante da razão entre o sinal detectado e o sinal sem nenhuma não linearidade gerada.

Utilizando dos mesmos campos e dos mesmos perfis, é possível realizar uma análise para a técnica de varredura Z. Basicamente, a diferença entre esta abordagem e a já apresentada na montagem interferométrica para o feixe que gera e transmite o sinal é a existência o termo δ . Excluindo este termo e utilizando somente um campo de propagação, as equações e condições da técnica de varredura Z sem interferometria são recuperadas.

Portanto, escrevendo um campo semelhante ao E_{ah} , teremos

$$E_{Z-scan}(\rho, z) = e^{-\alpha L/2} E_{in} \frac{w_0}{w(z)} e^{-i\zeta} [M_l + i\Delta\phi_0 M_{nl}], \quad (6.18)$$

existindo nesta técnica somente um único feixe, este gerará o sinal que será propagado na mesma direção dele.

A intensidade será descrita por

$$I_{Z-scan} = I_{in} e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[|M_l|^2 + 2\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right]. \quad (6.19)$$

A transmitância em função dos campos poderá ser escrita conforme a equação (6.16).

Assim

$$T_{Z-scan}(z) = \frac{I_{in} e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[|M_l|^2 + 2\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right]}{I_{in} e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} |M_l|^2},$$

$$T_{Z-scan}(z) = 1 + \frac{2\Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl})}{|M_l|^2} + \frac{|i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2}{|M_l|^2}. \quad (6.20)$$

Comparando as equações (6.17) e (6.20) fica visível a diferença entre as duas variações. Na montagem dentro do interferômetro de Sagnac, para campos idênticos no interior da amostra, a técnica apresenta um ganho significativo. Para $\delta = 2\%$, a amplificação do sinal heterodino dentro do interferômetro é cerca de 12 vezes. Em amostras finas isto é muito interessante, visto que a mesma apresenta pouca espessura para o feixe interagir e gerar uma não linearidade significativa. O mesmo vale para amostras com não linearidade fraca.

O sinal homodino possui um termo $1/16\delta^2$ multiplicando-o. A técnica de varredura Z prevê que este termo seja desprezado, visto que a fase não linear gerada é muito pequena e seu quadrado desprezível. Quando o desvio δ é muito pequeno ou a não linearidade gerada muito intensa, este termo será o predominante na transmitância.

Outra característica interessante é que, nas comparações, foi proposto o mesmo campo dentro da amostra, tornando idêntica a intensidade do campo gerador da não linearidade nos dois exemplos. Em uma situação onde o sinal a ser detectado estaria próximo ao ruído na técnica de varredura Z, uma montagem interferométrica poderia auxiliar na melhoria da relação sinal-ruído, melhorando a medida e possibilitando uma análise melhor do índice de refração não linear ou de outros parâmetros acessíveis a técnica.

Realizando algumas simulações para o modelo proposto na teoria da técnica de varredura Z convencional [1], é possível verificar a resposta não linear de materiais na condição de anel antirressonante. Para $\Delta\phi_0 = 0,02$ é possível simular a variação da transmitância normalizada para a técnica de varredura Z convencional e para uma medida semelhante realizada na condição

antirressonante no ARINS. Conforme apresentado na figura 6.2, o sinal na técnica ARINS apresenta uma amplificação inversamente dependente do desvio δ . Nestas simulações, conforme a teoria da técnica de varredura Z, foram desprezados os termos homodinos do sinal total.

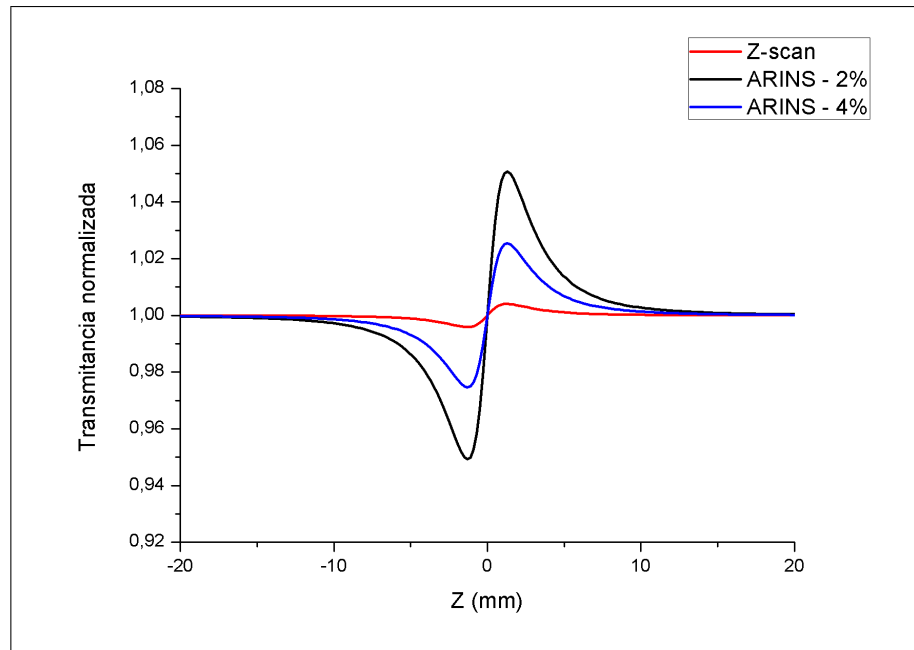


Figura 6.2: Simulação da transmitância normalizada para o caso de varredura Z, *Z-scan*, linha sólida vermelha, e para a técnica ARINS para dois valores distintos do desvio δ , iguais a 2 %, preto, e 4 %, azul. Variação de fase $\Delta\phi_0 = 0,02$.

Outra característica do desenvolvimento teórico proposto se dá pela amplitude do campo focalizado na região de varredura da amostra e na região distante. Este segundo, que não apresentará nenhum tipo de fase não linear gerada, foi descrito com a amplitude dada pela relação $1/2 - \delta$. Em um caso inverso, onde o campo transmitido possui uma amplitude menor que o campo refletido, recebendo o campo focalizado distante da região de varredura da amostra a maior amplitude, resultará em uma inversão do comportamento pico-vale. Outra forma de compreender este comportamento é simplesmente denominando o valor do desvio como $-\delta$. Desta forma, a amplitude se adequará ao descrita acima e a variação de transmitância apresentará uma inversão no comportamento pico-vale. A simulação deste comportamento pode ser verificado na figura 6.3.

Toda a análise realizada aqui vale para o caso de feixes contínuos ou pulsados, sendo que, no primeiro caso, somente efeitos térmicos seriam detectados pela tempo de exposição e intensidade da interação. A modelagem também válida para diferentes comprimentos de onda e independentemente da largura de banda.

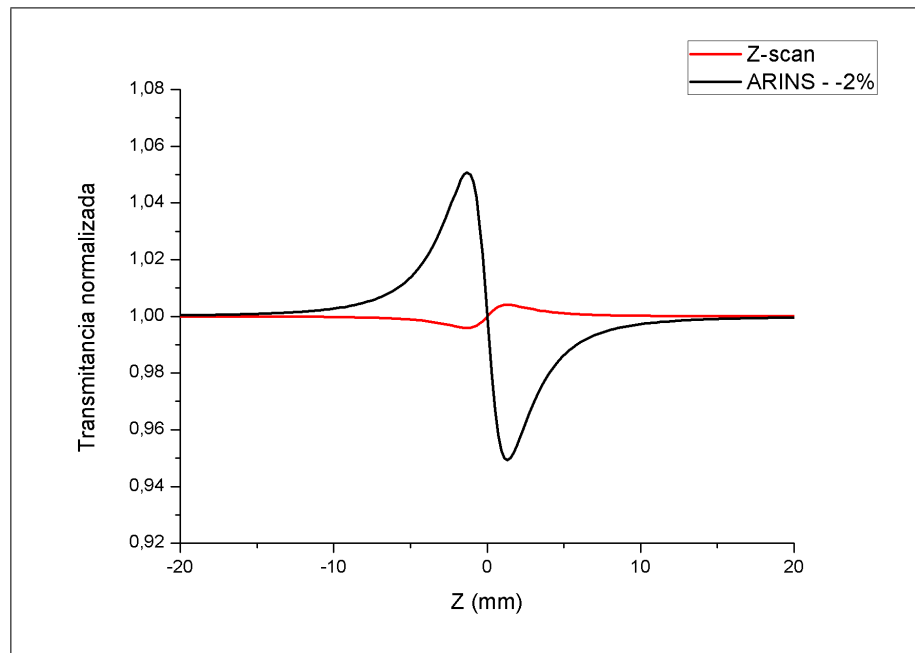


Figura 6.3: Simulação da transmitância normalizada para o caso de varredura Z, *Z-scan*, e para a técnica ARINS para desvio $\delta = -0,02$, exemplificando uma amplitude maior para o campo focalizado distante da região de varredura da amostra. Variação de fase $\Delta\phi_0 = 0,02$.

6.3 Montagem experimental

Conforme discutido anteriormente, existem diversas maneiras de realizar uma montagem experimental a fim de satisfazer as condições necessárias para implementação da varredura Z interferométrica. Iremos apresentar algumas destas variações antes de apresentar as montagens desenvolvidas no laboratório. Todas as montagens experimentais serão apresentadas com uma lente única posicionada externa ao interferômetro, o que gera uma facilidade na montagem, alinhamento, no desenvolvimento das contas e uma coerência com o desenvolvimento matemático já apresentado.

A montagem com espelho de baixa refletividade é simples e pode ser implementada com o modelo convencional do interferômetro de Sagnac, conforme apresentado no capítulo 5. Basicamente consiste na substituição de um dos dois espelhos por um de baixa refletividade, fazendo com que um dos feixes seja atenuado, impossibilitando-o de gerar uma não linearidade na amostra. Neste modelo, as equações deveriam ser apresentadas com um fator responsável pela atenuação de todo o sinal. A transmitância sofreria uma diminuição no seu valor absoluto, porém a variação permaneceria a mesma, visto que a relação sinal-ruído seria constante. O problema desta montagem é que ambos os feixes sofreriam atenuação antes de sair da montagem interferométrica, o que poderia acarretar em uma diminuição do sinal como um todo, tornando-o próximo aos limites de ruído dos sistemas de detecção.

O fato de se ter uma lente somente externa ao interferômetro muitas vezes limita o

tamanho da montagem. Em outros casos, isto pode ser utilizado como uma vantagem como, por exemplo, fazendo com que ocorra pontos focais distintos para cada caminho do feixe. Neste caso, um dos feixes focalizará na região de varredura da amostra, gerando a não linearidade, enquanto o outro feixe será focalizado numa região distante da amostra. Este segundo feixe não terá a capacidade de gerar não linearidade visto que irá apresentar uma cintura w grande ao encontrar a amostra. Esta montagem foi utilizada nos estudos utilizando um laser pulsado de titânio-safira.

Feixes não sobrepostos se caracterizam quando os feixes não percorrem os mesmos caminhos. Ambos percorrem a mesma distância, são paralelos dentro do interferômetro, entram e saem da montagem como um feixe único. A vantagem desta montagem se dá pelo fato da retroreflexão não ser colinear com o feixe de entrada, descartando assim a necessidade de isolador de Faraday para proteger o laser, o que auxilia nas perdas de intensidade e deformações do feixe. Uma praticidade nesta montagem se apresenta pelo fato de ser possível o bloqueio de somente um dos feixes dentro do interferômetro e, assim, recorrer a uma medida de varredura Z sem caráter interferométrico. Esta montagem com feixes não sobrepostos foi utilizada nos estudos de efeitos térmicos com o auxílio de um laser de hélio-neônio durante o andamento do projeto.

6.3.1 Montagem com laser de feixe contínuo

Parte do projeto foi desenvolvido em um laser de feixe contínuo de hélio-neônio de comprimento de onda igual a $632,8 \text{ nm}$. A meta desta etapa era realizar um estudo sobre a não linearidade térmica em uma montagem compacta do interferômetro de Sagnac.

A montagem experimental consiste em um interferômetro de Sagnac com três espelhos e um divisor de feixe. O valor de delta é aproximadamente 1%. Os feixes se propagam dentro do interferômetro em caminhos não sobrepostos e com pontos focais distintos. A lente localizada externa ao interferômetro posiciona o ponto focal da técnica de varredura Z distante do segundo ponto focal. Assim, somente um dos feixes estará focalizado na região da varredura gerando a não linearidade. O outro feixe estará expandido e deslocado, agregando a si toda a fase linear gerada pela propagação dentro da amostra sem nenhuma não linearidade. Por fim, na saída do interferômetro, ambos os feixes geram a interferência após percorrerem caminhos idênticos. A montagem descrita aqui está apresentada na figura 6.4.

Uma característica interessante desta montagem é a possibilidade de bloquear o feixe que não carrega a não linearidade e assim realizar uma medida de varredura Z sem o caráter interferométrico, conforme a figura 6.5. Isto facilita a análise comparativa da proposta mantendo a mesma distância entre a amostra e o detector no campo distante.

Externo ao interferômetro existe um telescópio expandindo a cintura do feixe deixando-a compatível com as dimensões da montagem. Um conjunto de polarizador e placa $\lambda/2$ é utilizado

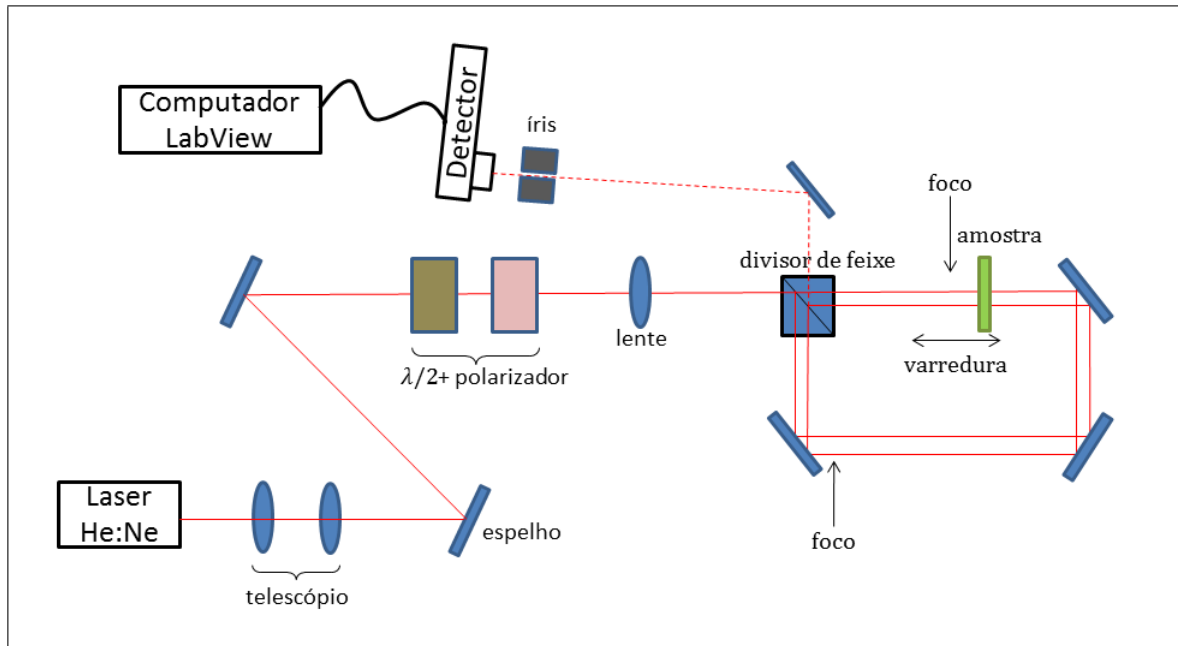


Figura 6.4: Montagem experimental realizada para fonte de laser com feixe contínuo apresentando dois feixes não sobrepostos.

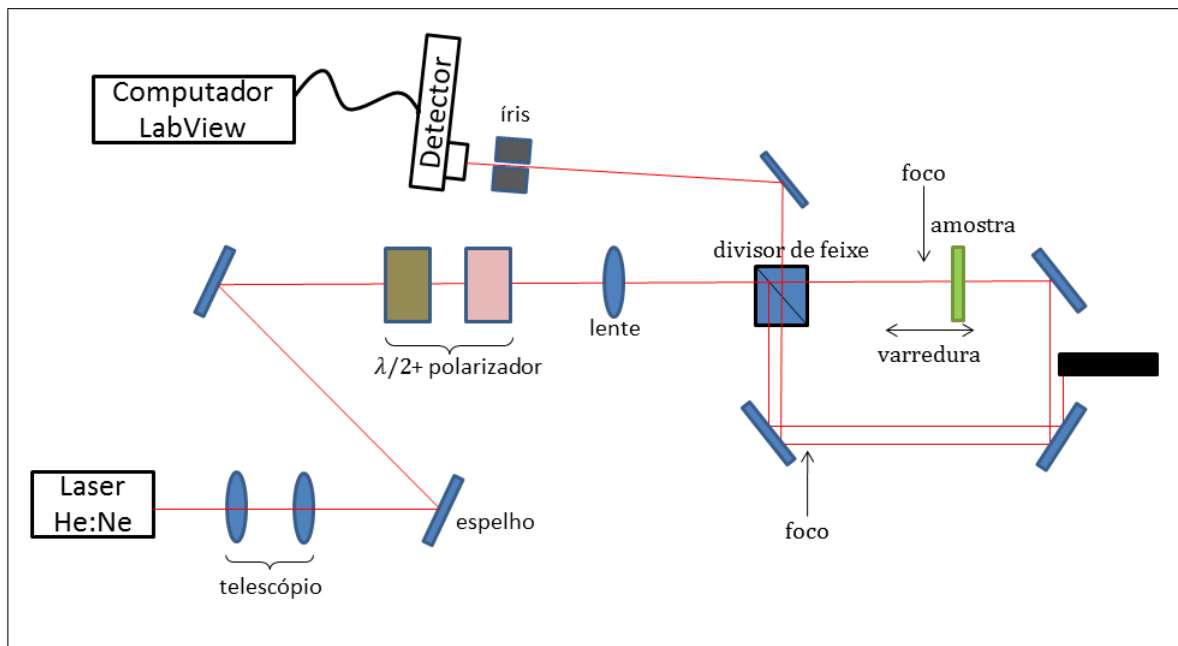


Figura 6.5: Montagem experimental realizada no laser de feixe contínuo apresentando um feixe bloqueado reconstituindo a técnica de varredura Z sem caráter interferométrico.

para o controle na atenuação o feixe. Duas íris estão posicionadas no caminho principal, onde está posicionada a amostra, a fim de auxiliar o alinhamento do interferômetro. Diante do detector existe uma íris para fazer a seleção do feixe e, após esta, uma lente garantindo a aquisição de toda a luz.

O sinal é capturado com o auxílio de um detector conectado a um computador. Um motor de passo realiza a varredura da amostra que está posicionada em um translador. Um programa

na plataforma *LabView* confeccionado no laboratório controla o motor de passo, coleta o sinal do detector e salva estes dados.

6.3.2 Montagem com laser de feixe de femtossegundos

Laser de feixes pulsados permitem o estudo dos efeitos eletrônicos independentemente dos térmicos [24], motivando assim o desenvolvimento de parte do projeto neste tipo de equipamento. Além disso, é possível também realizar análises dos efeitos térmicos no meio aguardando o tempo necessário para formação da lente térmica.

Nesta etapa, a montagem experimental se manteve semelhante ao utilizado no laser de feixes contínuos porém com alguns acessórios utilizados para controle da exposição da amostra à luz. O interferômetro de Sagnac foi construído com três espelhos e um divisor de feixe. Externo ao divisor de feixe se encontra a lente que realiza o foco na região da varredura e outro distante, distinguindo o feixe que carrega o sinal não linear do que não carrega. Mesmo apresentando feixes percorrendo caminhos sobrepostos, o desenvolvimento matemático apresentando é válido, pois a distância dos pontos focais dentro da montagem permitem que somente um dos feixes gere e carregue sinal não linear. Na saída da montagem, realizando a aquisição do sinal, existe uma íris, uma lente e um divisor de feixe que reflete parte da luz para uma câmera de cristal líquido e transmite a maior quantidade para um detector rápido. A câmera é utilizada para auxiliar o alinhamento do interferômetro, visto que a faixa espectral que o laser funciona está fora do espectro visível ao olho humano.

Existem cinco íris externas ao interferômetro que auxiliam no alinhamento do caminho principal, onde é realizada a varredura, do divisor de feixe e dos espelhos (tais íris não foram apresentada a fim de simplificar a representação). O primeiro espelho após o divisor de feixe é do tipo *split*, permitindo sua remoção facilmente a fim de realizar a técnica de varredura Z sem caráter interferométrico, conforme a figura 6.6. Nesta etapa, uma lâmina com um disco compatível com a cintura do feixe é posicionado entre a amostra e a lente de coleção de sinal, a fim de realizar medidas de varredura Z do tipo eclipse. Por fim, uma lente utilizada para coletar todo o sinal e um detector rápido são alinhados.

Na saída do laser existe um isolador de Faraday e uma placa de $\lambda/2$, o primeiro serve de proteção para o laser perante retroreflexões provenientes da amostra da montagem interferométrica e o segundo auxilia na minimização perante as perdas de intensidade na entrada do isolador de Faraday. Após, existem dois *choppers* para fazer a seleção de janelas de exposição da amostra ao laser. Um deles, o de corte rápido, trabalha a 90Hz e está posicionado entre duas lentes de distância focais iguais fazendo com que o corte seja realizado no laser focalizado, melhorando a performance. O segundo, o corte lento, trabalha a 9Hz e realiza uma seleção das janelas do primeiro corte. O *chopper* está acoplado a um *lock-in* que controla a velocidade baseada na luz

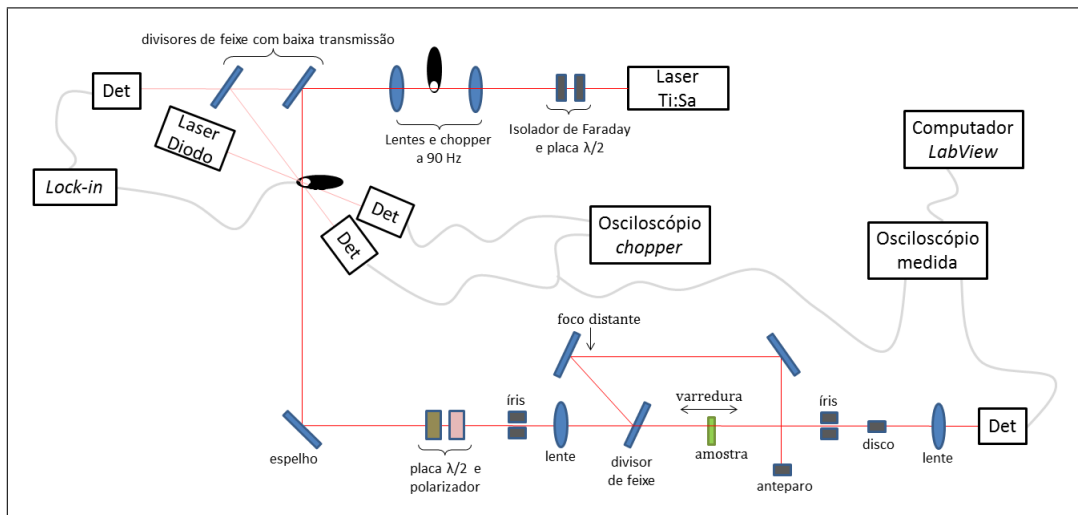


Figura 6.6: Montagem experimental realizada no laser de feixe pulsado apresentando sistemas de *lock-in*, osciloscópios, detectores e demais peças. Configuração para medida de varredura Z eclipse, sem o caráter interferométrico.

que um detector recebe do corte rápido. Ambos os *choppers* possuem seus cortes monitorados por detectores conectados a um osciloscópio e, com o auxílio do *lock-in*, é possível manter o controle da fase entre as janelas. A detecção da janela do *chopper* lento é realizada com um auxílio de um laser de diodo.

A medida é realizada através de um osciloscópio. O detector posicionado no final da montagem está gatilhado com o detector posicionado após o segundo *chopper*. No osciloscópio é verificada a janela de exposição da amostra estando, no início da mesma, efeitos predominantemente eletrônicos e, no final, os efeitos térmicos. O programa de aquisição, confeccionado pelo próprio laboratório em plataforma *LabView*, seleciona um intervalo específico desta janela. Sendo assim, existe a liberdade de escolher qual tipo de efeito procura-se estudar somente pela seleção dentro do programa ou, ainda, a aquisição de toda a janela de exposição temporal e extrapolação para tempos tendentes a zero. A montagem interferométrica para o laser de feixe pulsado esta apresentada na figura 6.7. A diferença desta para a apresentada na figura 6.6 se dá na inserção de um espelho e, assim, a formação do interferômetro de Saganc.

A fonte utilizada nesta montagem é um laser de feixes pulsados de titânio-safira, com sua melhor eficiência na geração de comprimento de onda de 800 nm , pulsos de 120 fs e com taxa de repetição de 78 MHz .

Esta montagem experimental foi confeccionada com óticas melhores e mecânicas mais estáveis que a apresentada no laser de feixe contínuo. A melhoria obtida, atrelado ao fato da possibilidade de realizar medidas do índice de refração eletrônico de materiais, tornou-a muito mais sensível. Durante as medidas experimentais utilizamos diversas íris para auxiliarmos nos alinhamentos (conforme já citado). Foi confeccionado uma caixa para cobrir todo o interferômetro e, assim, proteger-lo de perturbações provenientes do ar, as quais alteram minimamente o

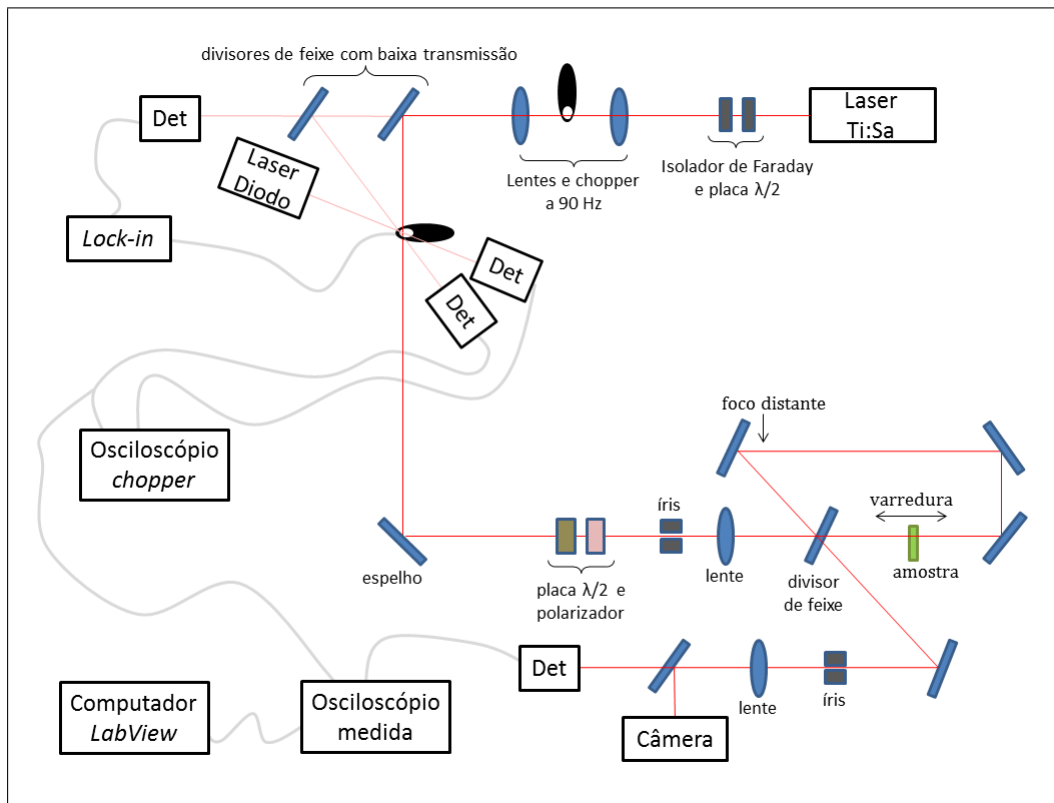


Figura 6.7: Montagem experimental realizada no laser de feixe pulsado apresentando sistemas de *lock-in*, osciloscópios, *choppers*, detectores, câmera e demais peças. Interferômetro montado com feixes sobrepostos e focos distantes.

caminho de propagação do feixe mas o suficiente para gerar grandes perturbações nas franjas de interferência, gerando ruídos nas medidas. O fato de deslocarmos amostras sem um paralelismo ideal entre as faces dentro de um interferômetro acarreta em um deslocamento de franjas, fato que conseguimos minimizar e que será apresentado nos resultados experimentais. Resumidamente, realizar medidas que apresentem deslocamentos dentro de um interferômetro é muito complicado e trabalhoso.

Capítulo 7

Resultados e discussões - ARINS

Durante o desenvolvimento do projeto, duas etapas puderam ser distinguidas pela sua montagem experimental e tipos de fontes. Em cada um dos momentos, amostras e tipos de resposta não linear foram estudadas e pesquisadas. Assim, na primeira parte, a utilização de um laser CW de hélio-neônio auxiliou na verificação da resposta térmica e nas possibilidades de montagens interferométricas. Em um segundo momento, foi utilizado um laser de femtossegundos de titânio-safira, o que melhorou a análise, a estabilidade e permitiu o desenvolvimento na resposta eletrônica da técnica.

Neste capítulo iremos apresentar resultados e discussões destes dois desenvolvimentos distintos da proposta ARINS, espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante. A análise de diferentes amostras e suas respostas não lineares pela técnica de varredura Z sem a montagem interferométrica serão igualmente apresentados e discutidas as suas vantagens, desvantagens e o potencial destas para validação da técnica.

7.1 Espectroscopia ótica em laser de feixe contínuo

O início da montagem interferométrica da técnica de varredura Z foi realizada em um laser de feixe contínuo de hélio-neônio, possuindo efeitos térmicos como alvo de estudos nesta fonte. Sinais proveniente de efeitos térmicos apresentam resposta semelhante aos eletrônicos, sendo válida a melhora da relação sinal-ruído no caso interferométrico e tornando esta viável quanto a demonstração da proposta.

Como amostra, foi utilizado um polarizador polimérico comercial de 1 *mm* de espessura. A grande vantagem da utilização desta amostra se dá visto a vantagem de possuir a absorção regulável pelo seu posicionamento angular. Conforme apresentado na figura 7.1, a absorção e a transmissão dependem fortemente da posição em relação a polarização do feixe.

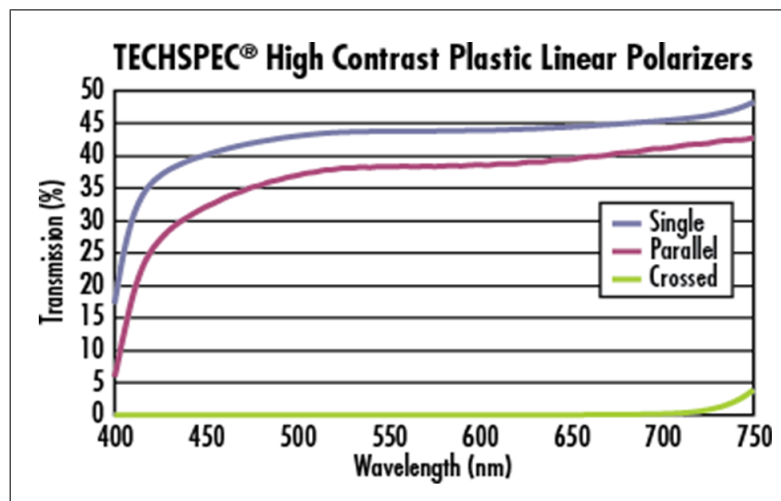


Figura 7.1: Espectro de transmissão de um polarizador comercial polimérico (*single*), para dois polarizadores com eixos alinhados (*parallel*) e para dois polarizadores com eixos cruzados (*crossed*) [43].

A montagem interferométrica utilizada com a fonte de laser contínuo foi confeccionada de modo a manter os dois feixes caminhos não sobrepostos. Para este caso, alternar entre a análise de varredura Z e a análise interferométrica é simples, necessitando somente do bloqueio de um dos feixes, não acarretando em nenhum tipo de desalinhamento.

Posicionando a amostra de modo que o máximo de luz possa ser transmitido, eixo de transmissão do polarizador paralelo à polarização do feixe, é possível realizar uma medida de não linearidade proveniente de efeitos térmicos. A potência utilizada de $3,5 \text{ mW}$ foi suficiente para evidenciar uma assimetria na curva de varredura Z, conforme a figura 7.2.

No mesmo posicionamento da amostra e sob as mesmas condições do laser, foi realizada uma varredura dentro do interferômetro de Sagnac. Na figura 7.3 é possível verificar um comportamento de domínio do sinal homodino. A interferência na saída da montagem experimental gera uma atenuação no oscilador local e, conseqüentemente, uma atenuação no sinal heterodino. A ampliação no campo homodino se dá devido ao domínio sob a situação antirressonante e pelo regime não perturbativo verificado na curva de varredura Z.

Sob as mesmas condições da amostra e da polarização do feixe, foi realizada uma atenuação na potência afim de verificar um comportamento coerente com a teoria perturbativa. Utilizando a potência de 1 mW , é possível verificar uma melhoria na assimetria da transmitância normalizada na varredura Z (figura 7.4). Para o caso interferométrico, esta potência não apresentou nenhum comportamento passível de discussão, sendo semelhante ao primeiro caso observado com domínio do termo homodino (resultado, este, omitido deste trabalho por não apresentar discussão válida).

Para uma potência de $0,25 \text{ mW}$, a simetria permanece evidenciada e a transmitância normalizada apresenta uma mudança de comportamento quando analisada dentro do interferômetro

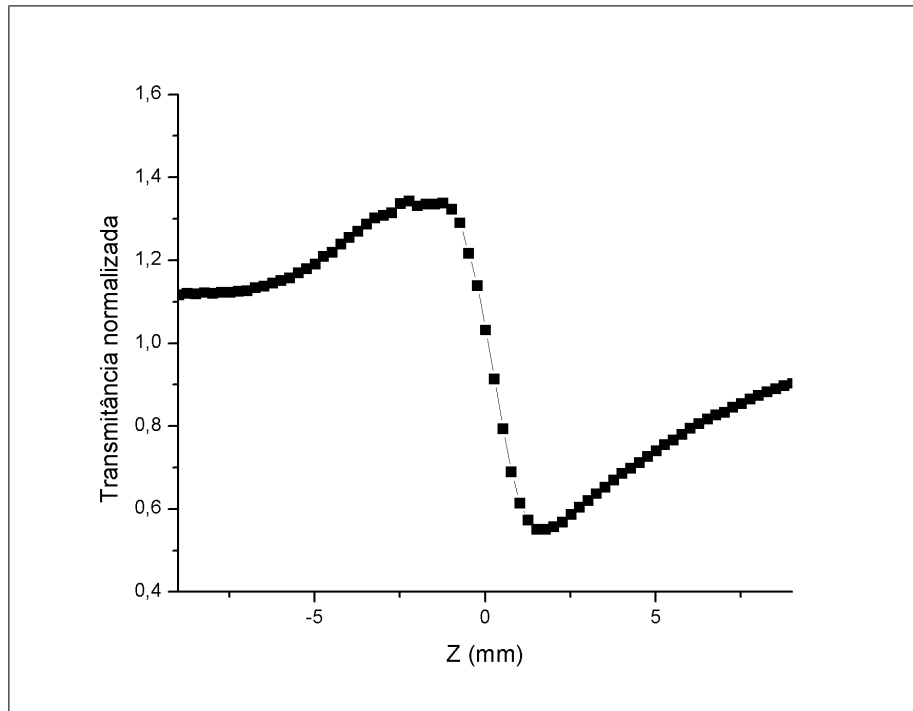


Figura 7.2: Varredura Z convencional para um polarizador comercial polimérico. Potência média de $3,5 \text{ mW}$ e comprimento da amostra $L = 1 \text{ mm}$.

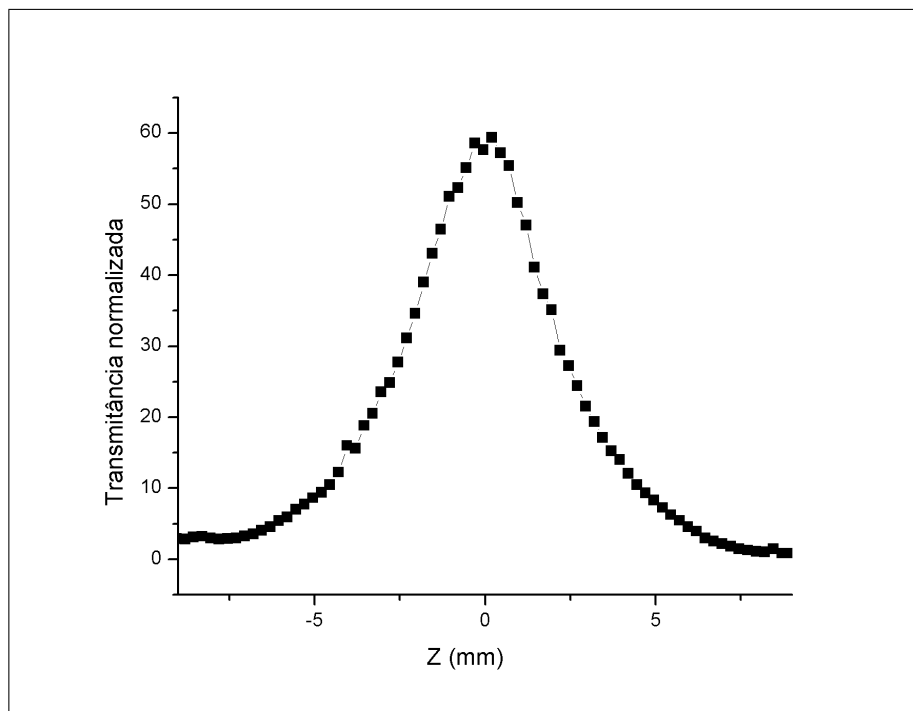


Figura 7.3: Varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac com feixes em caminhos não sobrepostos e condições semelhantes à figura 7.2. Potência média de $3,5 \text{ mW}$ e comprimento da amostra $L = 1 \text{ mm}$.

de Sagnac. Semelhante aos outros resultados apresentados previamente, a amostra está posicionada de modo que apresente a maior transmissão possível. Tal medida pode ser visualizada na figura 7.5.

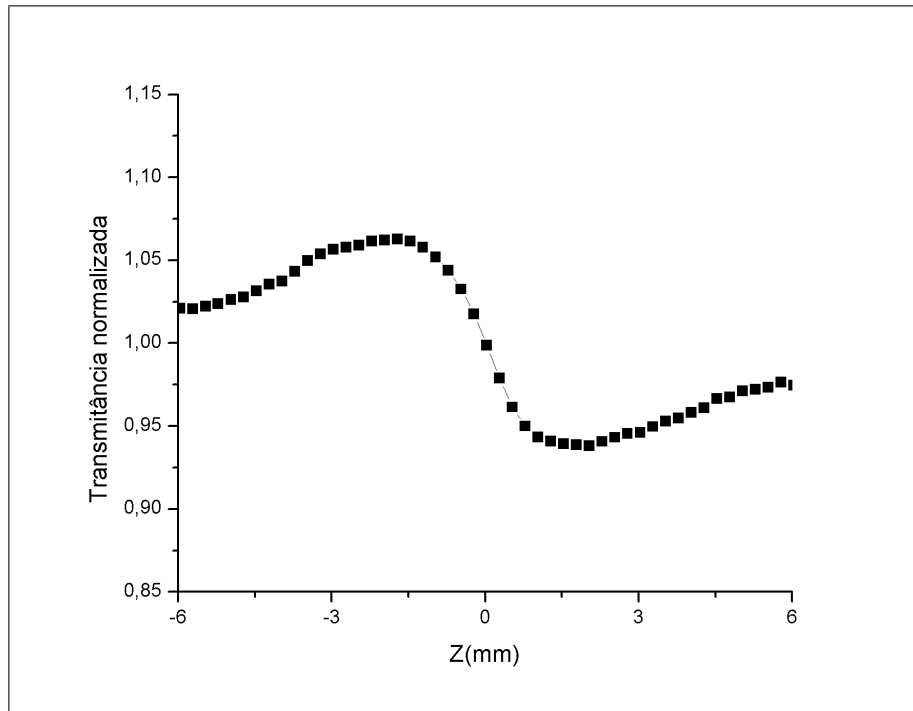


Figura 7.4: Varredura Z convencional para um polarizador comercial polimérico com potência média de 1 mW e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$. Variação da transmitância apresenta simetria compatível com a teoria da técnica de varredura Z.

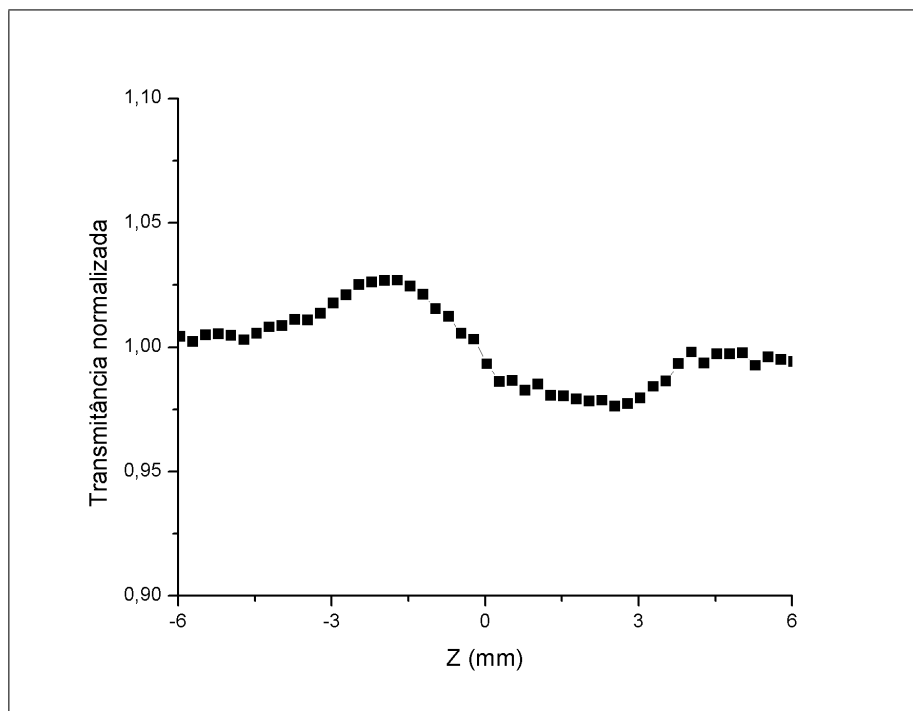


Figura 7.5: Transmitância normalizada para uma varredura Z convencional de um polarizador comercial polimérico. Polarização da amostra paralela à polarização do feixe, para potência de $0,25\text{ mW}$ e comprimento da amostra $L = 1\text{ mm}$.

A transmitância dentro do interferômetro apresentou um comportamento que não sabemos interpretar. Isto pode ser devido a algum mal alinhamento, assimetria na absorção dos

feixes durante a propagação ou alguma região não ótima de trabalho do detector. Tal medida esta apresentada na figura 7.6.

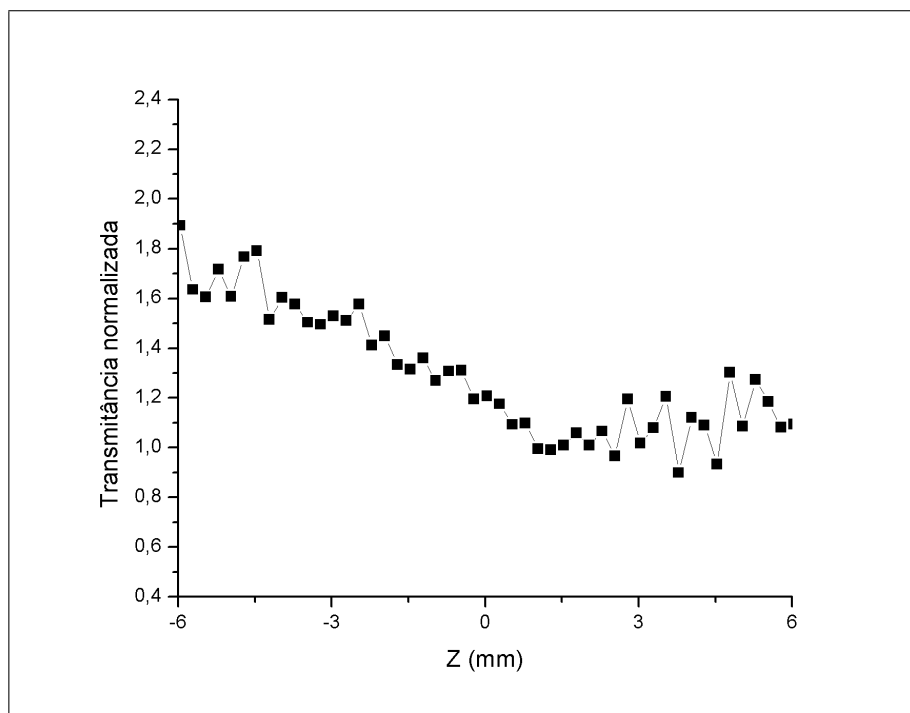


Figura 7.6: Transmitância normalizada para um polarizador comercial nas mesmas condições da figura 7.5 e de mesmo comprimento.

Esta montagem inicial foi de grande utilidade para análise do comportamento da varredura Z dentro do Sagnac e dos deslocamentos de franjas. A montagem interferométrica apresenta grandes sensibilidades em relação a turbulências do ar e pequenas imperfeições nas interfaces da amostra. Uma possibilidade quanto a verificação de possíveis pequenos deslocamentos do feixe na saída da montagem pode ser solucionada com uma medida linear da amostra. Executando varreduras com baixa intensidade é possível mapear possíveis deslocamentos gerados pela amostra. Após este processo, uma medida de alta intensidade geraria todo o sinal não linear do material o qual seria descontado da primeira, removendo, assim, os sinais gerado por deslocamento devido as imperfeições do material.

Medidas de um material vítreo não apresentando não linearidade foram realizadas. Conforme verificado na figura 7.7, é possível realizar diversas variações de intensidade e verificar a reprodutibilidade das curvas. Sendo assim, a ideia inicial de subtração dos pequenos deslocamentos de feixe é válida. A reprodutibilidade entre medidas consecutivas foi verificada e, para esta montagem, as possíveis turbulências geradas pelo ar não foram problemáticas.

É interessante ressaltar que esta possibilidade de subtração entre respostas lineares e não lineares só é possível para pequenos deslocamentos do feixe. Qualquer deslocamento superior deve ser analisado e modelado, pois os campos irão se interferir de modos distintos e não necessariamente permanecerão sobrepostos.

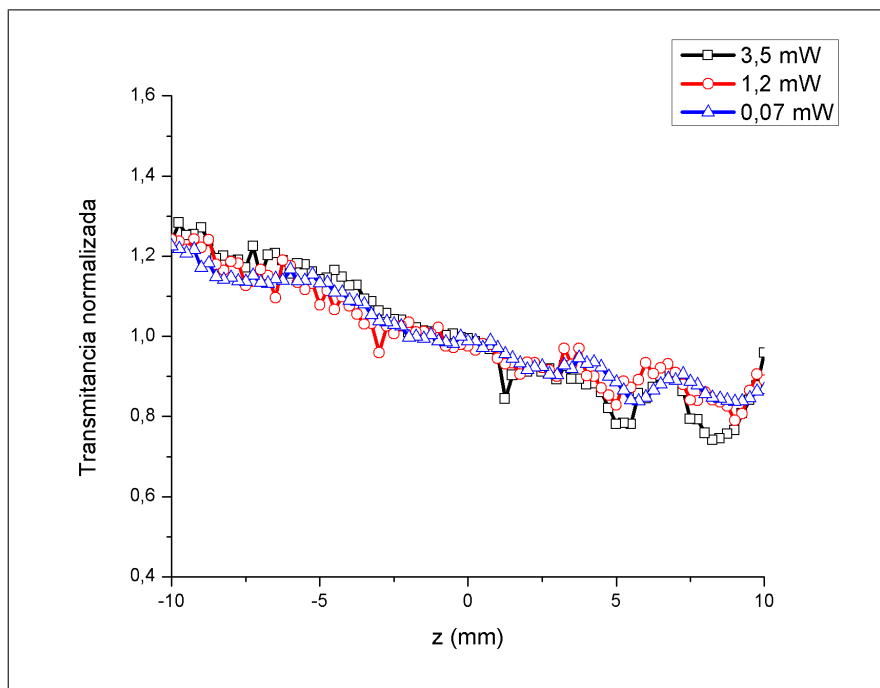


Figura 7.7: Transmitância normalizada para uma placa de sílica fundida para diferentes potências. Medidas realizadas sob o caráter interferométrico da técnica evidenciando os possíveis deslocamento de franjas.

7.2 Espectroscopia ótica em laser de feixe de femtossegundos

A utilização do laser de pulsos de femtossegundos, com o auxílio de janelas temporais de exposição, propicia o controle do tempo de atuação dos efeitos térmicos, podendo ser aproximadamente diferenciado dos efeitos eletrônicos. Conforme já explicitado em diversos outros momentos deste trabalho, o feixe pulsado apresenta uma alta potência instantânea. Efeitos eletrônicos necessitam de intensa energia, condição esta somente alcançável com feixes pulsados.

Para verificar o funcionamento do Sagnac foi utilizado, primeiramente, acetona com 99,5% de pureza. Os efeitos eletrônicos desta amostra não são mensurados com o sistema existente. A acetona possui regimes onde a variação de fase proveniente de efeitos térmicos é muito grande para a intensidade máxima que possuímos, não sendo possível a aproximação perturbativa da técnica de varredura Z. De modo qualitativo, é possível realizar uma medida de varredura Z eclipse sem interferência e obter a variação da transmitância com intensidade de pico máxima possível no sistema, onde é verificada uma assimetria proveniente do sinal homodino. Diminuindo a intensidade até aproximadamente $1 \text{ GW}/\text{cm}^2$, cerca de um terço da intensidade máxima, é possível visualizar a diminuição da sinal homodino, tornando a amostra simétrica e válida ao modelo perturbativo. Ambos resultados podem ser visualizados na figura 7.8.

Uma medida apresentando condições semelhantes da acetona foi realizada utilizando a potência de $0,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$. A transmitância normalizada para a acetona em tais condições é

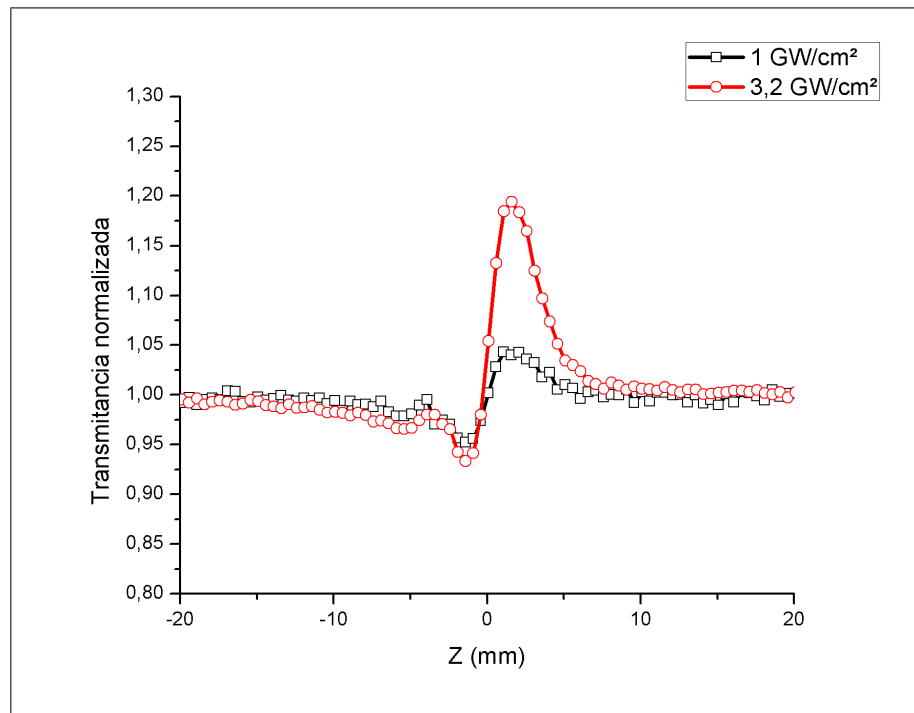


Figura 7.8: Transmitância normalizada para acetona proveniente de efeitos térmicos realizada através de varredura Z eclipse. Intensidade utilizada de $3,2 \text{ GW/cm}^2$ e 1 GW/cm^2 , para círculos vermelhos e quadrados pretos, respectivamente. Cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.

visualizada na figura 7.9. O sinal se torna ruidoso visto que a componente heterodina diminui e o oscilador local permanece constante, mas ainda é possível visualizar o comportamento não linear térmico na região central da varredura.

A acetona não apresentou o resultado esperado quando foi utilizado o interferômetro de Sagnac na técnica de varredura Z. Conforme a teoria, válida também para efeitos térmicos, o sinal deveria aumentar minimizando o ruído. Utilizando $\delta = 0,25\%$ e intensidade de pico igual a $1,5 \text{ GW/cm}^2$ e $0,5 \text{ GW/cm}^2$, foi observado um pico de transmitância na região focal, aproximadamente no centro da varredura, proveniente do termo homodino. Acreditamos que, por apresentar uma não linearidade térmica intensa e pela condição de anel antirressonante, o campo gerador da não linearidade é atenuado, amplificando os sinais heterodinos e homodinos. O sinal homodino é composto somente pelo campo gerado no interior da amostra. Atenuando o primeiro termo da equação 7.1, o sinal heterodino é atenuado apresentando somente o termo homodino (segundo termo da equação). A intensidade dos dois campos que interagem com a amostra é dada por

$$I = |\mathbf{E}_{OL}(z)|^2 + |\mathbf{E}_1(z)|^2 + 2\Re(\mathbf{E}_1(z) \cdot \mathbf{E}_1(z)), \quad (7.1)$$

onde $E_{OL}(z)$ e $E_1(z)$ são o campo do oscilador local e o sinal gerado respectivamente.

A componente da não linearidade eletrônica da acetona é muito pequena para medições

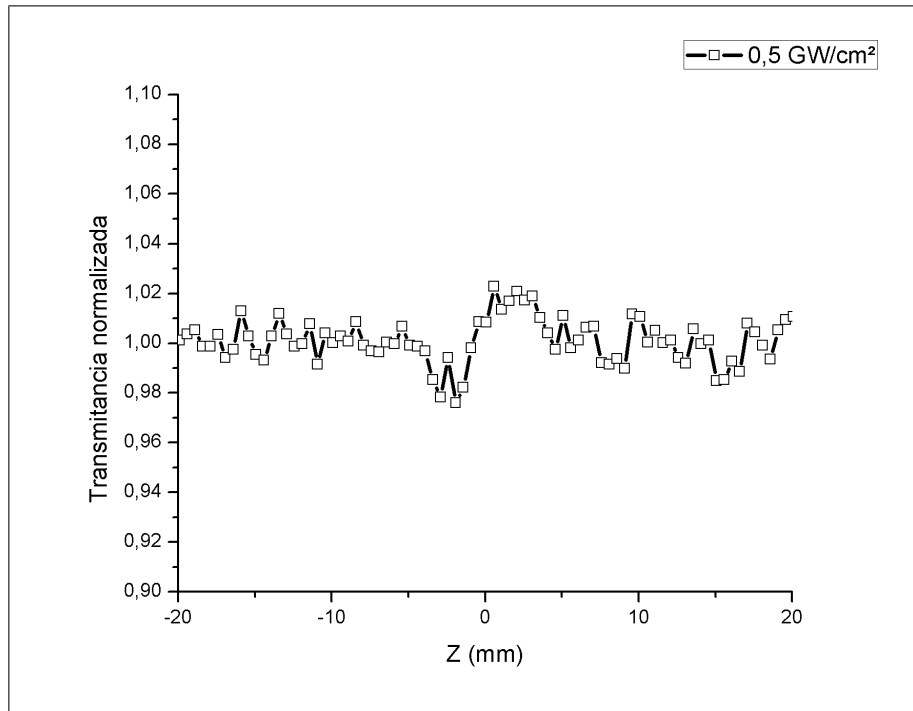


Figura 7.9: Transmitância normalizada para acetona executada com varredura Z eclipse utilizando a metade da intensidade apresentada na menor medida da figura 7.8 e sob as mesmas condições.

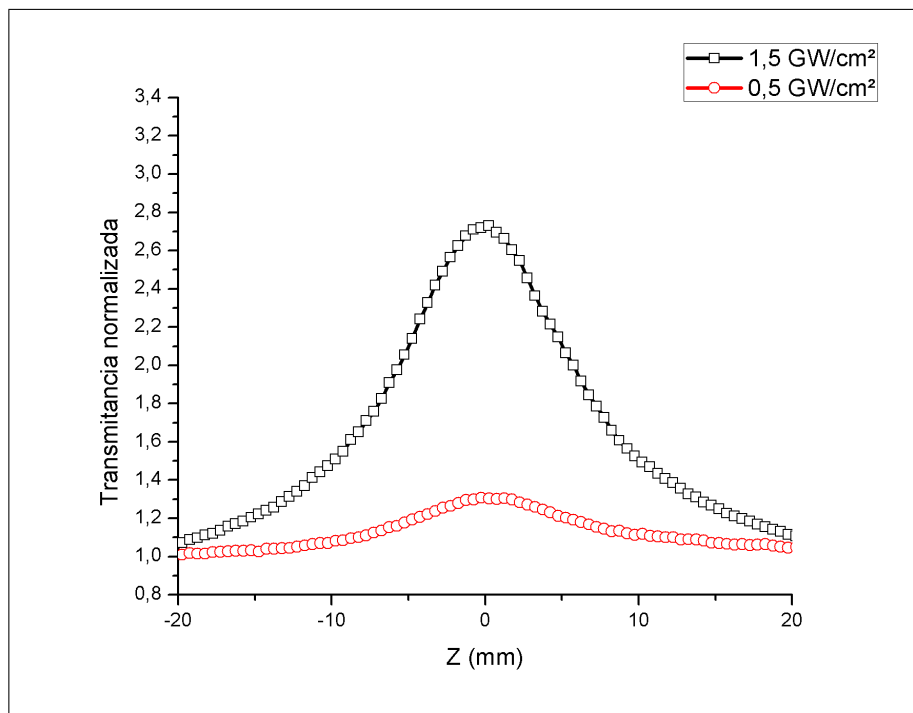


Figura 7.10: Transmitância normalizada para acetona dentro do interferômetro de Sagnac com domínio do sinal heterodino. Intensidade utilizada de $1,5 \text{ GW/cm}^2$, quadrados pretos, $0,5 \text{ GW/cm}^2$, círculos vermelhos, e $\delta = 0,25\%$. Cubeta de comprimento $L = 1 \text{ mm}$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.

com varredura Z eclipse [44], não sendo verificado nenhum sinal para esta amostra. As medidas realizadas utilizando o anel antirressonante, no interferômetro de Sagnac, também não

evidenciaram nenhum comportamento que pudesse ser interpretado como não linearidade.

Sílica fundida é um material de fácil acesso e manuseio com a grande vantagem de, sendo um material vítreo, apresentar somente duas interfaces e podendo ser encontrada com várias espessuras. Lâminas delgadas são soluções para pequenos deslocamentos no sistema. Para os nossos parâmetros, a sílica fundida apresenta uma variação de transmitância proveniente de efeitos eletrônicos muito pequenos, não sendo distinguível do nível de ruído do sistema [31, 45], como pode ser verificada na figura 7.11. De acordo com as previsões teóricas, a utilização do interferômetro de Sagnac tornaria possível a análise deste material.

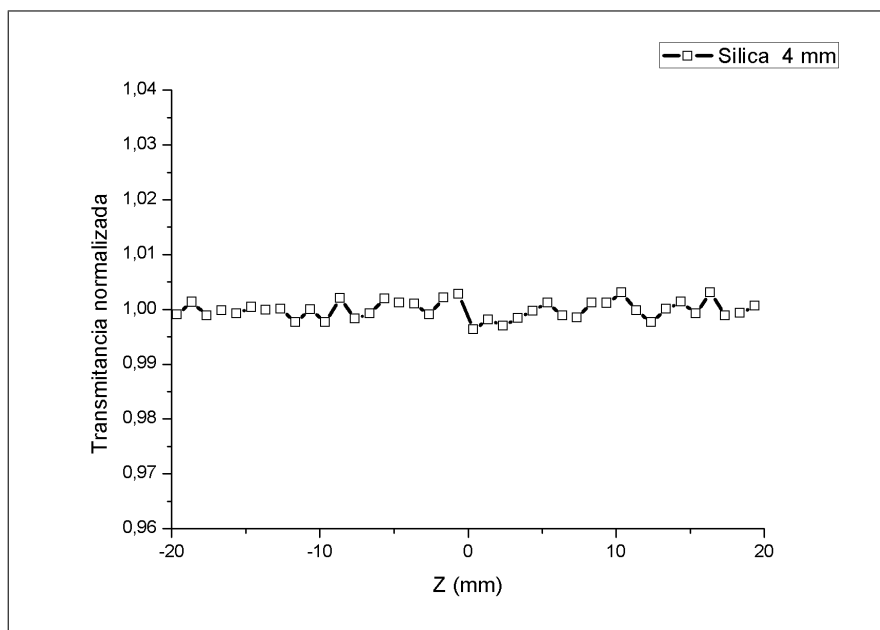


Figura 7.11: Transmitância normalizada para sílica fundida de espessura $L = 4 \text{ mm}$ realizada com varredura Z do tipo eclipse. Potência média utilizada de 314 mW e aquisição após $25 \mu\text{s}$ do início da exposição temporal.

A sílica fundida não apresentou nenhum sinal que pudesse ser interpretado para o caso da varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac justificando, assim, a ausência de quaisquer dados apresentados aqui.

Água destilada apresenta uma baixa não linearidade térmica, conforme verificado na figura 7.12. Esta não linearidade da água destilada, proveniente de efeitos térmicos, foi obtida com intensidade de $1,5 \text{ GW/cm}^2$ e aquisição a $2,3 \text{ ms}$ após o início da exposição da amostra ao feixe. A baixa não linearidade térmica faz com este material possa apresentar bons resultados na utilização dentro do interferômetro de Sagnac. Com o interferômetro de Sagnac, a água também não apresentou nada que pudesse evidenciar um comportamento não linear, conforme pode ser evidenciado na figura 7.13.

Por se tratar de uma condição de antirressonância, a quantidade de luz na saída do interferômetro está fora da faixa de operação ótima do detector de fotodiodo. Toda eletrônica

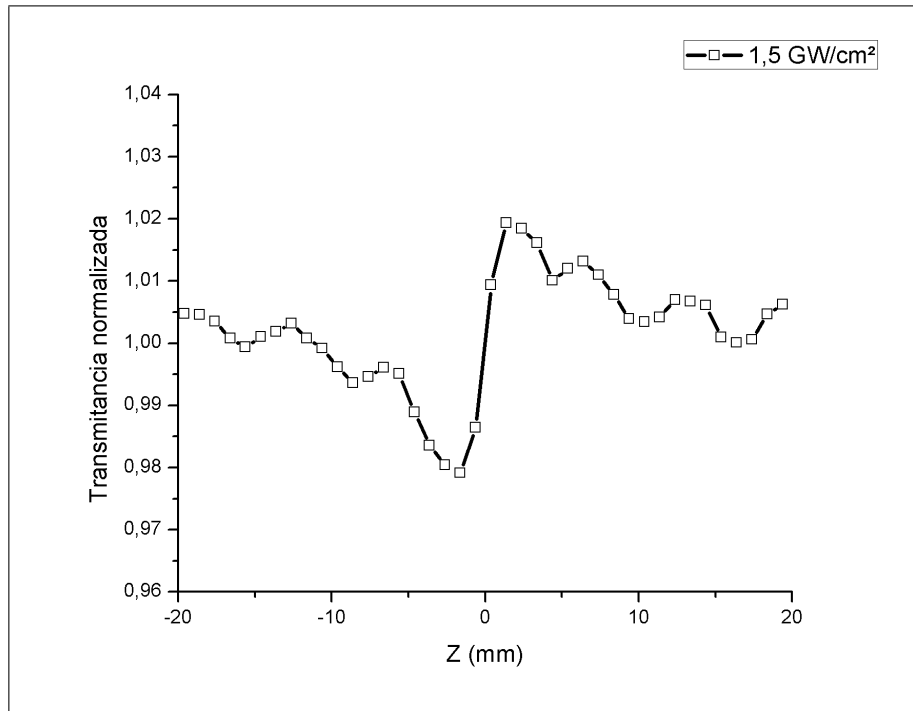


Figura 7.12: Transmitância normalizada da água destilada apresentando não linearidade térmica. Medida realizada com varredura Z eclipse. Intensidade utilizada de $1,5 \text{ GW/cm}^2$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.

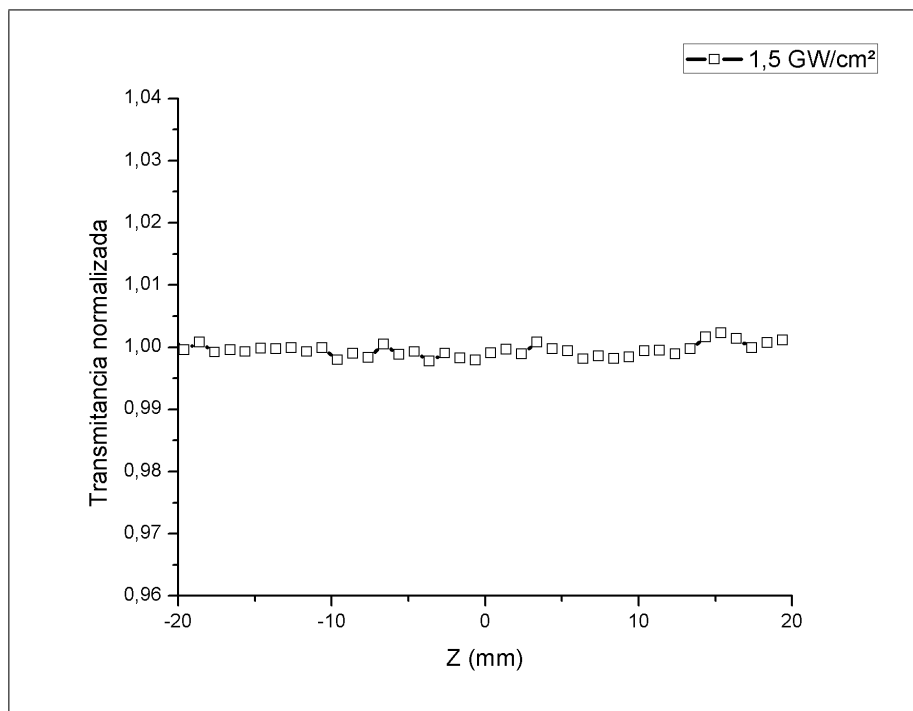


Figura 7.13: Transmitância normalizada da água destilada dentro do interferômetro de Sagnac não evidenciando nenhuma não linearidade. Intensidade utilizada de $1,5 \text{ GW/cm}^2$ e aquisição após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição temporal.

possui um ruído intrínseco e uma escala eficiente de funcionamento. A intensidade do oscilador local será atenuado com o termo $4\delta^2$, o que, para $\delta = 1\%$, resulta em uma atenuação da ordem

de 10^{-4} . O detector utilizado até então para as medições do sinal na saída do interferômetro era o mesmo utilizado nas medições da técnica de varredura Z eclipse. Estas duas situações apresentam um nível de operação extremamente distintas. Uma possível verificação destas condições está apresentada nas figura 7.14. Ambos gráficos foram realizados utilizando o sinal térmico da acetona, com varredura Z eclipse, sendo a potência determinada a fim de obter a melhor região de funcionamento do detector para a primeira medida. Sob as mesmas condições, simplesmente atenuando cerca de $1/70$ o sinal que chega no detector, a medição se torna ruidosa ao ponto de ficar irreconhecível. Vale a pena lembrar que esta atenuação é menor que a gerada pelo interferômetro.

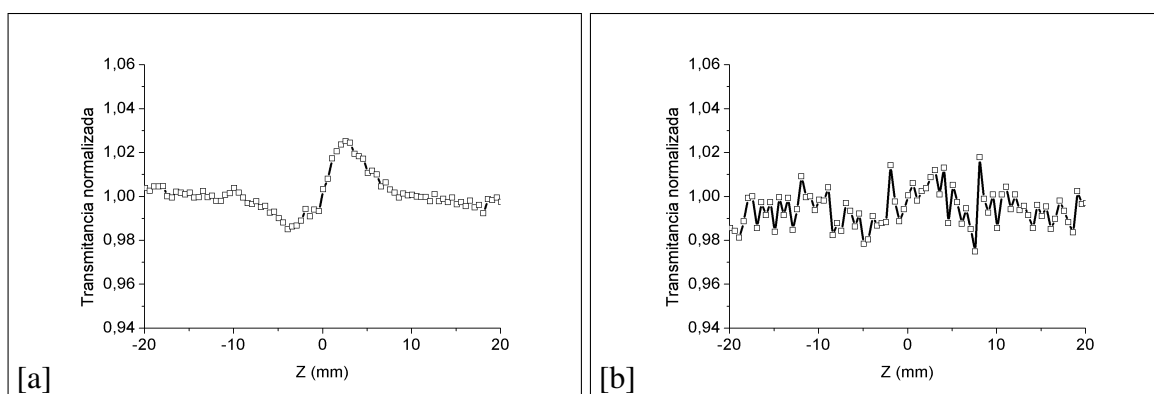


Figura 7.14: Transmitância normalizada realizada com varredura Z eclipse proveniente de efeitos térmicos da acetona, aquisição após 2, 2 *ms* do início da exposição temporal, para a) atenuação unitária e b) $1/70$ de atenuação.

Sob estas condições, fez-se necessário a utilização de um detector do tipo fotomultiplicadora visto que apresenta uma ótima eficiência quântica e melhor relação sinal-ruído em relação ao fotodiodo. Mesmo com intensidades muito menores, este novo detector é capaz de realizar aquisições com igual eficiência, em relação à resposta temporal, e menor ruído eletrônico.

Os feixes sobrepostos poderiam estar acarretando em algum tipo de comportamento que impossibilitasse a verificação dos efeitos na saída do Sagnac. Pelo fato de um dos feixes estar extremamente expandido em relação ao gerador do sinal, acreditava-se que, para pequenas não linearidades, deveria ser válida a modelagem para efeitos térmicos. O fato dos efeitos de longa exposição gerarem uma perturbação física no meio e se estenderem aos tempos de presença do feixe faz com o segundo feixe possa sentir este efeito, inviabilizando a análise interferométrica. Para entender melhor o efeito, realizamos medidas de varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac com feixes não sobrepostos, montagem semelhante ao utilizado no laser CW.

Outro aspecto que começamos a utilizar neste momento foi a realização da subtração do sinal linear. A varredura dentro do interferômetro de Sagnac gera, intrinsecamente, um deslocamento de franjas. Este efeito se dá devido ao fato da amostra não apresentar faces perfeitamente planas. Desta forma, o sinal apresentado no início da exposição da amostra à janela de exposição temporal será utilizado como parâmetro para subtração. Este efeito só é

válido para amostras sem nenhum tipo de não linearidade eletrônica para nosso sistema, algumas amostras já apresentadas no capítulo 4. Este tratamento é válido visto que o desvio gerado por este deslocamento, quando analisado sobre o sinal heterodino, é muito pequeno. Este efeito pode ser interpretado como uma adição de fase no sentido horário de propagação do feixe dentro do interferômetro, acarretando em uma diferença de fase na saída da montagem. Desta forma, os campos na saída do interferômetro, mantendo a notação utilizada durante o capítulo 6, são escritos da forma

$$E_{ah}(\rho, z) = \left(\frac{1}{2} + \delta\right) e^{-\alpha L/2} E_{in} \frac{w_0}{w(z)} [M_l + i\Delta\phi_0 M_{nl}], \quad (7.2)$$

$$E_h(\rho, z) = \left(\frac{1}{2} - \delta\right) e^{-\alpha L/2} E_{in} \frac{w_0}{w(z)} e^{-i\xi} M_l, \quad (7.3)$$

onde $e^{-i\xi}$ representa a fase do campo propagando no sentido horário. Esta fase acarretará em uma variação do campo do oscilador local na saída do interferômetro. Utilizando estes campos, a intensidade na saída do interferômetro será dada por

$$I_{out} = I_{in} e^{-\alpha L} \frac{w_0^2}{w^2(z)} \left[4\delta^2 \left(1 + \frac{\xi^2}{16\delta^2} \right) |M_l|^2 + 2\delta \left(2 + 2\delta \frac{\xi^2}{16\delta^2} \right) \Re(i\Delta\phi_0 M_l^* M_{nl}) + \frac{1}{4} |i\Delta\phi_0 M_{nl}|^2 \right], \quad (7.4)$$

onde foram desprezados os termos apresentando produtos de $\delta^2 M_l$, $\delta^2 M_l^2$ e $\delta^2 \xi^2$ pois representam, cada um, quantidades pequenas. Neste resultado é possível verificar que todo o desvio na intensidade, representado com o termo $\xi^2/16\delta^2$, será atenuado por um fator 2δ , muito menor que a flutuação. Para uma variação de intensidade de aproximadamente 10%, i.e., variação de sinal linear/deslocamento de franja, o erro intrínseco no sinal não linear detetado seria de aproximadamente 2%. Estes dois por cento representam, quando comparado a magnitude do sinal, a uma escala dentro do ruído do laser. Portanto, a medida apresentada tem grande confiança. Neste desenvolvimento foi analisado somente a parte refrativa do meio, sendo desprezada a absorptiva.

Todas as medidas que serão apresentadas nesta parte final do trabalho serão apresentadas já com a subtração realizada. O sinal linear base, representando o deslocamento de franjas e ruído do sistema, será sempre obtido 25 μs após a abertura da janela de exposição temporal, tendo desprezados efeitos térmicos neste instante. Alguns resultados serão apresentados juntamente com os dados sem este tratamento afim de exemplificar e justificar a validade do tratamento.

Utilizamos o PEG_{200N} puro como amostra nesta etapa pela praticidade de já existirem amostras preparadas nas cubetas e pela ausência de não linearidade eletrônica para nosso sistema. Medidas de Varredura Z convencional foram realizadas a fim de ter um comparativo direto da amplificação experimental da técnica. Removendo o divisor de feixe da montagem

interferométrica, é possível realizar esta análise mantendo a distância de propagação da amostra até a íris idêntica ao caso interferométrico. Tal medida apresentou uma variação pico-vale de aproximadamente 5,4% para potência média de 90 mW, comprimento de onda de 820 nm e cubeta de comprimento $L = 2$ mm. Para a potência máxima disponível para este comprimento de onda, cerca de 180 mW, a variação pico-vale para os efeitos térmicos foi de aproximadamente 11,2%. Ambos os resultados, juntamente com uma potência de 30 mW, estão apresentados na figura 7.15. Todas as medidas foram obtidas 2,2 ms após o início da exposição da amostra ao feixe, o que caracteriza efeitos térmicos. A título de clareza, tal medida se distingue das apresentadas nas figuras 4.3 e 4.4 por apresentar um pico pré-focal e um vale pós focal, o inverso do que ocorre para a técnica de varredura Z eclipse.

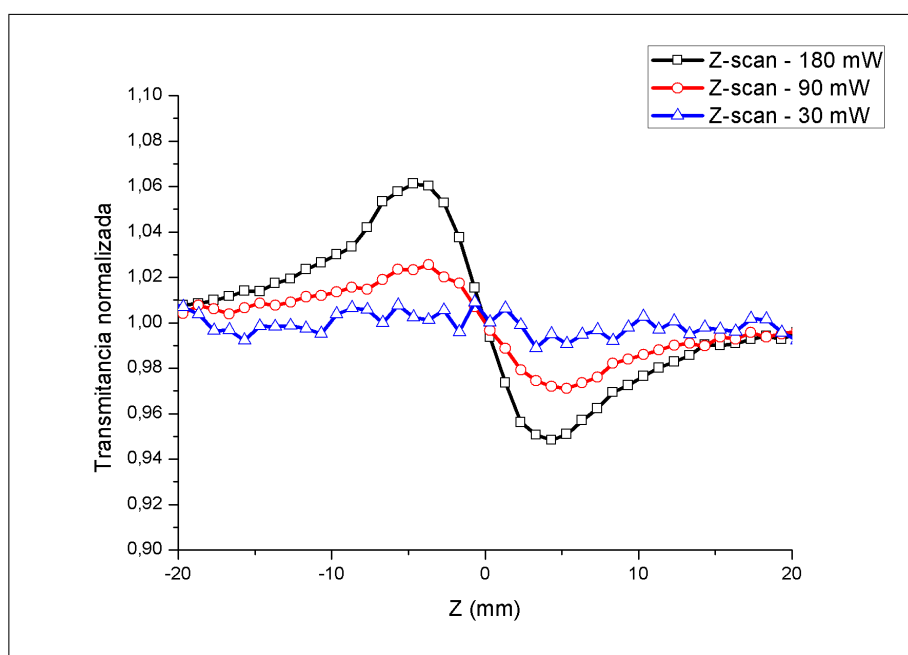


Figura 7.15: Transmittâncias normalizadas para intensidades distintas de PEG_{200N} puro obtidas através de varredura Z convencional. Comprimento da cubeta $L = 2$ mm e aquisição dos dados após 2,2 ms do início da exposição temporal.

Duas medidas realizadas apresentaram resultados satisfatórios e boa simetria para o PEG_{200N} dentro do interferômetro de Sagnac. Ambas estão apresentadas, sem nenhum tipo de subtração de sinal linear, na figura 7.16. Os dois gráficos apresentam o sinal no início da exposição da amostra, cerca de 25 μ s, e o sinal no tempo referente aos efeitos térmicos, 2,2 ms. A medida foi realizada com uma montagem apresentando o desvio δ de, aproximadamente, 3,5%, comprimento de onda de 820 nm e potência média chegando na amostra de 90 mW.

O PEG_{200N} puro apresentou uma variação pico-vale de aproximadamente 25,3%. O previsto teoricamente para o desvio descrito seria uma ampliação de aproximadamente 7,1 vezes, superior aos 4,68 vezes verificado experimentalmente. Isto pode estar agregado à alguma incerteza quanto a absorções não simétricas para ambos os sentidos dos feixes ou mesmo algum erro em alinhamento. A subtração entre as duas curvas apresentadas na figura 7.16a pode ser

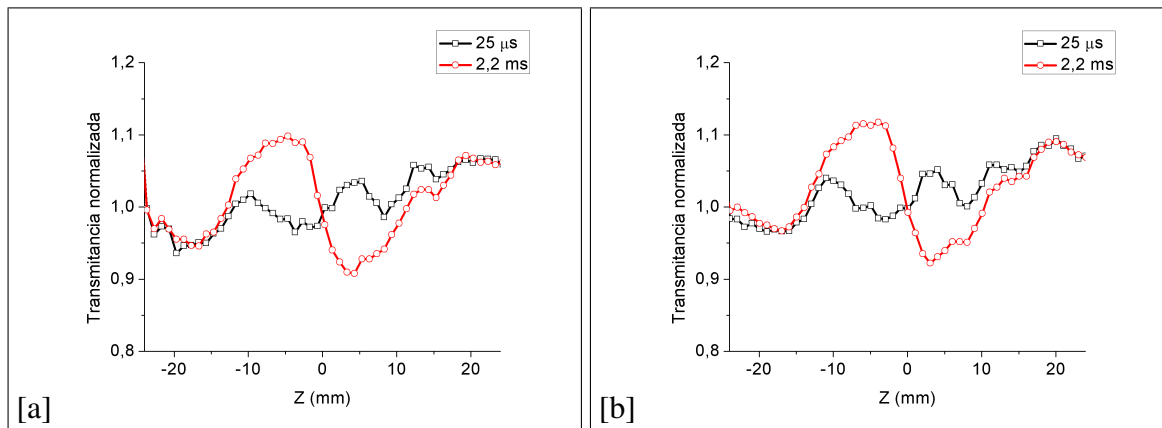


Figura 7.16: Transmitância normalizada realizada com varredura Z dentro do Sagnac apresentando os dados sem nenhum tratamento. Ambos os gráficos representam uma varredura para PEG_{200N} com 90 mW de potência média e transmitância após $25\ \mu\text{s}$ e $2,2\text{ ms}$ do início da exposição temporal, quadrados pretos e círculos vermelhos, respectivamente.

verificado na figura 7.17. Este processo de subtração de sinal, conforme apresentado, auxilia na normalização perante as flutuações do sistema, proveniente do deslocamento de franjas causadas pela imperfeição da superfície, e é válido visto o pequeno deslocamento de franja.

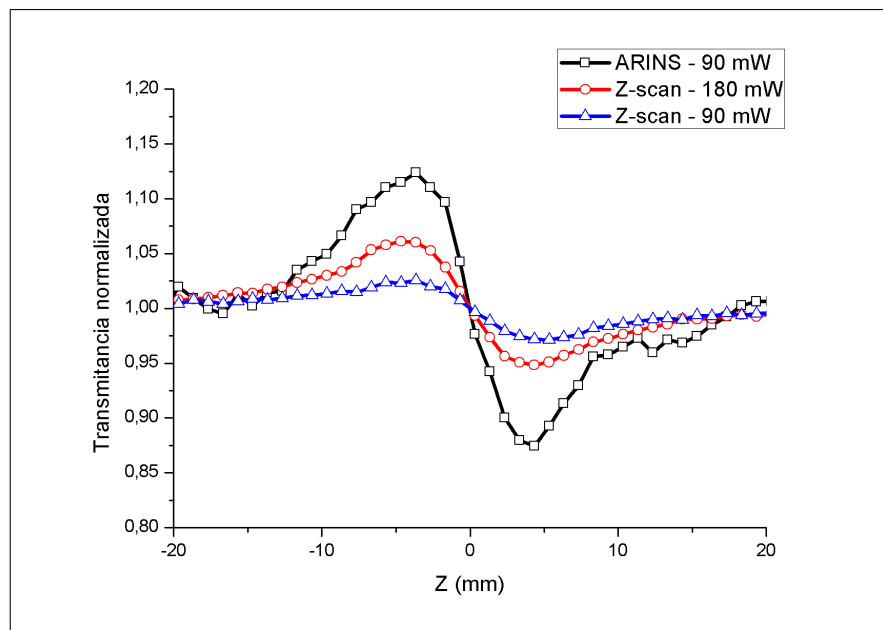


Figura 7.17: Transmitâncias normalizadas provenientes de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrados pretos, e para varredura Z (Z-scan) para duas intensidades médias distintas. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$ e aquisição do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe.

Verificando o sinal apresentado na figura 7.16b, é possível verificar semelhante medida mas com ganho superior. Comparativamente a variação de transmitância normalizada do PEG_{200N} puro na técnica de varredura Z convencional, esta segunda medida apresentou uma variação de 25,69%. Quando associado a medida convencional, aquela resultou em uma

amplificação de cerca de 4,72 vezes, ainda bem menor que a previsão teórica de 7,1 vezes. Este resultado pode ser verificado na figura 7.18.

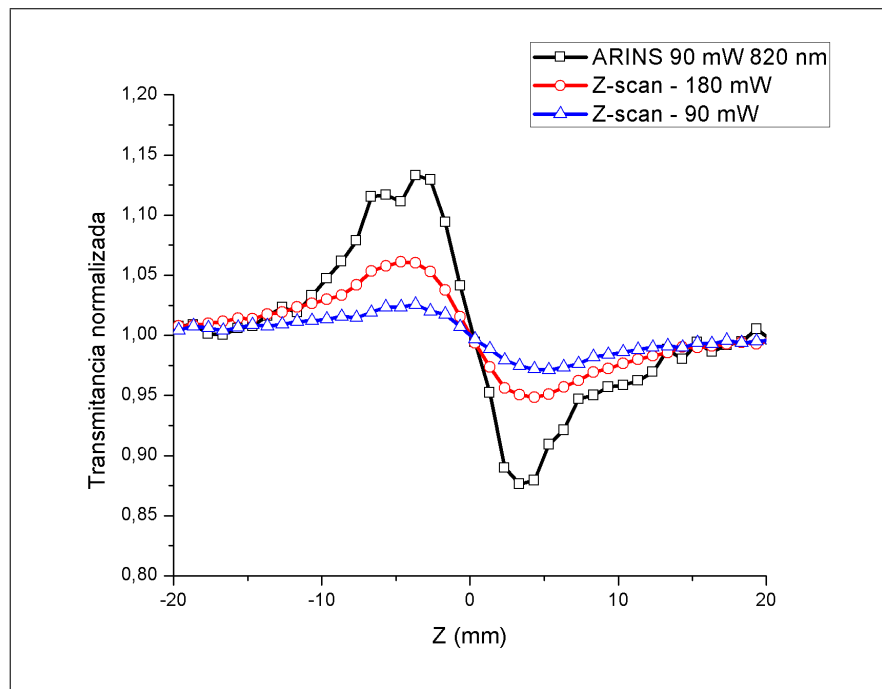


Figura 7.18: Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrados pretos, e para varredura Z (Z-scan) para duas intensidades médias distintas, sendo a azul para a mesma potência média. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2 \text{ mm}$ e aquisição do sinal após $2,2 \text{ ms}$ do início da exposição do feixe.

Sob as mesmas condições, em uma varredura foi possível verificar uma amplificação bem menor. Na figura 7.19 é possível verificar uma amplificação do pico de cerca de 6,78 vezes em relação a técnica convencional, comparado a valor de amplificação teórico de 7,1 vezes. O vale nesta medida não foi simétrico, mas ainda assim apresentou um sinal superior a medida de 90 e 180 mW da técnica convencional. Os parâmetros utilizados foram semelhantes às duas medidas usadas anteriormente.

No modelo teórico apresentado, o desenvolvimento matemático foi realizado com a atribuição de maior amplitude do campo elétrico ao feixe que carrega a não linearidade, E_{ah} . Para um caso inverso, onde a amplitude do campo propagante no sentido horário seja ligeiramente maior, ocorrerá uma inversão do pico vale, mantendo a amplificação, conforme apresentado no capítulo 6 e na figura 6.3. O divisor de feixe, na nossa montagem experimental, consegue alterar esta relação do campo transmitido e refletido somente pela modificação do comprimento de onda. Esta mudança no comprimento de onda também permite que não seja necessária mudanças na montagem experimental e alinhamentos ocasionadas pelo alteração do ângulo de reflexão do feixe. Desta forma, foi realizada uma medida de varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac com o comprimento de onda de 770 nm . Esta escolha acarreta em uma mudança da

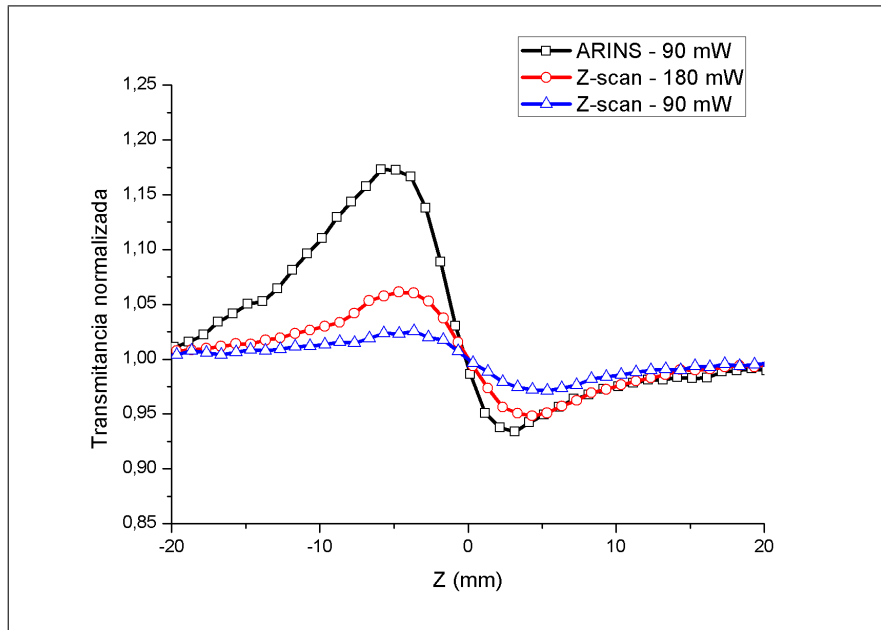


Figura 7.19: Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS), quadrado preto. Triângulo azul representa a medida pela técnica de varredura Z convencional sob as mesmas condições a círculos vermelhos para o dobro da potência. Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$ e aquisições do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe.

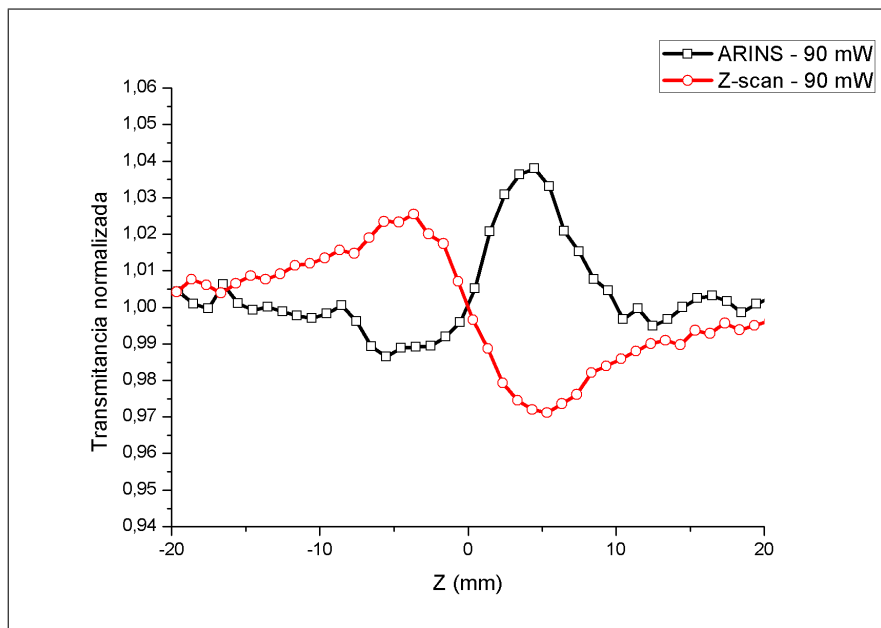


Figura 7.20: Transmitâncias normalizadas proveniente de efeitos térmicos para a varredura Z convencional no interferômetro de Sagnac (ARINS). Amostra de PEG_{200N} puro armazenada em uma cubeta de comprimento $L = 2\text{ mm}$, aquisição do sinal após $2,2\text{ ms}$ do início da exposição do feixe e $\delta = -3\%$.

razão entre feixe transmitido e refletido, fazendo com que o feixe que não gera não linearidade tenha uma maior amplitude. Com o valor do desvio δ igual a -3% para esta condição, foi obtida a variação da transmitância apresentada na figura 7.20. O sinal térmico foi adquirido $2,2\text{ ms}$

após a abertura da janela de exposição temporal e foi realizada a subtração pelo sinal à $25 \mu s$, representando o deslocamento linear do feixe na saída do interferômetro.

O resultado experimental desta medida não foi satisfatório quanto a melhoria da relação sinal ruído, amplificação da variação de transmitância, provavelmente por falhas no alinhamento. Foi verificado nesta medida a validação qualitativa do modelo teórico para inversão da transmissão e reflexão do campo no divisor de feixe.

Capítulo 8

Considerações finais

Este trabalho apresentou alguns estudos de efeitos eletrônicos e térmicos de amostras líquidas e sólidas analisadas através da técnica de varredura Z em suas variantes. Como objetivo inicial, apresentamos uma breve introdução a alguns conceitos básicos de ótica não linear e à teoria de caracterização ótica não linear, montagem e resultados experimentais de uma montagem que fornece uma amplificação na relação sinal-ruído na técnica de varredura Z.

Uma breve discussão de diversos tópicos dentro da ótica não linear foram apresentados. A técnica de varredura Z foi revisada e explicitada suas principais vantagens, limitações e os métodos de análises relacionados. É interessante ressaltar que esta técnica é de simples montagem e capaz de determinar quantitativamente propriedades da amostra, como o índice de refração não linear, índice de absorção não linear e origens das susceptibilidade.

Foram realizados estudos de caracterização ótica em uma amostra de nanopartículas de carbono diluídas em PEG_{200N} . Os efeitos térmicos e eletrônicos foram discutidos, limitando-se às restrições experimentais disponíveis ao nosso sistema. Foi possível também verificar o ganho em aquecimento produzido pelas nanopartículas e sugerida uma ação imediata para diminuir este aquecimento, possibilitando uma melhor análise dos termos eletrônicos. Verificou-se a falta de um modelo que descrevesse de forma eficiente os efeitos térmicos em varredura Z do tipo eclipse, fato único que impossibilitou a análise quantitativa desta amostra. É necessário uma análise crítica quanto ao desenvolvimento de um modelo para efeitos térmicos em uma montagem do tipo eclipse pois, geralmente, estes efeitos são intensos. Já existem modelos para varredura Z convencional proveniente de efeitos eletrônicos e efeitos térmicos e, para o tipo eclipse, somente proveniente de efeitos eletrônicos.

A espectroscopia ótica não linear em anel antirressonante foi apresentada abrangendo duas análises com fontes distintas. Na primeira foram apresentados somente resultados qualitativos sem a comprovação da montagem experimental. Na segunda parte foram utilizadas diversas amostras com potencialidades distintas que poderiam apresentar um bom resultado para

uma varredura Z dentro do interferômetro de Sagnac. Diversas amostras não apresentaram o comportamento esperado, mas todas foram discutidas e evidenciados os possíveis erros. Foi utilizado uma amostra de PEG_{200N} puro para evidenciar a amplificação do sinal na técnica de varredura Z. Discussões sobre os erros em tal medida e comparação com a teoria também foram apresentados.

Durante todo o desenvolvimento do trabalho ficou visível a dificuldade de trabalhar no sistema proposto. Realizar a varredura de uma amostra não ideal, com faces não necessariamente paralelas, acarreta em deslocamentos de franjas, ruídos no sistemas além de ser necessário uma proteção ao redor do interferômetro para minimizar os efeitos de turbulência do ar. Nesse trabalho foi desenvolvido um procedimento para o tratamento dos dados experimentais que levasse em conta a variação do sinal frente ao deslocamento de franjas durante a translação da amostra. Como o sinal de transmitância é normalizado, a reprodutibilidade das variações resultantes dos deslocamentos podem ser subtraídas no limite de baixas intensidades. Deste modo os sinais não lineares puderam ser separados do comportamento linear de pequenas oscilações. Um método que poderia auxiliar muito nesta análise seria utilizar uma câmera como meio de detecção. Desta forma é possível controlar o ganho através do próprio mecanismo interno da câmera, evitando ruídos tal como o ocorrido com o fotodiodo. A análise poderia ser realizada após a varredura, selecionando computacionalmente a região mais promissora.

Um perspectiva de curto prazo para este trabalho é a otimização dos parâmetros experimentais desta amplificação e a sua aplicação na obtenção de sinais proveniente de efeitos eletrônicos. Provavelmente isto será facilitado com o auxílio da câmera na aquisição dos dados. Na abrangência deste trabalho, a análise do índice de refração não linear se apresentou em quase todas as oportunidades inviável devido ao deslocamento de franjas e espalhamentos apresentado na translação da amostra dentro do interferômetro de Sagnac. Somente após o desenvolvimento dos procedimentos de tratamento do sinal, pudemos registrar inequivocamente a amplificação na técnica de espectroscopia ótica não linear interferométrica em anel antirressonante.

Apêndice A

Feixe gaussiano

Luz pode ser espacialmente confinada e transportada no espaço livre através de feixes. Feixes possuindo frente de ondas com o vetor normal com ângulos pequenos em relação à direção z de propagação são chamados ondas paraxiais. Elas satisfazem a equação paraxial de Helmholtz [4]. Uma importante solução para estas equações é o feixe gaussiano, o qual será abordado neste apêndice.

O feixe gaussiano possui, em todo plano transversal a propagação, uma distribuição de intensidade simetricamente centrada no eixo de propagação em forma de uma função de Gauss. Recebe este nome devido a descoberta deste tipo de distribuição pelo matemático Carl Friedrich Gauss, no século XIX. Próxima da região central do feixe, a frente de onda é aproximadamente plana, sendo gradualmente curvada para maiores distâncias e sendo aproximadamente esférica para distâncias maiores que a cintura. Sob condições ideais, o feixe emitido por um laser apresenta distribuição gaussiana de intensidade.

Considerando um feixe de seção transversal circular, a amplitude complexa pode ser descrita como

$$U(\mathbf{r}) = A(\mathbf{r})e^{-ikz}, \quad (\text{A.1})$$

onde \mathbf{r} é uma distância qualquer, $A(\mathbf{r})$ é um envelope lentamente variável, aproximadamente constante para distâncias proporcionais com comprimento de onda λ (conforma a Figura A.1), z é o eixo de propagação de feixe, i é a unidade imaginária e k é o vetor de onda que pode ser relacionado ao comprimento de onda por

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}. \quad (\text{A.2})$$

Para a amplitude complexa satisfazer a equação de Helmholtz dada por

$$\nabla^2 U + k^2 U = 0, \quad (\text{A.3})$$

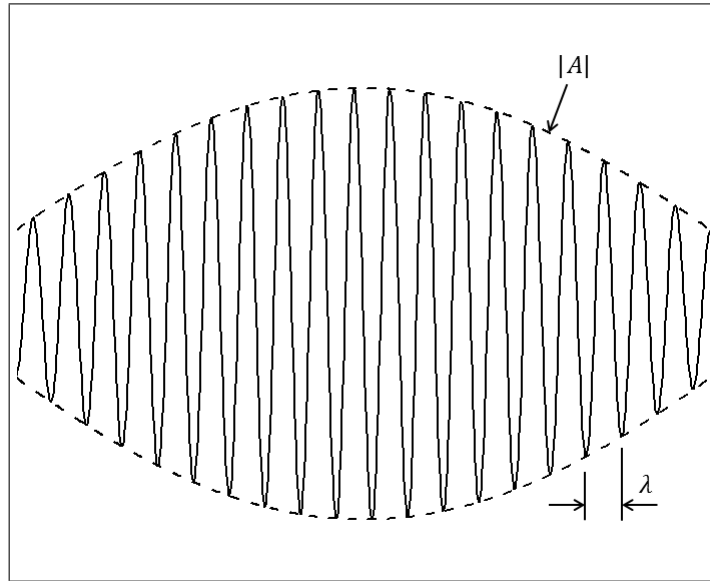


Figura A.1: Envelope lentamente variável quando comparado com o comprimento de onda λ .

é necessário que o envelope A satisfaça esta mesma equação. Desta forma

$$\nabla_T^2 A - 2ik \frac{\partial A}{\partial z} = 0, \quad (\text{A.4})$$

onde $\nabla_T^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$ é a componente transversa do operador Laplaciano. Uma simples solução é dada por uma onda do tipo parabolóide [4]

$$A(\mathbf{r}) = \frac{A_1}{z} \exp\left(-\frac{ik\rho^2}{2z}\right), \quad (\text{A.5})$$

onde $\rho^2 = x^2 + y^2$ é a distância radial até o centro do feixe e A_1 é uma constante. A onda paraboloidal é uma aproximação da onda esférica nos casos em que as coordenadas x e y são muito menores que z .

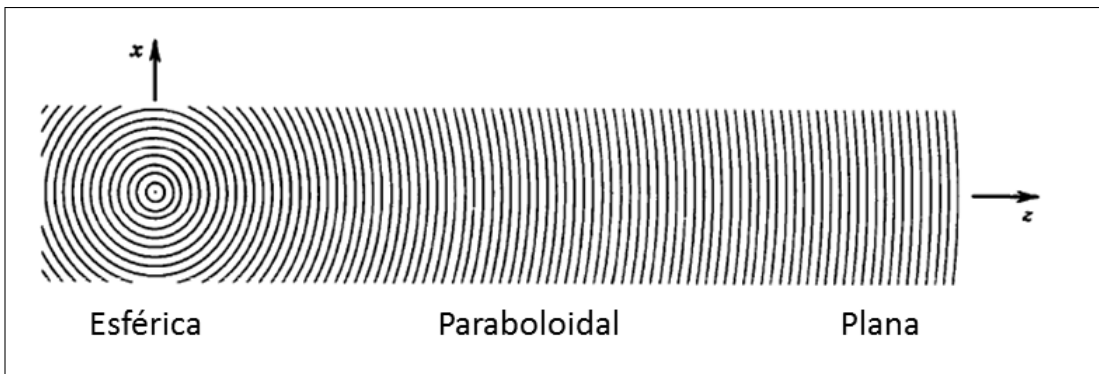


Figura A.2: Onda esférica pode ser aproximada para pontos próximos do eixo z e distantes da origem por uma onda paraboloidal. Para pontos muito distantes, a onda esférica pode ser aproximada por onda plana [4].

Outra solução é dada substituindo z por uma função $q(z) = z - \zeta$ em (A.5), onde ζ é

uma constante. Portanto:

$$A(\mathbf{r}) = \frac{A_1}{q(z)} \exp\left(-\frac{ik\rho^2}{2q(z)}\right), \quad (\text{A.6})$$

também é solução.

Esta última solução representa uma onda do tipo parabolóide centrada em $z = \zeta$. Para casos de ζ complexo, teremos também solução da equação paraxial, porém com propriedades bastantes distintas. Para o caso onde ζ é puramente imaginária, a equação (A.6) recorre a um feixe gaussiano com envelope complexo e a função $q(z)$ é definida como

$$q(z) = z + iz_0, \quad (\text{A.7})$$

onde z_0 é um numero real conhecido como comprimento de Rayleigh e depende somente do raio mínimo do feixe na ponto focal, conforme a figura A.3, dada por

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}. \quad (\text{A.8})$$

A fim de separar a parte real e a imaginária da amplitude e fase complexas, iremos reescrever o inversos da função $q(z)$ como

$$\begin{aligned} \frac{1}{q(z)} &= \frac{1}{z + iz_0}, \\ \frac{1}{q(z)} &= \frac{z}{z^2 + z_0^2} - i \frac{z_0}{z^2 + z_0^2}, \\ \frac{1}{q(z)} &= \frac{1}{R(z)} - i \frac{\lambda}{\pi w^2(z)}, \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

onde R é o raio de curvatura da frente de onda, w é o raio do feixe e ambos valores são reais. Os termos w e R dependem de z e z_0 . Tais relações são:

$$\begin{aligned} w(z) &= w_0 \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]^{1/2}, \\ R(z) &= z \left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right], \\ w_0 &= \left(\frac{\lambda z_0}{\pi}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

O raio do feixe, $w(z)$ é definido na posição onde a amplitude tem valor de I_{max}/e^2 (figura A.4).

Por fim, utilizando as equações (A.9) e (A.6) em (A.1), se obtêm a expressão para a

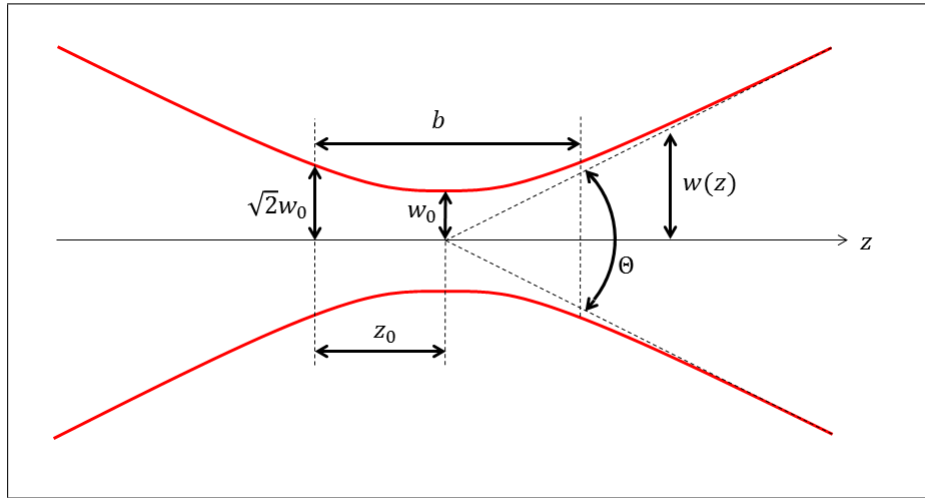


Figura A.3: Raio do feixe gaussiano em função da propagação z com parâmetros representados. O termo b , dobro do comprimento de Rayleigh, é conhecido como parâmetro confocal.

amplitude complexa do feixe gaussiano:

$$U(\mathbf{r}) = A_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - ikz - ik \frac{\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z) \right], \quad (\text{A.11})$$

onde a nova constante $A_0 = A_1/iz_0$ foi definida por conveniência e

$$\zeta(z) = \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right). \quad (\text{A.12})$$

é a fase de Gouy [46].

Em termos do campo elétrico propagando na direção z positivo e com polarização ao longo do eixo x , podemos reescrever a equação (A.11) como

$$\mathbf{E}(\rho, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{\rho^2}{w^2(z)} - ikz - ik \frac{\rho^2}{2R(z)} + i\zeta(z) \right] \hat{\mathbf{x}}. \quad (\text{A.13})$$

A intensidade do feixe eletromagnético é dado pelo módulo ao quadrado do campo. Portanto

$$\begin{aligned} I(\rho, z) &= |\mathbf{E}(\rho, z)|^2, \\ I(\rho, z) &= I_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right], \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

onde $I_0 = |E_0|^2$.

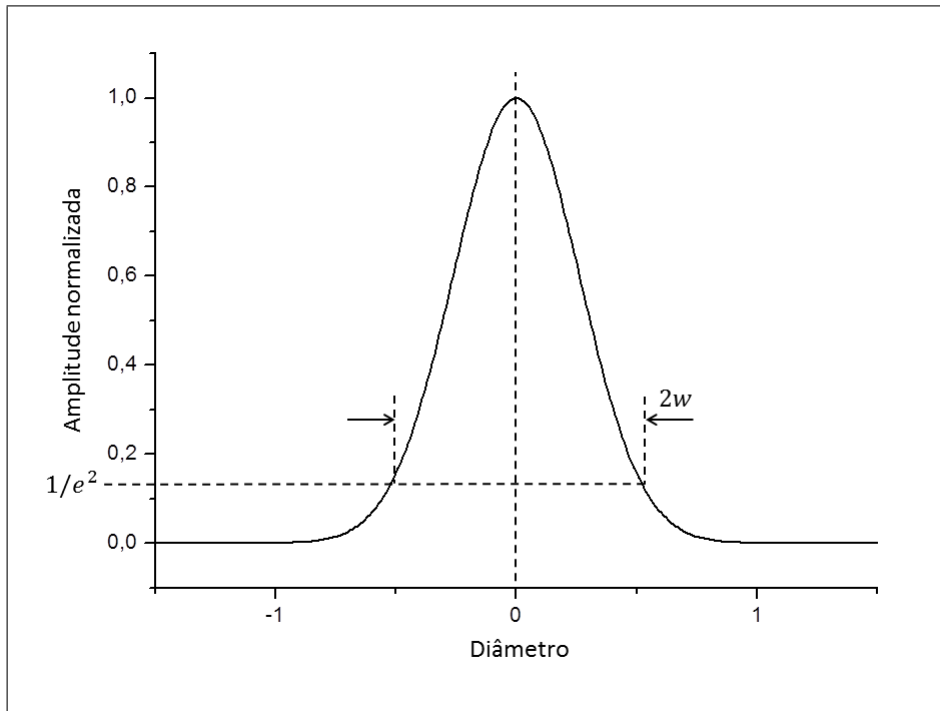


Figura A.4: Amplitude gaussiana apresentando o diâmetro do feixe sendo o dobro da cintura a $1/e^2$ da amplitude.

No eixo do feixe, $\rho = 0$, a intensidade é dada por

$$I(\rho = 0, z) = I_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2, \quad (\text{A.15})$$

$$I(\rho = 0, z) = \frac{I_0}{1 + (z/z_0)^2}.$$

A potência total P_{tot} transportada pelo feixe é a integral de toda a intensidade sobre o plano transversal em uma posição z . Sendo assim

$$P_{tot} = \int_0^{\text{inf}} I(\rho, z) 2\pi\rho d\rho, \quad (\text{A.16})$$

$$P_{tot} = \frac{1}{2} I_0 \pi w_0^2.$$

A potência total independe da posição z . Reescrevendo a intensidade do feixe, equação (A.14), em termos da potência, teremos

$$I(\rho, z) = \frac{2P_{tot}}{\pi w^2(z)} \exp \left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)} \right]. \quad (\text{A.17})$$

Para um raio específico ρ_0 , a potência contida nesta área é dada por

$$\frac{1}{P} \int_0^{\rho_0} I(\rho, z) 2\pi\rho d\rho = 1 - \exp\left[-\frac{2\rho^2}{w^2(z)}\right]. \quad (\text{A.18})$$

Para o caso de $\rho_0 = w(z)$, a potência é aproximadamente 86%. Quando o raio aumenta para $1,5w(z)$, a potência contida cresce para cerca de 99%.

Feixes, tais como raios óticos, possuem trajetórias e ângulos de propagação que podem ser definidos por uma série de equações. O eixo central do feixe, direção z de propagação perpendicular ao plano $x - y$, pode ter sua propagação tratada através de uma matriz de transferência de raios, também conhecida como matriz ABCD.

As coordenadas na entrada e na saída de um sistema ótico qualquer são definidas pela sua posição no eixo y , perpendicular ao eixo de propagação, e θ , sendo este o ângulo de incidência ou transmissão do feixe. Conhecendo as coordenadas y_1 e θ_1 em uma posição z_1 , é possível definir a saída do sistema ótico na posição z_2 , cuja apresentará coordenadas y_2 e θ_2 representadas por

$$y_2 = Ay_1 + B\theta_1, \quad (\text{A.19})$$

$$\theta_2 = Cy_1 + D\theta_1, \quad (\text{A.20})$$

sendo os coeficientes A , B , C e D números reais. Estas equações são obtidas através da aproximação paraxial, onde os ângulos são suficientemente pequenos, sendo válida a relação $\sin \theta \approx \theta$. Utilizando matrizes, podemos reescrever as equações (A.19) e (A.20) como

$$\begin{vmatrix} y_2 \\ \theta_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & B \\ C & D \end{vmatrix} \begin{vmatrix} y_1 \\ \theta_1 \end{vmatrix}. \quad (\text{A.21})$$

Assim, os elementos A , B , C e D da matriz são caracterizados pelo sistema ótico permitindo a determinação das coordenadas (y_2, θ_2) para qualquer y_1 e θ_1 [4].

Durante todo o desenvolvimento aqui apresentado, utilizamos somente uma solução para a equação paraxial Helmholtz. Existem outros tipos de feixe com distribuições de intensidades não gaussianas que também são soluções desta equação.

Partindo da distribuição apresentada na equação (A.6) e realizando uma série de condições [4] que não serão apresentadas neste trabalho, é possível encontrar uma solução para a amplitude complexa do tipo

$$U_{l,m}(x, y, z) = A_{l,m} \left[\frac{w_0}{w(z)} \right] G_l \left[\frac{\sqrt{2}x}{w(z)} \right] G_m \left[\frac{\sqrt{2}y}{w(z)} \right] \times \exp \left[-ikz - ik \frac{x^2 + y^2}{2R(z)} + j(l + m + 1)\zeta(z) \right], \quad (\text{A.22})$$

onde l e m são índices positivos inteiros começando em zero, $A_{l,m}$ é uma constante, G_l é conhecida como função de Hermite-Gauss de ordem l dada por

$$G_l(\rho) = H_l(\rho) \exp\left[-\frac{\rho^2}{2}\right], \quad (\text{A.23})$$

onde $H_l(\rho)$ é conhecido como polinômio de Hermite.

Estes polinômios são tabelados. Para o caso de l e m iguais a 0, o polinômio de Hermite possui o valor $H_0(\rho) = 1$ o que recorre na expressão da distribuição de intensidade do feixe gaussiano.

A distribuição de intensidade, a partir da equação (A.22), é dado por

$$I_{l,m}(x, y, z) = |A_{l,m}| \left[\frac{w_0}{w(z)}\right]^2 G_l^2\left[\frac{\sqrt{2}x}{w(z)}\right] G_m^2\left[\frac{\sqrt{2}y}{w(z)}\right]. \quad (\text{A.24})$$

Para termos maiores do polinômio de Hermite, teremos as ordens maiores nas mais diversas distribuições de intensidade, apresentada na figura A.5.

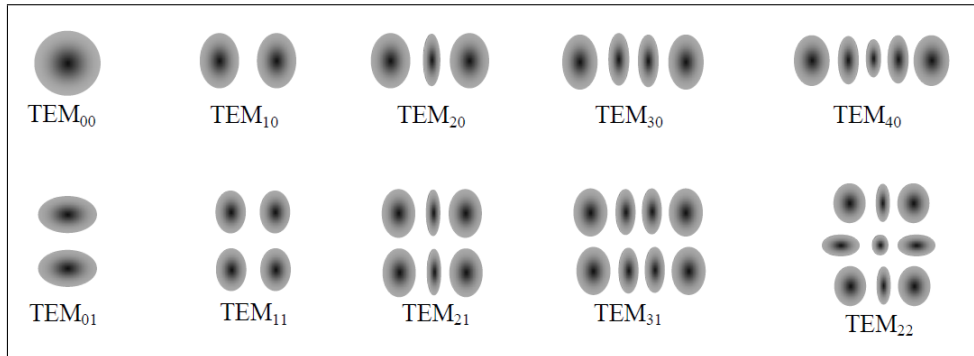


Figura A.5: Diversas ordens das distribuições de intensidade para o feixe Hermite-Gauss [47].

Estes modos são conhecidos como os modos transversais eletromagnéticos, ou simplesmente TEM_{lm} (do inglês *Transverse electro-magnetic*). O modo fundamental, o feixe gaussiano, é designado por TEM_{00} .

Referências Bibliográficas

- [1] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760-769, 1990.
- [2] LEE, H. W. H.; HUGHES Jr, R. S. Antiresonant ring interferometric nonlinear spectroscopy for nonlinear-optical measurements. *Opt Lett*, v. 19, n. 21, p. 1708-1710, 1994.
- [3] VASA, P. et al. Antiresonant ring interferometry as a sensitive technique for measuring nonlinear optical properties of thin films. *Optics Communications*, v. 233, p. 297-304, 2004.
- [4] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. *Fundamentals of Photonics*. Wiley-Interscience, 2007.
- [5] PEREIRA, M. K. *Espectroscopia resolvida no tempo em anel anti-ressonante*. 53 folhas. Exame de Qualificação ao Doutorado. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul. 2012.
- [6] PEREIRA, M. K. Comunicação privada. Tese de Doutorado a ser publicado. Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul.
- [7] BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. Academic Press, 2003, 2nd ed.
- [8] MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, v. 187, n. 4736, p. 493-494, 1960.
- [9] FRANCKEN, P. A. et al. Generation of Optical Harmonics. *Phys Rev Lett*, v. 7, n. 4, p. 118-119, 1961.
- [10] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. Wiley, New York, 1999.
- [11] MATVEEV, A. N. *Optics*. Tradução de Ram Wadhwa. Mir Publishers Moscow, 1988.
- [12] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990.
- [13] MENZEL, R. *Photonics: Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- [14] FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*. Dover, New York, 1989, 2nd ed.

- [15] PUELL, H. B.; VIDAL, C. R. Optimum Conditions for Nonresonant Third Harmonic Generation. *IEEE J. Q. E.*, v. QE-14, n. 5, p. 364-373, 1978.
- [16] SHELDON S. J.; KNIGHT L. V.; THORNE, J. M. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Appl Opt*, v. 21, n. 1, p. 1662-1669, May 1982.
- [17] CHANG, Z. H. et al. Generation of coherent soft X rays at 2.7 nm using high harmonics. *Phys Rev Lett*, v. 79, n. 16, p. 2967-2970, 1997.
- [18] WEI, J. *Nonlinear Super-Resolution Nano-Optics and Applications*. Science Press, Beijing and Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [19] DEMTRODER, W. *Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, 2nd ed.
- [20] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; VAN STRYLAND, E. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Opt Lett*, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989.
- [21] VAN STRYLAND, E. W.; SHEIK-BAHAE, M. Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities. In: KUZYK, M. G.; DIRK, C. W. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*. Marcel Dekker, Inc., 1998. p 655-692.
- [22] XIA, T. et al. Eclipsing Z-scan measurement of $\lambda/10^4$ wave-front distortion. *Opt Lett*, v. 19, n. 5, p. 317-319, 1994.
- [23] 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 . *Appl. Phys. B*, v. 69, p. 133-136, 1999.
- [24] FALCONIERI, M. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 1, p. 662-667, 1999.
- [25] GOMES, S. L. et al. Thermally managed eclipse Z-scan. *Optics Express*, v. 15, n. 4, p. 1712-1717, 2007.
- [26] GARDECKI, J. A. et al. A unified treatment of ultrafast optical heterodyne detected and Z-scan spectroscopies. *Journal of Chemical Physics*, v. 114, n. 8, p. 3586-3597, 2001.
- [27] FECKO, C. J.; EAVES, J. D.; TOKMAKOFF, A. Isotropic and anisotropic Raman scattering from molecular liquids measured by spatially masked optical Kerr effect spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, v. 117, n. 3, p. 1139-1154, 2002.
- [28] TIAN, J.; ZANG, W.; ZHANG, G. Two modified Z-scan methods for determination of nonlinear-optical index with enhanced sensitivity. *Optics Communications*, v. 107, p. 415-419, 1994.

- [29] GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of Integrals, Series and Products*. New York: Academic, p. 933, 1996, 5th ed.
- [30] PALANGE, E. ; FRAGNITO, H. L. Medida de n_2 com a técnica de Z-Scan. In: IV Escola de Verão Jorge André Swieca, 1994, v. 3, p. 48-69.
- [31] BOYD, R. W.; FISCHER, G. L. Nonlinear Optical Materials. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Science Ltd, 2001.
- [32] CASTRO, H P. S. et al. Synthesis and Characterisation of Fluorescent Carbon Nanodots Produced in Ionic Liquids by Laser Ablation. *Chem. Eur. J.*, v. 22, p. 138-143, 2016.
- [33] GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optics Express*, v. 13, n. 20, p. 7976-7981, 2005.
- [34] FEYNMAM, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *Lições de física de Feynman: edição definitiva*. Tradução de Adriana Válio Roque da Silva e Kaline Rabelo Coutinho. Bookman, São Paulo, 2008.
- [35] ABBOTT, B. P. et al. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger. *Phys Rev Lett*, v. 116, 061102, p. 1-16, 2016.
- [36] HECHT, E. *Óptica*. Tradução de José Manuel N. V. Rebordão. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2002, 2nd ed.
- [37] SAGNAC, G. Georges Sagnac's Rotating Interferometer. *C. R. Acad. Sci (Paris)*, v. 157, p. 708-710, 1913.
- [38] MACEK, W. M.; DAVIS JR, D. T. M. Rotation rate sensing with travelingwave ring lasers. *Appl. Phys. Lett.*, v. 2, n. 3, p. 67-68, 1963.
- [39] EZEKIEL, S.; BALSAMO, S. R. Passive ring resonator laser gyroscope. *Appl. Phys. Lett.*, v. 30, n. 9, p. 478-480, 1977.
- [40] VALI, V.; SHORTHILL, R. W. Fiber ring interferometer. *Appl. Opt.*, v. 15, n. 5, p. 1099-1100, 1976.
- [41] REITZ, J. R.; MILFORD, F. J.; CHRISTY, R. W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Tradução de René Balduino Sander. Elsevier, Rio de Janeiro, 1982.
- [42] TREBINO, R.; HAYDEN, C. C. Antiresonant-ring transient spectroscopy. *Opt Lett*, v. 107, p. 493-495, 1991.
- [43] Edmund Optics - TECHSPEC High Contrast Plastic Linea Polarizers. Disponível em <<http://www.edmundoptics.com/images/catalog/1006608.gif>> Acesso em 29 de maio de 2014.

- [44] BING GU et al. Ultrafast optical nonlinearities and figures of merit in acceptor-substituted 3,4,5-trimethoxy chalcone derivatives: Structure-property relationships. *J. Appl. Phys.*, v. 103, 103511, 2008.
- [45] COURIS, S. et al. An experimental investigation of the nonlinear refractive index (n_2) of carbon disulfide and toluene by spectral shearing interferometry and z-scan techniques. *Chemical Physics Letters*, v. 396, p. 318-324, 2002.
- [46] SVELTO, O. *Principles of Lasers*. Tradução de David C. Hanna. Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010, 5th ed.
- [47] ZILIO, S. C. *Óptica Moderna: Fundamentos e aplicações*. IFSC-USP, 2005.