



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

MARIANA JOYCE BEZERRA DA SILVA CRISPIM

IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores

Cabo de Santo Agostinho - PE

2022

MARIANA JOYCE BEZERRA DA SILVA CRISPIM

IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Optoeletrônica

Linha de pesquisa: Espectroscopia coerente e óptica não linear.

Orientadora: Prof. Dr^a. Martine Patrícia Arlette
Chevrollier

Coorientador: Prof. Dr. Albert Stevens Reyna
Ocas

Cabo de Santo Agostinho - PE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M333i Crispim, Mariana Joyce Bezerra da Silva
IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores / Mariana Joyce Bezerra da Silva Crispim. - 2022.
112 f. : il.
- Orientador: Martine Patricia Arlette Chevrollier.
Coorientador: Albert Stevens Reyna Ocas.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2022.
1. Espalhamento de luz. 2. Índice de refração não linear. 3. IC-scan. 4. Função de correlação de intensidade. I. Chevrollier, Martine Patricia Arlette, orient. II. Ocas, Albert Stevens Reyna, coorient. III. Título

MARIANA JOYCE BEZERRA DA SILVA CRISPIM

IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores.

Dissertação apresentada à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

APROVADA EM: 23/02/2022

Banca examinadora

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas – UFRPE
Coorientador

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca - UFAL
Membro Externo

Prof. Dr. Sergio Vladimir Barreiro DeGiorgi - UFPE
Membro Interno

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a Deus, fonte de infinita bondade. Que além de ter me proporcionado essa experiência incrível, esteve comigo em todas as etapas, me auxiliando em cada desafio e me ajudando a vencer meus medos.

Aos meus pais, Lourivaldo e Jacione, por cada ensinamento e sacrifício. Por não apenas serem motivadores, mas contribuírem diretamente em todas as etapas da minha vida.

Ao meu esposo, Filipe Crispim, por todo apoio, carinho, compreensão e imensa paciência durante todo o processo. Por me proporcionar paz e alegria nos dias mais caóticos.

A minha irmã, Juliana Cíntia, por ser meu exemplo de fé e perseverança. Obrigada por acreditar em mim mais do que eu mesma.

A minha orientadora, professora Martine Chevrollier, pelos ensinamentos, paciência e confiança depositada em mim.

Ao meu coorientador, professor Albert, por tanta dedicação, paciência e maestria ao compartilhar conhecimento. Obrigada por me apresentar o universo da óptica não linear e pelas repetidas vezes que respondeu minhas perguntas.

A todos os professores do PPENGFIS, que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado. Em especial, aos professores Rafael Alves e Weliton Soares, que também foram essenciais para o desenvolvimento do meu trabalho.

Aos amigos que ganhei no mestrado. Em especial a minha parceira de laboratório, Cícera Pereira, pela amizade e imensa paciência comigo. Também ao Markus Porangaba e Monaira Costa, por todo apoio durante o processo e por conseguirem tornar meu mestrado mais leve.

Por fim, agradeço a FACEPE pelo apoio financeiro.

Quem ouve a repreensão construtiva terá lugar permanente entre os sábios. Quem recusa a disciplina faz pouco caso de si mesmo, mas quem ouve a repreensão obtém entendimento.

- Provérbios de Salomão

RESUMO

O espalhamento de luz é um dos fenômenos ópticos mais comuns observados devido à interação da luz com partículas suspensas em uma solução, sua relevância é evidenciada pelas várias técnicas não invasivas desenvolvidas para medir o tamanho das partículas e a estabilidade coloidal. No entanto, como o espalhamento também é causado por imperfeições do sistema, sua contribuição pode ser criticamente prejudicial para a precisão e sensibilidade de muitas técnicas ópticas. Na espectroscopia óptica não linear (NL), a medição da variação do índice de refração em função da intensidade é essencial para caracterizar a resposta NL dos materiais, permitindo identificar suas aplicações em dispositivos ópticos e fotônicos. Neste trabalho, apresentamos o desenvolvimento de uma nova técnica para medir o índice de refração NL (n_2), principalmente em meios espalhadores, com base na análise da função de correlação da intensidade ($g^{(2)}$), em diferentes posições da amostra, ao longo da direção de propagação, ao redor da cintura de um feixe. A nova técnica, que chamamos de IC-scan (do inglês, *Intensity Correlation-scan*), usa o espalhamento de luz para gerar padrões de speckles que são sensíveis às mudanças da frente de onda induzidas pelos efeitos de autofocalização e/ou autodesfocalização. Esta nova metodologia permite medir os efeitos de modulação de fase sem ser afetada pelo espalhamento linear quando são analisadas funções de correlação cruzada de intensidade entre regimes linear e NL. Como prova de princípios, foram realizadas medidas em coloides NLs, com concentrações altas, contendo nanoesferas de sílica e nanobastões de ouro que se comportam como espalhadores de luz, usando um laser de Titânio-Safira (788nm, 100fs, 76MHz). Os resultados mostram que a técnica IC-scan para medir n_2 é muito mais robusta em meios espalhadores do que as técnicas de varredura Z (Z-scan) e $D4\sigma$, que são bem estabelecidas e amplamente utilizadas, porém fortemente influenciadas em meios que possuem alto grau de espalhamento. Os valores de n_2 obtidos, evidenciam o potencial da nova técnica, ao mesmo tempo que mostram que os resultados obtidos através de Z-scan e $D4\sigma$ são subestimados (ou sobre-estimados) devido aos efeitos de espalhamento de luz.

Palavras-chave: espalhamento de luz; índice de refração não linear; IC-scan; função de correlação de intensidade.

ABSTRACT

Light scattering is one of the most common optical phenomena observed due to the interaction of light with particles suspended in a solution. The relevance of scattering is evidenced by the various non-invasive techniques developed to measure particle size and colloidal stability. However, because scattering is also caused by system imperfections, its contribution can be critically detrimental to the precision and sensitivity of many optical techniques. In nonlinear (NL) optical spectroscopy, the measurement of the refractive index change as a function of intensity is essential to characterize the NL response of materials, allowing to identify their applications in optical and photonic devices. In this work, we present the development of a new NL technique to measure the NL refractive index (n_2) mainly in scattering media, based on the analysis of the intensity correlation function ($g^{(2)}$), at different sample positions, along the propagation direction, around the beam waist. The new technique, which we name IC-scan (Intensity Correlation Scan), uses light scattering to generate speckle patterns that are sensitive to wavefront changes induced by the self-focusing and/or self-defocusing effects. This new methodology allows the measurement of phase modulation effects without being affected by linear scattering when intensity cross-correlation functions between linear and NL regimes are analyzed. As a proof-of-principle, measurements were performed on NL colloids, with high concentrations, containing silica nanospheres and gold nanorods as light scatterers, using a Titanium-Sapphire laser (788nm, 100fs, 76MHz). The results showed that the IC-scan technique to measure n_2 is more robust in scattering media than the Z-scan and D4 σ scan techniques, which are well established and widely used, but strongly influenced in media that have high degree of scattering. The values of n_2 obtained show the potential of the new technique, at the same time they show that the results obtained through Z-scan and D4 σ are underestimated (or overestimated) due to light scattering effects.

Keywords: light scattering; non-linear refractive index; IC-scan; intensity correlation function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Efeitos ópticos não lineares associados com a susceptibilidade óptica de terceira ordem. (a) Geração de Terceiro Harmônico e (b) Absorção de dois fótons.	31
Figura 2 – Reorientação molecular anisotrópica por um campo elétrico forte	34
Figura 3 – Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de (a) autofocalização e (b) autodesfocalização	38
Figura 4 – Padrão de Speckles.....	42
Figura 5- Formação de um padrão de speckles. a) Objetivo. b) Subjetivo.	43
Figura 6 – Percurso aleatório no plano complexo.	45
Figura 7 - Função de densidade de probabilidade de um padrão de speckle polarizado.49	
Figura 8 - Curvas experimentais (círculos vazados) e z-scan calculadas para a amostra nanopartículas de ouro, utilizando um laser de íon de argônio com comprimento de onda de 514 nm com uma potência incidente de 2,5 mW. Adaptando com o: modelo Sheik-Bahae (linha cinza), modelo de lente térmica (linha tracejada), modelo de lente térmica aberrante (linha pontilhada) e o modelo não local (linha preta).	59
Figura 9 - Curvas experimentais (triângulos vazados) da técnica de varredura Z para o (a) etanol e (b) metanol, em potência incidente de 227 mW, e ajustadas para o modelo não-local (linha vermelha) e local (linha azul).	61
Figura 10 - Curvas experimentais (quadrados vazados) da técnica de $D4\sigma$ para o (a) etanol e (b) metanol, em potência incidente de 119 mW e ajustadas para o modelo não-local (linha vermelha) e local (linha azul).	62
Figura 11 - Curvas experimentais para (a) varredura Z e (b) $D4\sigma$, calculadas para amostra de etanol puro e ajustadas com o modelo térmico não-local (linha vermelha) para três intensidades diferentes: $6,4 \text{ kW/cm}^2$ (triângulos vazados), $22,4 \text{ kW/cm}^2$ (círculos vazados) e $35,9 \text{ kW/cm}^2$ (quadrados vazados) e (c) relação entre variação de fase NL e variação de pico-vale para a técnica de Z-scan e $D4\sigma$	63
Figura 12 - Diagrama de fluxo para o método de propagação do feixe.	64

Figura 13 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da sílica pura (barra de escala: 1 μ m), (b) histograma de tamanho de partícula para o coloide contendo nanopartículas de sílica.....	65
Figura 14 – Extinção normalizada de nanopartículas de sílica.	66
Figura 15 – (a) Imagens de MET do coloide de nanobastões de ouro.	67
Figura 16 – Extinção normalizada de nanobastões de ouro com uma razão de aspecto de 3,4.	68
Figura 17 – Montagem experimental utilizada para o experimento de IC-scan.....	69
Figura 18 - Esquema experimental para caracterização do feixe de entrada.....	71
Figura 19 – Propagação da largura do feixe ao longo dos eixos principais.	72
Figura 20 – (a) Padrão de Speckles, (b)Correlações de intensidade e (c) Distribuição de probabilidade de intensidade.	73
Figura 21 - Curvas de IC-scan para o etanol nas intensidades de: 6,4 kW/cm ² (quadrados), 22,2 kW/cm ² (triângulos), 35,9 kW/cm ² (círculos). As linhas sólidas correspondem a ajustes numéricos do feixe propagado pelo meio não linear seguido por um difusor.	74
Figura 22 – Variação do $\Delta g(2)$ pico-vale em função da intensidade para o etanol puro usando IC-scan.....	75
Figura 23 – (a) Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan para o metanol, usando as seguintes intensidades: $I = 6,4kW/cm^2$ (quadrados vermelhos), $I = 22,2kW/cm^2$ (triângulos azuis), $I = 35,9kW/cm^2$ (círculos pretos). (b) $\Delta g_{self, máx}(2)$ em função da intensidade.....	76
Figura 24 – (a, c) Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan, usando a função de correlação cruzada de intensidade e (b, d) $\Delta g_{cross, máx}(2)$ em função da intensidade para o etanol (a, b) e metanol (c, d).....	78
Figura 25 - Curvas experimentais de varredura Z e D4 σ para um coloide contendo nanopartículas de sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$) e ajustadas com o modelo térmico não-local (linhas sólidas: $m = 0,1$) para três intensidades diferentes: (a) 2,9 kW/cm ² , (b) 22,2 kW/cm ² e (c) 38,6 kW/cm ²	79
Figura 26 - Curvas experimentais de varredura Z e D4 σ para um coloide contendo nanopartículas de sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$) e ajustadas com o	

modelo térmico não-local (linhas sólidas: $m = 0,1$) para três intensidades diferentes: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$	80
Figura 27 – Variação de fase não linear nas amostras de etanol puro (quadrados azuis), sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$) (triângulos vermelhos) e sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$) (círculos pretos) determinada a partir das (a) transmitâncias normalizadas e dos (b) momentos de irradiância transversal de segunda ordem.	81
Figura 28 - Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan calculadas para amostra de sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$), nas seguintes intensidades: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$	82
Figura 29 - Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan calculadas para amostra de sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$), nas seguintes intensidades: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$	83
Figura 30 – $\Delta g_{\text{máx}}(2)$ vs. intensidade incidente nas amostras de etanol puro (quadrados azuis), sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$) (triângulos vermelhos) e sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$) (círculos pretos) determinada a partir das funções de (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada.	84
Figura 31 – (a) Comportamento não linear da intensidade da luz espalhada pela amostra de sílica em etanol (quadrados pretos) e (b) espectro da luz espalhada.	85
Figura 32 – Curvas experimentais obtidas pelas técnicas de Z-scan para amostras de nanobastões em água com as frações volumétricas (a) $f = 0,25 \times 10^{-4}$, (b) $f = 0,5 \times 10^{-4}$ e (c) $f = 0,75 \times 10^{-4}$, em três intensidades diferentes.	88
Figura 33 – Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan, nas configurações de (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada, para três intensidades e concentrações de nanobastões de ouro em água diferentes. Seguindo a ordem de cima para baixo, $f = 0,25 \times 10^{-4}$, $0,5 \times 10^{-4}$ e $0,75 \times 10^{-4}$	89
Figura 34 – Variação pico-vale versus intensidade incidente para as frações volumétricas $0,75 \times 10^{-4}$, $0,5 \times 10^{-4}$ e $0,25 \times 10^{-4}$. Nas configurações (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada.	90
Figura 35 – Aparato experimental da técnica Z-scan para medição do índice de refração não linear.	103

Figura 36 – Varredura da amostra ao longo do eixo de propagação Z e o efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo da amostra para as posições A) distante do foco, B) próxima do foco, C) no foco, D) depois do foco e (E) sua respectiva curva de transmitância normalizada.	104
Figura 37 – Curvas representativas do esquema de fenda fechada de Z-scan para a transmitância normalizada em função da distância Z. A linha azul contínua corresponde ao comportamento da não linearidade positiva e a linha vermelha tracejada ao comportamento da não linearidade negativa.	105
Figura 38 – Aparato experimental da técnica $D4\sigma$ para medição do índice de refração não linear.	110

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Efeitos ópticos ligados aos termos da susceptibilidade, onde ω_0 é a frequência do termo de polarização correspondente, e $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ são as componentes das ondas eletromagnéticas incidentes. 28
- Tabela 2 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , obtido através das técnicas Z-scan, D4 σ , IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada. 77
- Tabela 3 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , para amostra de sílica (1x) e sílica (5x) obtido através das técnicas Z-scan, D4 σ , IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada. 86
- Tabela 4 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , obtido através das técnicas Z-scan, IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada para amostras de NPs de ouro em água em diferentes frações volumétricas. 91

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1	25
Equação 2	25
Equação 3	25
Equação 4	25
Equação 5	25
Equação 6	25
Equação 7	25
Equação 8	25
Equação 9	26
Equação 10	27
Equação 11	29
Equação 12	29
Equação 13	29
Equação 14	29
Equação 15	30
Equação 16	30
Equação 17	30
Equação 18	30
Equação 19	30
Equação 20	30
Equação 21	31
Equação 22	31
Equação 23	32
Equação 24	33
Equação 25	33
Equação 26	33
Equação 27	34
Equação 28	35
Equação 29	35
Equação 30	35

Equação 31	36
Equação 32	36
Equação 33	37
Equação 34	39
Equação 35	40
Equação 36	41
Equação 37	41
Equação 38	41
Equação 39	43
Equação 40	43
Equação 41	44
Equação 42	44
Equação 43	44
Equação 44	45
Equação 45	45
Equação 46	46
Equação 47	46
Equação 48	46
Equação 49	46
Equação 50	46
Equação 51	47
Equação 52	47
Equação 53	47
Equação 54	47
Equação 55	47
Equação 56	47
Equação 57	48
Equação 58	48
Equação 59	48
Equação 60	48
Equação 61	48
Equação 62	48
Equação 63	48

Equação 64	49
Equação 65	49
Equação 66	50
Equação 67	50
Equação 68	51
Equação 69	51
Equação 70	51
Equação 71	51
Equação 72	52
Equação 73	52
Equação 74	52
Equação 75	54
Equação 76	54
Equação 77	54
Equação 78	56
Equação 79	56
Equação 80	57
Equação 81	57
Equação 82	58
Equação 83	58
Equação 84	59
Equação 85	59
Equação 86	70
Equação 87	71
Equação 88	71
Equação 89	71
Equação 90	75
Equação 91	76
Equação 92	76
Equação 93	76
Equação 94	77
Equação 95	105
Equação 96	106

Equação 97	106
Equação 98	106
Equação 99	106
Equação 100	106
Equação 101	107
Equação 102	107
Equação 103	107
Equação 104	107
Equação 105	107
Equação 106	107
Equação 107	107
Equação 108	108
Equação 109	108
Equação 110	108
Equação 111	108
Equação 112	109
Equação 113	109
Equação 114	109
Equação 115	109
Equação 116	109
Equação 117	109
Equação 118	110
Equação 119	111
Equação 120	111
Equação 121	111
Equação 122	111
Equação 123	111
Equação 124	112
Equação 125	112
Equação 126	112
Equação 127	112

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
2.1	INTRODUÇÃO	24
2.2	NOÇÕES BÁSICAS DE ÓPTICA NÃO LINEAR.....	24
2.2.1	Polarização e susceptibilidade não linear	26
2.2.2	Não linearidade de terceira ordem e refração não linear	29
2.2.3	Origens das não linearidades ópticas	31
2.2.3.1	Não linearidade de origem eletrônica.....	32
2.2.3.2	Não linearidade de origem nuclear	32
2.2.3.3	Eletrostrição.....	36
2.2.3.4	Efeitos térmicos	37
2.2.4	Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização	38
2.2.5	Espalhamento não linear	39
2.3	PADRÃO DE SPECKLE	41
2.3.1	Origem dos padrões de speckles	42
2.3.2	Estatística de primeira ordem	44
2.3.3	Estatística de segunda ordem	50
3	REFRAÇÃO NÃO LINEAR: TÉCNICAS DE MEDIÇÃO E ANÁLISE	53
3.1	INTRODUÇÃO	53
3.2	TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA MEDIR O ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR	53
3.3	MODELOS TEÓRICOS PARA DESCREVER NÃO LOCALIDADE DA REFRAÇÃO NÃO LINEAR.....	56
3.4	RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM NÃO LOCAL PARA DIFERENTES SOLVENTES	60
4	A TÉCNICA DE IC-SCAN (INTENSITY CORRELATION-SCAN)	65
4.1	INTRODUÇÃO	65
4.2	DESCRIÇÃO DOS MEIOS ESPALHADORES	65
4.2.1	Nanopartículas de sílica em etanol	65
4.2.2	Nanobastões de ouro em água	67
4.3	ARRANJO EXPERIMENTAL	68
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.4.1	Caracterização do feixe incidente e dos padrões de speckles	70

4.4.2	Validação da técnica de IC-scan	73
4.4.3	IC-scan para medir índice de refração não linear de meios espalhadores.....	78
4.4.3.1	Análise óptica de solventes não lineares contendo partículas espalhadoras	79
4.4.3.2	Análise de coloides contendo solventes e partículas espalhadoras não lineares	87
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	92
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICE A – TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA MEDIÇÃO DO	
	ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR.....	103

1 INTRODUÇÃO

Com a invenção do laser em 1960, uma nova área de pesquisa foi introduzida na comunidade científica “a óptica não linear”. O primeiro trabalho experimental ocorreu em 1961 por Franken et al. (FRANKEN et al., 1961) com a observação do fenômeno da geração do segundo harmônico e após essa data, a interação da luz laser intensa e coerente com a matéria se tornou um tema de pesquisa inovador e bastante explorado devido ao seu potencial de aplicação em vários campos. A partir de então, muitos fenômenos não lineares foram descobertos, tais como: geração de soma ou diferença de frequência, geração de harmônicos de ordem superior, efeito Kerr óptico, filamentação, entre outros. Em particular, foi observado que no regime da óptica não linear, os parâmetros ópticos usuais dos materiais não podem ser considerados constantes, ao invés disso, eles são funções da intensidade de excitação. Até agora, a óptica não linear tem sido a fonte de muitas invenções e influenciou fortemente nossas vidas. Por meio dela as fontes de luz laser foram diversificadas ao adicionar novos conteúdos de frequência produzindo geração de harmônicos mais altos (MACKLIN et al., 1993), osciladores paramétricos ópticos (CERULLO; DE SILVESTRI, 2003) e geração contínua de luz branca (FORK et al., 1983). Além disso, a interação da luz intensa com a matéria altera as propriedades ópticas dos materiais e pode resultar em aplicações de comutação ópticas (EEVON et al., 2016), limitação óptica (EHRlich et al., 1997), em dispositivos ópticos e eletro-ópticos usados em telecomunicações e armazenamento de informações (AGRAWAL, 2001). As aplicações mencionadas são apenas alguns dos impactos da óptica não linear nos campos da ciência e tecnologia.

A resposta não linear (NL) da matéria aos campos ópticos pode ser descrita expressando a polarização induzida por uma série de potências do campo óptico incidente, usando as susceptibilidades como coeficientes da série. Como todas as susceptibilidades de ordem par são nulas em sistemas com simetria de inversão, a resposta NL de ordem mais baixa em sistemas centrossimétricos é devido à susceptibilidade de terceira ordem. Portanto, uma boa parte dos efeitos não lineares em materiais centrossimétricos pode ser explicado referindo-se às mudanças do comportamento refrativo e absorptivo em função da intensidade, geralmente descritas pelo índice de refração não linear, n_2 , e o coeficiente de absorção não linear, β , respectivamente. Os estudos reportados nesta dissertação focam-se nas não linearidades ópticas de terceira ordem, especificamente na refração não linear. O coeficiente n_2 é responsável pelo efeito de automodulação de fase, o qual da origem a autodesfocalização de um feixe laser, e é conhecido por ser sensível a várias propriedades do material, como efeitos eletrônicos

ressonantes e não ressonantes, efeitos de reorientação molecular ou efeitos térmicos, sendo o último a origem dos efeitos explorados neste trabalho.

Atualmente existem muitas técnicas experimentais diferentes para caracterizar a resposta óptica não linear de materiais centrossimétricos. A técnica de varredura Z (Z-scan) proposta por Sheik-Bahae, em 1989, pode ser considerada uma das mais usadas para medir coeficientes absorptivos e refrativos não lineares (BAHAE et al., 1989; BAHAE et al., 1990). Ela tem sido utilizada para estudar as propriedades não lineares de uma ampla gama de materiais ópticos, como vidros puros ou dopados (BINDRA et al., 1999), semicondutores (BAHAE et al., 1991), líquidos e cristais líquidos (GÓMEZ et al., 1999), entre outros. Se por um lado este método é considerado como eficiente, de simples aparato experimental e alta sensibilidade, por outro lado, sua dependência na detecção de pequenas variações de fase restringe o uso para materiais homogêneos e transparentes. De modo que, tratando-se de caracterização de meios difusos, a confiabilidade dos resultados diminui rapidamente com o aumento do espalhamento (JORGE et al., 2015).

É conhecido que o fenômeno de espalhamento ocorre devido à interação de luz com partículas suspensas em solução, com tamanho comparável ao comprimento de onda da luz incidente. A detecção da luz espalhada é capaz de fornecer algumas características físicas da amostra, como por exemplo o tamanho das partículas em suspensão e sua estabilidade ao longo do tempo (CARVALHO et al., 2018). Portanto, várias abordagens de espalhamento de luz foram feitas para caracterizar suspensões coloidais. Iniciando no século XIX por John Tyndall (TYNDALL, 1868), seguido por John Strutt com o espalhamento Rayleigh (STRUTT, 1871), depois por Gustav Mie tratando-se de espalhamento por partículas maiores que o comprimento de onda da luz (MIE, 1908), seguindo até os dias de hoje. Embora o espalhamento seja muito relevante para essas aplicações, sua contribuição também pode ser originada a partir de imperfeições no sistema a ser estudado, se tornando bastante prejudicial para estudar diversos fenômenos ópticos ou desenvolver aplicações ópticas.

Em particular, a técnica de Z-scan sofre as consequências do espalhamento na caracterização não linear de amostras, devido as distorções que afetam o feixe transmitido. A limitação desta técnica para o estudo de meios espalhadores impulsionou o desenvolvimento de novos métodos para superar essa deficiência. Como por exemplo a técnica de *spectral reshaping* (SAMINENI et al., 2010), em que a informação sobre as não linearidades é codificada no domínio da frequência e não no domínio espacial, como no método de Z-scan. Entretanto, a técnica de *spectral reshaping* requer de um arranjo experimental sofisticado para a caracterização não linear. Outra técnica desenvolvida com esse propósito é o Método de

Imagem de Luz Espalhada (SLIM) (JORGE et al., 2015), no qual as medições são baseadas na análise das imagens numa direção perpendicular à direção de propagação do feixe laser dentro das suspensões líquidas. No entanto, a técnica de SLIM pode ser utilizada apenas com amostras espessas. No trabalho desenvolvido nessa dissertação, propomos um novo método para medição do índice de refração não linear de terceira ordem em meios espalhadores, mediante a análise da função de correlação de intensidade dos padrões de intensidade granular gerados por um difusor, o qual atua como sensor de frente de onda que são sensíveis as mudanças induzidas pelos efeitos de autofocalização e autodesfocalização dos meios não lineares.

Os padrões de intensidade granular, chamados de speckles, são gerados quando uma superfície opticamente rugosa é iluminada por uma fonte de luz coerente. De acordo com o princípio de Huygens-Fresnel, cada ponto de uma certa superfície que foi atingida por um raio de luz atua como um emissor de novas pequenas ondas. A propagação destas ondas em um ponto de observação distante resulta na adição desses vários componentes espalhados com atrasos relativos que podem variar em muitos comprimentos de onda. No caso em que tal superfície é opticamente rugosa, com os centros espalhadores distribuídos ao acaso, a interferência dessas ondas espalhadas resulta nesse padrão que é denominado de speckle (GOODMAN, 1976).

Inicialmente, muitos esforços foram empenhados para suprimir o speckle com o objetivo de melhorar a qualidade de imagens (BASHKANSKY; REINTJES, 2000). Entretanto, com a descoberta do laser, foi demonstrado que as propriedades dos padrões de speckles geradas pelas interações entre o meio e a luz estão diretamente relacionadas ao meio, tornando-se possível obter informações físicas como vibração, rugosidade e velocidade, além de fornecer também características ópticas da luz. Um exemplo de sua aplicabilidade é na interferometria de medição de fase (CREATH, 1988). No qual, o speckle é utilizado para detectar mudanças em uma frente de onda, permitindo a medição da inclinação angular (TIZIANI, 1972) ou deformação da superfície de um objeto (LEENDERTZ, 1970). A sensibilidade nas variações das funções de correlação de intensidade dos padrões de speckles gerados por difusores de luz, frente a mudanças da frente de onda do feixe incidente, foi reportado em um experimento para medidas de pressão dentro de um microcanal deformável (KIM et al., 2017; KIM et al., 2016). Embora esse trabalho não tenha relações com a óptica não linear, ele se tornou a motivação para o desenvolvimento da nossa técnica, a qual denominamos de IC-scan (do inglês *Intensity Correlation - scan*).

A dissertação é organizada da seguinte forma: no capítulo 2 é apresentado uma revisão dos conceitos fundamentais sobre óptica não linear, focando nas não linearidades de terceira

ordem e o índice de refração não linear. Conceitos sobre a origem dos padrões de speckles e as abordagens estatísticas para caracterizar suas propriedades de distribuição de intensidade também foram abordados. No capítulo 3, técnicas convencionais para medir o índice de refração não linear foram descritas, especificamente o Z-scan e $D4\sigma$, identificando suas vantagens e limitações em meios espalhadores. Desde que as não linearidades estudadas são de origem térmica, diferentes modelos teóricos para descrever não localidade da refração não linear são apresentados. Neste capítulo também é discutido o modelo adequado para obter o melhor ajuste das curvas experimentais das amostras estudadas. No capítulo 4 é descrito a configuração experimental da técnica IC-scan, sua validação, bem como os resultados obtidos para medidas em meios espalhadores, os quais foram obtidos através das técnicas de IC-scan, Z-scan e $D4\sigma$, comparando-os qualitativamente e quantitativamente. O capítulo 4 corresponde a contribuição original desta dissertação. Finalmente, no capítulo 5 apresentamos as conclusões gerais e perspectivas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO

Óptica não linear (NL) é o estudo de fenômenos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas de um sistema material pela presença de luz (BOYD, 1993). Antes do desenvolvimento do primeiro laser por Maiman em 1960, era considerado que a não linearidade óptica não se tornaria importante uma vez que a amplitude do campo elétrico óptico emitido pelas fontes de luz convencionais são muito menores do que os campos que ligam os elétrons aos átomos. Entretanto, com o desenvolvimento dos lasers, e posteriormente a descoberta da geração de segundo harmônico por Franken et al. em 1961 (FRANKEN et al., 1961), os efeitos não lineares tornaram-se facilmente detectáveis. Desde então, esses efeitos estão sendo explorados em várias áreas, como no campo de eletrônicos, acústica e óptica (ARAÚJO et al., 2016). O termo “não lineares” remete ao fato desses fenômenos ocorrerem quando a resposta de um sistema material depender de uma maneira não linear da magnitude do campo óptico aplicado. A sua compreensão requer conhecimento das equações de ondas eletromagnética, bem como dos mecanismos da resposta NL do meio.

2.2 NOÇÕES BÁSICAS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

Quando o campo eletromagnético de um feixe de laser está agindo sobre um átomo ou uma molécula, ele induz uma polarização elétrica, que dá origem a muitas propriedades interessantes devido a resposta não linear do meio a uma fonte de luz aplicada. Em um material dielétrico, a influência de um campo elétrico causa distorção na distribuição espacial entre os elétrons e o núcleo. Essas distorções causam dipolos elétricos, que por sua vez se manifestam como polarização. Em campos muito baixos, a polarização induzida é diretamente proporcional ao campo elétrico. No entanto, em campos elétricos intensos, comparáveis ao campo atômico, surgem novos termos da polarização que dependem não linearmente do campo incidente.

As leis fundamentais da óptica, conforme incorporadas nas equações do eletromagnetismo de Maxwell, se aplicam a todos os materiais e são imprescindíveis para a compreensão dos fenômenos ópticos não lineares. Nestas equações, o campo eletromagnético é descrito macroscopicamente por quatro vetores: deslocamento elétrico \mathbf{D} ; indução magnética \mathbf{B} ; campo elétrico \mathbf{E} ; campo magnético \mathbf{H} .

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho; \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0; \quad (2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}; \quad (3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}; \quad (4)$$

onde, \mathbf{J} é o vetor densidade de corrente elétrica e ρ é a densidade de carga elétrica.

No entanto, a solução das equações depende das relações constitutivas características do material. Que em particular, relacionam a densidade de corrente ao campo elétrico por meio da condutividade e o deslocamento elétrico ao campo elétrico por meio da permissividade. Para essa discussão, é o segundo que tem importância.

O deslocamento elétrico \mathbf{D} está relacionado com o campo elétrico \mathbf{E} de acordo com:

$$\mathbf{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{E}, \quad (5)$$

onde $\boldsymbol{\varepsilon}$ é o tensor de permissividade e pode ser dado por:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon_0 \boldsymbol{\varepsilon}_r, \quad (6)$$

com ε_0 a permissividade do espaço livre e $\boldsymbol{\varepsilon}_r$ a permissividade relativa. A equação (5) também pode ser escrita por definição:

$$\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (7)$$

onde \mathbf{P} é a polarização elétrica, dada pelo momento de dipolo elétrico por unidade de volume. Segue-se na combinação dessas três equações que \mathbf{P} pode ser expresso em termos de \mathbf{E} como:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 (\boldsymbol{\varepsilon}_r - 1) \cdot \mathbf{E} \equiv \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (8)$$

que define o tensor de susceptibilidade elétrica $\chi^{(1)}$.

2.2.1 Polarização e susceptibilidade não linear

A polarização desempenha um papel fundamental na descrição de fenômenos ópticos não lineares, pois uma polarização variável no tempo pode atuar como fonte de novos componentes do campo eletromagnético, já que a polarização induzida é capaz de multiplicar a frequência fundamental em harmônicos de segunda, terceira ordem e até mesmo superiores. Sabendo disso, descreveremos com mais detalhes o que significa efeitos ópticos não lineares explicando como a polarização \mathbf{P} de um sistema material depende de um campo óptico aplicado \mathbf{E} .

Microscopicamente falando, um dielétrico pode ser considerado, de forma simples, como um conjunto de partículas carregadas negativa e positivamente: elétrons e prótons no núcleo respectivamente. A origem da polarização está relacionada com o surgimento de momentos de dipolos elétricos que resultam do deslocamento das partículas carregadas que compõem o meio material. Quando um campo elétrico é aplicado nesse material, as cargas positivas tendem a se mover no sentido do campo e as negativas no sentido oposto.

Para a óptica linear, em que o campo elétrico associado à radiação é fraco, a polarização induzida depende linearmente da intensidade do campo elétrico, como pode ser observado na equação (8). O coeficiente $\chi^{(1)}$ corresponde a susceptibilidade linear do meio, um tensor de segunda ordem que depende da frequência e relaciona as componentes do vetor polarização às componentes do vetor campo elétrico, e corresponde às propriedades ópticas lineares do material, como índice de refração, absorção, dispersão e birrefringência do meio.

No entanto, para fortes feixes de laser coerentes, em que o campo elétrico óptico é muito alto em comparação com o campo interatômico ($10^5 - 10^8 V/m$) (SALEH; TEICH, 1991), a polarização deixa de ser linearmente proporcional ao campo e, portanto, a susceptibilidade passa a depender de potências maiores do campo incidente. Portanto, temos uma resposta não linear de caráter perturbativa que pode ser descrita através do vetor de polarização, \mathbf{P} , como uma expansão em série de potências do campo elétrico, \mathbf{E} , da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots] \\ &\approx \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots \end{aligned} \quad (9)$$

Aqui, $\chi^{(1)}$ é o tensor de suscetibilidade linear, $\chi^{(2)}$ o tensor de suscetibilidade de segunda ordem, $\chi^{(3)}$ o tensor de suscetibilidade de terceira ordem, e assim por diante.

Para campos elétricos estáticos, a expressão para a polarização descrita na equação (9) é adequada, devido a polarização simplesmente depender não linearmente do campo. No entanto, de forma geral, na óptica precisamos considerar os vetores oscilantes do campo elétrico das ondas eletromagnéticas. No termo linear, a polarização oscila na mesma frequência que o campo elétrico, mas em termos não lineares, o produto de dois ou mais campos oscilantes pode gerar combinações de frequências. Além disso, a resposta linear a uma superposição de campos de diferentes frequências é a superposição das respostas lineares separadas, ao passo que a resposta não linear também inclui termos cruzados da resposta simultânea aos diferentes campos.

Em seguida, uma forma mais geral da equação (9) com dependência de frequência explícita é escrita como:

$$\frac{\mathbf{P}(\omega_0)}{\varepsilon_0} = \chi^{(1)}(\omega_0; \omega_0) \cdot \mathbf{E}(\omega_0) + \chi^{(2)}(\omega_0; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega_0; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}(\omega_1)\mathbf{E}(\omega_2)\mathbf{E}(\omega_3) + \dots \quad (10)$$

Note-se que ao analisarmos um termo de ordem superior da polarização, a complexidade dos termos envolvidos no tensor de suscetibilidade aumenta. Na equação (10), a frequência de saída é ω_0 , cujo valor em cada susceptibilidade deve ser igual a soma das frequências de entrada, de modo que $\omega_1 + \omega_2 = \omega_0$ em $\chi^{(2)}$, $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_0$ em $\chi^{(3)}$ e assim por diante. No entanto, as frequências de entrada podem ser positivas ou negativas para refletir o fato de que o produto de dois campos, tal como $\cos \omega_1 t \cos \omega_2 t$, pode ser expresso como a soma de dois campos nas frequências de soma e diferença $\cos(\omega_1 \pm \omega_2)t$. Outra alternativa seria considerar $\mathbf{E}(\omega)$ surgindo do $\cos \omega t$ por meio de $e^{-i\omega t}$ ou $e^{+i\omega t}$, com o mesmo resultado. Nesta imagem, as frequências positivas correspondem à absorção e as negativas à emissão dos fótons. Consequentemente, há uma grande variedade de fenômenos não lineares decorrentes de diferentes combinações de campos de entrada, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1 – Efeitos ópticos ligados aos termos da susceptibilidade, onde ω_0 é a frequência do termo de polarização correspondente, e $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ são as componentes das ondas eletromagnéticas incidentes.

Processo	Ordem N	$\omega_0 = \sum \omega_n$	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$
Birrefringência	1	ω	ω
Absorção linear e Índice de Refração	1	ω	ω
Retificação ótica	2	0	$\omega, -\omega$
Efeito Pockels (efeito eletro-óptico linear)	2	ω	0, ω
Geração de Segundo Harmônico	2	2ω	ω, ω
Soma e Subtração de frequências	2	ω_3	$\omega_1, \pm\omega_2$
Efeito Kerr óptico	3	ω	0, 0, ω
Geração do Segundo Harmônico	3	2ω	0, ω, ω
Geração de Terceiro Harmônico	3	3ω	ω, ω, ω
Mistura de quatro ondas	3	ω_4	$\omega_1, \omega_2, \omega_3$
Soma e Subtração de Frequências de terceira ordem	3	ω_3	$\pm\omega_1, \omega_2, \omega_2$
Espalhamento Raman anti-Stokes coerente	3	ω_4	$\omega_1, \omega_2, -\omega_3$
Efeito Kerr óptico, birrefringência induzida óticamente, modulação de fase, Espalhamento Raman estimulado, espalhamento de Brillouin estimulado	3	ω_4	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3$
Índice de Refração dependente da intensidade, birrefringência auto-induzida, autofocalização, automodulação de fase, modulação cruzada de fase, mistura degenerada de quatro ondas	3	ω	$\omega, -\omega, \omega$
Absorção, emissão e ionização por dois fótons	3	ω ω_1	$-\omega, \omega, \omega$ $-\omega_2, \omega_2, \omega_1$
Geração de n-ésimo Harmônico	n	$n\omega$	$\omega, \omega, \dots, \omega$
Absorção de n fótons	n	$n\omega$	$-\omega, \omega, \dots, \omega$

Fonte: Butcher e Cotter (1990)

A susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ representa a contribuição dominante para \mathbf{P} e seu efeito é incluído através do índice de refração e absorção linear, bem como na birrefringência do meio, como pode ser observado na Tabela 1. Já a susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é responsável por efeitos não lineares como geração de segundo harmônico (SHG), geração de soma de frequência, fluorescência paramétrica e retificação óptica. É importante destacar que esse fator é diferente de zero apenas para meios que carecem de simetria de inversão. Assim, a ausência de um centro de simetria (ou quebra de simetria) é a condição indispensável para que

uma molécula possua propriedades ópticas não lineares de segunda ordem (SCHUBERT et al., 1986). Por outro lado, as interações ópticas não lineares de terceira ordem são observadas em materiais isotrópicos quando irradiados por uma luz suficientemente intensa, tais como: geração de terceiro harmônico (THG), efeito Kerr óptico, automodulação de fase e índice de refração dependente da intensidade. Os materiais utilizados nesse trabalho são centrossimétricos, portanto seus efeitos ópticos não lineares de ordem mais baixa originam-se da susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, sendo de interesse particular os fenômenos induzidos pela refração não linear.

2.2.2 Não linearidade de terceira ordem e refração não linear

A refração não linear refere-se à dependência da intensidade do índice de refração resultante da contribuição das susceptibilidades não lineares, sendo $\chi^{(3)}$ a mais dominante. A relação entre $\chi^{(3)}$ e o índice de refração não linear (n_2) pode ser derivada supondo uma onda óptica plana com campo elétrico da forma:

$$E(z, t) = E_0 e^{i(\omega t - kz)}, \quad (11)$$

onde a parte real é dada por:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (12)$$

Então a polarização representada na equação (9), para meios centrossimétricos, pode ser reescrita, na forma escalar, como:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \quad (13)$$

Usando a identidade trigonométrica $\cos^3 \theta = \frac{1}{4}(\cos 3\theta + 3 \cos \theta)$ na equação (13), temos:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (14)$$

Sabendo que a intensidade de um campo óptico está relacionada ao campo elétrico pela expressão (AGRAWAL, 2001):

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n_0 E_0^2, \quad (15)$$

onde n_0 é o índice de refração linear. A equação (14) pode, portanto, ser escrita como:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0 n_0} \chi^{(3)} I \right) E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (16)$$

Desta forma, a relação geral entre polarização e índice de refração pode ser expressa como (MILLONI; EBERLY, 1988):

$$P(\omega) = \varepsilon_0 (n^2 - 1) E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (17)$$

Associando as equações (16 e 17) obtemos:

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0 n_0} \chi^{(3)} I. \quad (18)$$

Como o último termo na expressão acima geralmente é muito pequeno mesmo para feixes de luz muito intensa, então a equação (18) pode ser aproximada pela expansão em série de Taylor:

$$n \approx n_0 + \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)} I, \quad (19)$$

podendo ser expressada como:

$$n \approx n_0 + n_2 I = n_0 + \Delta n, \quad (20)$$

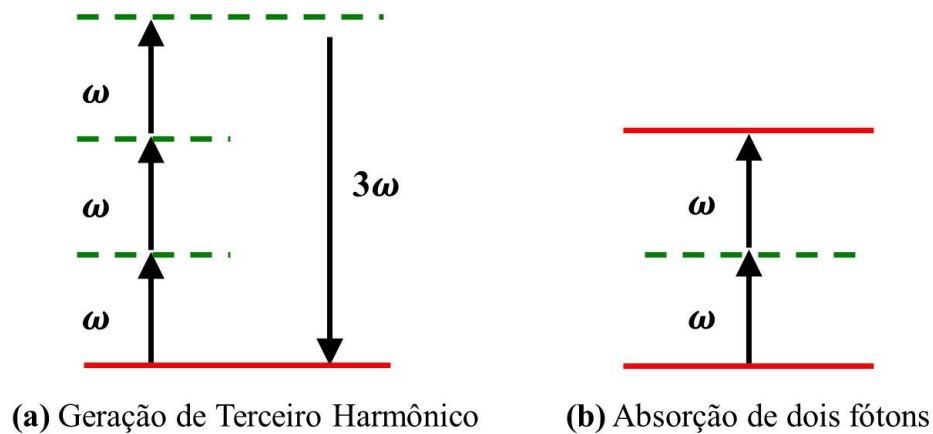
sendo $n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$ e $n_2 = \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)}$. Onde n_2 é o índice de refração não linear, n_0 é o índice de refração linear, ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e c é a velocidade da luz no vácuo.

Da equação (13) temos que a polarização de terceira ordem pode ser escrita como:

$$P_{NL} = \frac{1}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_0 \cos 3(\omega t - kz) + \frac{3}{4}\epsilon_0\chi^{(3)}E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (21)$$

Como pode ser observado da equação (21), há um termo que oscila na frequência 3ω e outra na mesma frequência do campo aplicado, ω . O primeiro é responsável pela geração do terceiro harmônico (THG), representado na figura 1(a), na qual três fótons de frequência ω são destruídos simultaneamente para dar origem a um fóton com frequência 3ω . O segundo termo na equação (21) perturba a polarização na mesma frequência do campo incidente, produzindo os efeitos de absorção de dois fótons (TPA), mostrado na figura 1 (b), bem como é responsável por induzir um índice de refração que depende da intensidade do campo óptico incidente, denominado efeito Kerr óptico.

Figura 1 – Efeitos ópticos não lineares associados com a susceptibilidade óptica de terceira ordem. (a) Geração de Terceiro Harmônico e (b) Absorção de dois fótons.



Fonte: Adaptado de Boyd (1992)

2.2.3 Origens das não linearidades ópticas

Existem vários processos que podem causar a variação do índice de refração a partir da intensidade do campo óptico incidente, cada um com seu próprio tempo de resposta característico e dependência da polarização. Nesse tópico faremos uma descrição breve dos quatro fenômenos principais que contribuem para o índice de refração não linear com diferentes origens e respostas temporais, descritos na equação abaixo:

$$n_2 = n_2^{\text{eletrônico}} + n_2^{\text{nuclear}} + n_2^{\text{elestrostrição}} + n_2^{\text{térmico}}. \quad (22)$$

2.2.3.1 Não linearidade de origem eletrônica

Este mecanismo envolve uma distorção da nuvem de elétrons em torno de um átomo ou molécula pelo campo óptico. De modo que, se o átomo ou molécula for altamente polarizável, ele pode exibir uma não-linearidade eletrônica significativa. De forma geral, a mudança do índice de refração através desse efeito ocorre quando a frequência da onda incidente está fora da ressonância do material, mas tem uma amplitude suficientemente forte que é capaz de distorcer a distribuição eletrônica no material. Esta não linearidade, geralmente, não apresenta uma magnitude grande, sendo da ordem de $\chi^{(3)} \sim 10^{-22} m^2/V^2$ (REICHERT, 2015), mas tem sua importância porque está presente em todos os materiais dielétricos.

Uma vez que envolvem a perturbação da distribuição eletrônica, essas não-linearidades são extremamente rápidas e o tempo de resposta característico desse processo é o tempo necessário para a nuvem de elétrons ficar distorcida em resposta a um campo óptico aplicado (AUSTIN, 1977). Este tempo de resposta pode ser estimado como o período orbital do elétron em seu movimento sobre o núcleo, que de acordo com o modelo do átomo de Bohr é dado por:

$$\tau = \frac{2\pi a_0}{v}, \quad (23)$$

onde $a_0 = 0.5 \times 10^{-10} m$ é o raio de Bohr do átomo e $v \cong c/137$ é uma velocidade eletrônica típica. Dessa forma, descobrimos que $\tau \cong 10^{-16} s$.

2.2.3.2 Não linearidade de origem nuclear

Enquanto a resposta eletrônica está relacionada à distorção não linear espontânea da distribuição eletrônica em torno do núcleo, a resposta nuclear é devida a uma mudança mais lenta induzida pelo campo óptico decorrente dos movimentos dos núcleos. De modo que a contribuição nuclear para $\chi^{(3)}$ origina-se do rearranjo da posição dos núcleos durante a excitação. Este efeito é da ordem de várias centenas de femtossegundos a alguns picossegundos, ou seja, mais lento do que o eletrônico. Por causa desta escala de tempo, o impacto da contribuição nuclear será altamente correlacionado à duração de pulso do laser.

Existem quatro contribuições principais que compõem essa resposta não instantânea de terceira ordem, cada uma correspondendo a um tipo particular de movimento molecular. Estritamente falando, esses movimentos não são linearmente independentes e muitos estudos

teóricos de sua correlação foram feitos (KIYOHARA et al., 2000; KIVELSON; MADDEN, 1980). No entanto, muitos experimentos foram analisados com sucesso tratando-os como linearmente independentes (TZER-HSIANG et al., 1996; SATO et al., 1997), e usamos a mesma abordagem aqui. Nesse caso, a função de resposta não linear pode ser escrita como (REICHERT et al., 2014):

$$R(t) = \sum_m n_{2,m} r_m(t), \quad (24)$$

onde $n_{2,m}$ é a magnitude do m-ésimo mecanismo, e $r_m(t)$ é a função de resposta temporal, que é normalizado por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} r_m(t) dt = 1. \quad (25)$$

A) Reorientação difusiva:

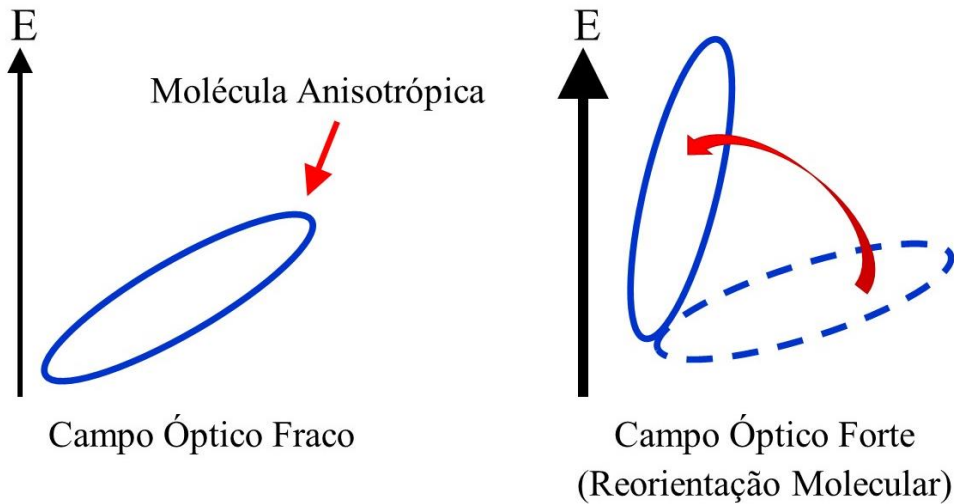
Moléculas anisotrópicas (isto é, exibindo um tensor de polarizabilidade linear anisotrópico) tendem a possuir uma orientação aleatoriamente distribuídas dentro do meio, resultando em um comportamento óptico efetivamente isotrópico em grandes escalas. Isso é verdade para vários líquidos (por exemplo, dissulfeto de carbono - CS_2). Quando um campo elétrico forte é aplicado a tal sistema, os momentos dipolares induzidos nas moléculas experimentam um torque tentando alinhar o eixo mais polarizável com o campo aplicado, trabalhando contra as forças de flutuação térmica (isto é, colisões moleculares). Uma onda óptica incidente polarizada ao longo da direção do campo forte experimentará um aumento no índice local de refração, uma vez que vê, em média, moléculas mais altamente polarizáveis do que quando o campo de alinhamento forte está ausente. A situação é representada esquematicamente na figura 2.

A evolução do ângulo de orientação de uma molécula individual pode ser modelada como o modelo clássico do oscilador harmônico amortecido (MCMORROW et al., 1988; RAJ et al., 1980). A função de resposta normalizada é dada por:

$$r_d(t) = C_d \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r,d}}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_{f,d}}} \Theta(t), \quad (26)$$

onde $C_d = (\tau_{r,d} + \tau_{f,d})/\tau_{f,d}^2$ é a constante de normalização, $\tau_{r,d}$ e $\tau_{f,d}$ são os tempos de alinhamento e relaxação, respectivamente, $\Theta(t)$ é a função escalonada de Heaviside, que garante causalidade e o subscrito d indica o mecanismo de reorientação difusiva.

Figura 2 – Reorientação molecular anisotrópica por um campo elétrico forte



Fonte – Adaptado de Sutherland (2003)

B) Libração molecular:

Iniciada por um torque aplicado pelo campo externo, a libração é um movimento oscilatório de balanço devido às interações com moléculas vizinhas. A resposta libracional é modelada usando um oscilador harmônico quântico (equação 27) com uma função de distribuição gaussiana antissimetrizada com a frequência central ω_0 e largura de banda σ (equação 28).

O modelo do oscilador harmônico quântico da função de resposta libracional subamortecida é dado por (MORROW et al., 2001):

$$r_l(t) = C_l e^{-\frac{t}{\tau_{f,l}}} \Theta(t) \int_0^\infty \frac{\sin(\omega t)}{\omega} g(\omega) d\omega, \quad (27)$$

onde o subscrito l indica o mecanismo de libração, C_l é a constante de normalização, $\tau_{f,l}$ é o tempo de queda e $g(\omega)$ é a função de distribuição do movimento de libração (equação 28). Como resultado do processo aleatório Gaussiano, a resposta é ampliada de forma não

homogênea (KALPOUZOS et al., 1988), podendo ser descrito por uma função de distribuição gaussiana antissimetrizada (FRIEDMAN; SHE, 1993).

$$g(\omega) = e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(\omega+\omega_0)^2}{2\sigma^2}}. \quad (28)$$

C) Colisão:

O dipolo induzido por campo irá re-irradiar um campo elétrico, que afetará suas moléculas vizinhas, distorcendo suas polarizabilidades, dando assim uma mudança no índice de refração que é modelado usando um aumento e queda exponencial para sua função de resposta.

As mudanças induzidas por colisão na polarizabilidade molecular podem ser descritas por:

$$r_c(t) = C_c \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r,c}}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_{f,c}}} \Theta(t), \quad (29)$$

onde o subscrito c indica a não linearidade induzida por colisão e C_c é um fator de normalização e $\tau_{r,c}$ e $\tau_{f,c}$ são os tempos de ascensão e queda, respectivamente.

D) Vibração:

São movimentos coletivos de moléculas nas mesmas direções ou em direções opostas. Este movimento vibracional pode ser excitado por um pulso de femtossegundo de banda larga por meio do efeito Raman estimulado, desde que o modo vibracional correspondente seja Raman ativo e a duração do pulso de excitação seja comparável ao período vibracional. A função de resposta de refração não linear da vibração nuclear assume a forma de uma oscilação amortecida na frequência ω_ν , com uma constante de decaimento $\tau_{f,\nu}$:

$$r_\nu(t) = C_\nu \sin(\omega_\nu t) e^{-\frac{t}{\tau_{f,\nu}}} \Theta(t), \quad (30)$$

onde o subscrito ν se refere ao mecanismo vibracional e ω_ν a frequência do modo vibracional.

2.2.3.3 Eletrostrição

A eletrostrição é um fenômeno que depende da presença de uma intensidade não homogênea, isto é, um campo elétrico com média temporal variável espacialmente. Isso ocorreria, por exemplo, na superposição de ondas coerentes para formar um padrão de interferência de franjas claras e escuras, ou ao longo da direção transversal para um feixe de propagação em forma de Gauss. Esse campo não homogêneo produz uma força nas moléculas ou átomos que compõem um sistema denominada força eletrostritiva.

A força eletrostritiva é proporcional ao gradiente do módulo quadrado do campo elétrico. A constante de proporcionalidade, $(1/2)\gamma_e$, é dada em termos do coeficiente eletrostritivo γ_e , onde

$$\gamma_e = \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right), \quad (31)$$

com ρ a densidade de massa e $\varepsilon = \varepsilon_0 n_0^2$. Esta força pode ser entendida a partir do fato de que os dipolos induzidos no meio experimentarão uma força translacional em um campo não uniforme que é proporcional ao gradiente do campo. (Dipolos não experimentarão tal força em um campo uniforme, embora possam experimentar um torque). A força é tal que move os dipolos para uma região de maior intensidade. Isso produz um aumento na densidade local, resultando em um aumento do índice de refração local. Assim, mesmo um sistema de moléculas isotrópicas será eletrostritivo.

A susceptibilidade não-linear de um meio provocada por eletrostrição é dada por (BOYD, 1992):

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{1}{48\pi^2} C_T \gamma_e^2, \quad (32)$$

onde C_T é a compressibilidade do material e γ_e é a constante eletrostritiva do material como mencionado anteriormente, cujo valor é da ordem de 1.

O efeito eletrostritivo tem um tempo de resposta da ordem de nanosegundos. Geralmente, esse efeito possui uma contribuição menor para o índice de refração não-linear em comparação com outros tipos de não linearidades ópticas, como a reorientação molecular ou os efeitos térmicos. No entanto, possui uma contribuição maior para materiais como fibras ópticas

e tem muita importância no caso do espalhamento de Brillouin estimulado (BUTCHER; COTTER, 1990)

2.2.3.4 Efeitos térmicos

A alteração do índice de refração não linear também pode resultar do efeito térmico induzido nos meios materiais. Nesta dissertação, este é o efeito predominante nos experimentos devido à fonte de luz laser utilizada possuir uma alta taxa de repetição. O efeito térmico sofre um engrandecimento sempre que o intervalo de tempo entre pulsos consecutivos de laser é mais curto que o tempo característico (t_c), que é o tempo de persistência do aquecimento induzido por um único pulso de laser. Em outras palavras, se a taxa de deposição de energia exceder significativamente sua taxa de remoção, pode ocorrer aquecimento. Conforme a energia de uma coleção de átomos e moléculas aumenta, é fácil entender que suas propriedades ópticas macroscópicas serão alteradas. Quando há uma relação linear entre a irradiância do laser e o índice de refração, o resultado é uma não linearidade de terceira ordem efetiva (BAHAE; HASSELBECK, 2000).

Existem dois componentes para a mudança de índice induzida termicamente, um decorrente do efeito puramente térmico em volume constante (como mudança de entropia) e o outro decorrente da expansão térmica. As duas contribuições podem ser representadas por (AUSTIN, 1977):

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad (33)$$

onde T é a temperatura e ρ é a densidade do material. O primeiro termo é devido à mudança na entropia e ocorre muito rápido, mas geralmente é muito pequeno em magnitude. O último termo representa a contribuição da expansão térmica, que pode ser significativa, mas tem um tempo de resposta lento. O relaxamento de ambas as contribuições é determinado pela difusão do calor para longe do feixe óptico e geralmente é lento ($\sim 10^{-3}$ s a 1 s). O n_2 induzido termicamente geralmente não é importante para pulsos de femtossegundos e picossegundos, exceto quando o efeito é integrado ao longo de todo o trem de pulso.

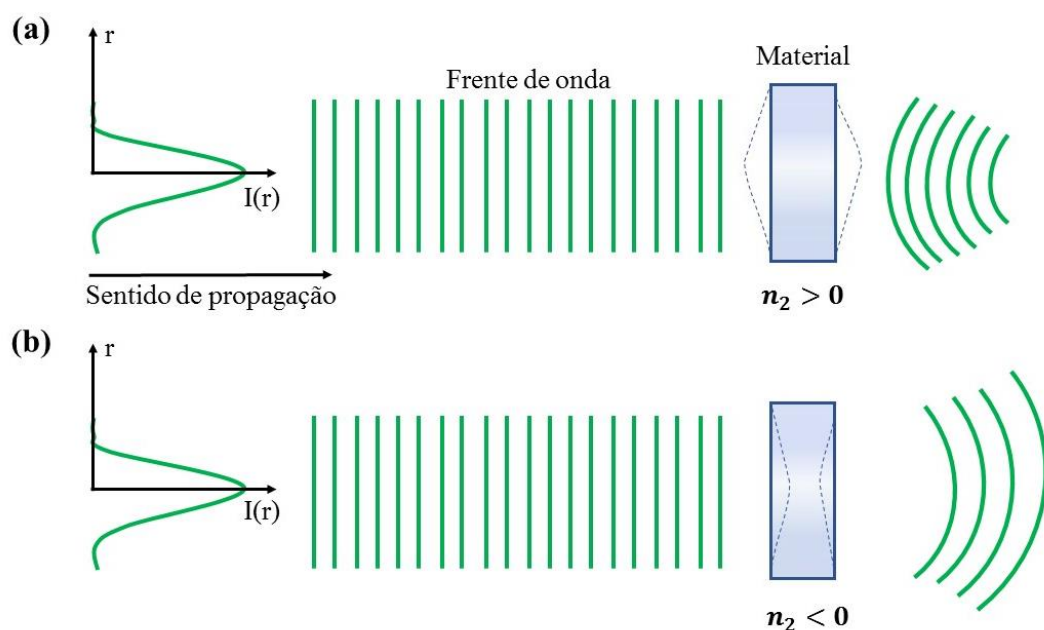
Na maioria dos líquidos e sólidos, a mudança na temperatura é acompanhada por uma mudança na densidade (ou seja, expansão). Uma vez que a densidade diminui na expansão e o índice de refração é proporcional à densidade, esta contribuição para dn / dT é geralmente

negativa. Porém, para a maioria dos semicondutores ocorre um efeito térmico diferente denominado de encolhimento do intervalo de banda, que resulta num efeito térmico positivo (BOGGESS *et al.*, 1984). Nos materiais utilizados nesse trabalho como por exemplo o etanol, o efeito térmico é negativo e causa autodesfocalização do feixe. Uma descrição mais detalhada sobre a origem térmica da refração não linear em solventes, bem como a modelagem dos efeitos de autodesfocalização é discutido na seção 3.

2.2.4 Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização

Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização ocorrem quando um feixe de luz de intensidade não uniforme incide sobre um material com um índice de refração não linear. Podemos descrever ambos os fenômenos quando um feixe de luz monocromático, com um perfil transversal de intensidade gaussiana, viaja através de um meio como o ar, com um valor desprezível de n_2 , e entra em outro meio com um valor razoavelmente significativo de n_2 . Inicialmente, considera-se que o feixe possui uma frente de onda plana enquanto está no ar. Porém no meio não linear, a frente de onda é distorcida devido à modulação do índice de refração, a qual segue a distribuição de intensidade através da secção reta do feixe Gaussiano.

Figura 3 – Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de (a) autofocalização e (b) autodesfocalização



Fonte – Autora (2021)

Desta forma, se considerarmos um meio com índice de refração não linear positivo (negativo), seguindo a distribuição transversal de intensidade, o índice de refração total ($n = n_0 + n_2 I$) é maior (menor) no centro do feixe do que nas bordas. Consequentemente, a velocidade da fase, que é inversamente proporcional ao índice de refração, é menor (maior) no centro. Assim, a frente da onda plana se curva, como mostrado na Figura 3, levando à focalização em um meio com $n_2 > 0$, no qual este se comporta como uma lente convergente [figura 3(a)] e desfocalização em um meio com $n_2 < 0$, comportando-se como uma lente divergente [Figura 3(b)].

Para um material não linear "fino", ou seja $Z_0 \gg L$ (em que Z_0 é o comprimento de Rayleigh), faz-se a chamada aproximação parabólica para o deslocamento de fase não linear para obter uma distância focal aproximada da lente induzida (BAHAE, 1991):

$$f_{NL} \simeq \frac{aw^2}{4Ln_2I}, \quad (34)$$

onde L é a espessura do meio, I é a irradiância, w é o raio do feixe gaussiano e a é um termo de correção. Observe que quando n_2 é negativo, a equação (34) mostra que haverá uma distância focal negativa e, portanto, desfocagem do feixe incidente.

Autofocalização e autodesfocalização são frequentemente empregados em aplicações de limitação óptica, em técnicas para a medição de propriedades ópticas não lineares e são também o mecanismo essencial para lasers de estado sólido cw de bloqueio de modo, comumente conhecido como bloqueio de modo de lente de Kerr (HAUS et al., 1992).

2.2.5 Espalhamento não linear

Informações espectroscópicas úteis podem ser obtidas quando a luz é espalhada pelo material, geralmente em frequências muito distantes das ressonâncias de absorção e emissão. O espalhamento espontâneo é um processo linear, no qual escala linearmente com a irradiância de entrada. As várias formas de espalhamento espontâneo: Raman, Brillouin, Rayleigh e Mie são conhecidas há mais de um século. O espalhamento Rayleigh é o espalhamento de qualquer radiação eletromagnética por partículas muito menores que o comprimento de onda, enquanto o espalhamento Mie é o espalhamento por partículas da ordem ou maiores que o comprimento de onda da luz incidente, sendo chamados também de espalhamentos elásticos. Por outro lado, existem frequências de espalhamento que sofrem um deslocamento em relação a frequência

incidente, esses espalhamentos são conhecidos como inelásticos e são essas as características dos espalhamentos Brillouin e Raman (RAMASWAMI; SIVARAJAN, 2002). O espalhamento de Brillouin refere-se à interação da luz com fônons acústicos e o espalhamento de Raman se refere a fônons ópticos.

No entanto, na presença de um feixe de laser suficientemente intenso, esses processos de espalhamento podem ser fortemente modificados por uma interação não linear do feixe de excitação com o material, podendo resultar em um espalhamento não linear espontâneo ou estimulado. No caso do espalhamento elástico, este tipo de processo não linear depende de alguns parâmetros como a potência e ocorre devido à mudança do índice de refração, mudança do coeficiente de absorção dos centros espalhadores, flutuações térmicas, variações de pressão, por pequenas bolhas, entre outros. Nesse caso, a energia da luz espalhada é uma função não linear da potência incidente, ou seja, o espalhamento espontâneo torna-se um processo não linear (KAUR; PARMAR, 2016).

Em suspensões coloidais por exemplo, centros de espalhamentos podem ser formados a partir da absorção da luz que resulta em aquecimento dos aglomerados de partículas e na formação de microbolhas de vapor ao seu redor. A seção transversal de espalhamento depende da intensidade incidente pois, o tamanho das bolhas de vapor depende da fluência de entrada e aumenta quando a fluência de entrada aumenta. Os centros de espalhamento também podem ser formados pela sublimação de nanopartículas. Entretanto, o processo de sublimação requer uma fluência incidente muito maior, podendo acarretar na destruição dessas nanopartículas.

Para o caso em que não ocorre mudança do comprimento de onda no espalhamento, a análise pode ser feita baseada na teoria do fluxo de espalhamento de luz no regime de Rayleigh – Gans (ISHIMARU, 1978; BOHREN; HUFFMAN, 1983), se as seguintes condições forem satisfeitas:

$$\begin{aligned} |m - 1| &\ll 1 \\ ka|m - 1| &\ll 1, \end{aligned} \quad (35)$$

onde k é o vetor de onda, a é o raio médio das partículas esféricas, m a razão entre os índices de refração dessas partículas e o meio circundante.

Neste modelo, a equação inicial que rege a propagação da intensidade em um material fino é dada por:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_a I - \alpha_s I, \quad (36)$$

que por sua vez, pode ser resolvida para qualquer intensidade incidente. Na equação (36), α_a é o coeficiente de absorção linear e α_s o coeficiente de extinção efetivo devido ao espalhamento. Este último é dado pelas relações de Rayleigh-Gans e é proporcional ao quadrado da diferença nos índices de refração efetivos dos dois componentes (JOURDRIER, 1998):

$$\alpha_s = g_s (\Delta\tilde{n})^2. \quad (37)$$

A dependência na concentração, no tamanho e forma dos centros de espalhamento e do comprimento de onda da luz também é levada em consideração nesta equação simples, através do parâmetro experimental g_s , mesmo que a abordagem seja realmente macroscópica. Enquanto às não linearidades, são consideradas pela diferença no índice de refração $\Delta\tilde{n} = \Delta n_L - \Delta n_{NL}$, onde a parte não linear Δn_{NL} depende da intensidade incidente. Como a origem das não linearidades pode ser diversa e muitas delas são estabelecidas após um certo tempo τ (por exemplo, não linearidades de origem térmica), torna-se então necessário levar em consideração o relaxamento das não linearidades induzidas. Neste caso, a diferença no índice de refração não linear responde à equação de Debye governada por:

$$\tau \frac{\partial}{\partial t} \Delta n_{NL} + \Delta n_{NL} = \Delta n_2 I, \quad (38)$$

com τ o tempo de relaxamento do caso não linear não instantâneo.

2.3 PADRÃO DE SPECKLE

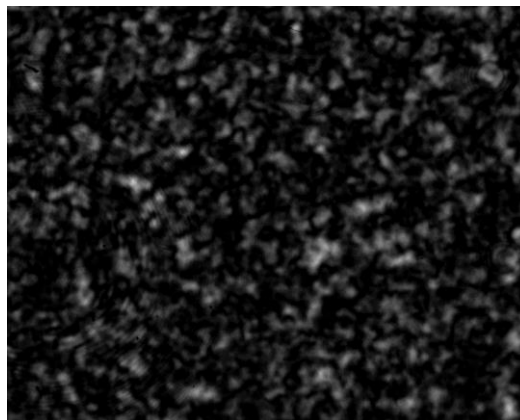
A técnica desenvolvida nesse trabalho, denominada IC-scan, é um método de medição do índice de refração não linear que utiliza difusores de luz para gerar padrões de speckle que são sensíveis às mudanças da frente de onda induzidas pelos efeitos de autofocalização e autodesfocalização dos meios NLs. Para compreender os mecanismos dessa técnica é imprescindível conhecer os fundamentos básicos estatísticos que caracterizam as propriedades desses padrões de intensidade granular, conhecidos como padrões de speckles.

2.3.1 Origem dos padrões de speckles

Inicialmente, quando os padrões de speckles foram investigados por pesquisadores e cientistas, eles foram considerados um efeito prejudicial, pois a presença de speckles degrada a resolução de uma imagem (PETERS; RANSON, 1982) e também pode reduzir a probabilidade de detecção de alvo no sinal detectado por um sistema de radar óptico ou fazer com que o sistema perca o controle (GOODMAN, 1976). Por essa razão, muitos estudos foram realizados com o objetivo de suprimir os padrões de speckles nas imagens. Só após a operação do primeiro laser cw de HeNe em 1960, os fenômenos foram revisitados. Demonstrando então que as propriedades dos padrões de speckles geradas pelas interações entre o meio e a luz, estão diretamente relacionadas ao meio.

A grande maioria de superfícies, sintéticas ou naturais, são extremamente ásperas na escala de um comprimento de onda óptico. Sob iluminação por luz coerente, a onda refletida de tal superfície consiste em contribuições de muitas áreas de espalhamento independentes. A propagação desta luz refletida para um ponto de observação distante resulta na adição desses vários componentes espalhados com atrasos relativos que podem variar em muitos comprimentos de onda. Dependendo da superfície microscópica e da geometria, a interferência dessas ondas defasadas, mas coerentes, resulta no padrão granular que conhecemos como speckle. (GOODMAN, 1976)

Figura 4 – Padrão de Speckles



Fonte: Autora (2021)

Uma das primeiras tentativas de medição usando o fenômeno speckle ocorreu em 1970 (LEENDERTZ, 1970), quando Leendertz usou a correlação de padrão de speckles para determinar o deslocamento da superfície no plano e fora do plano. Sobrepondo dois padrões de

speckles, ele mediu a correlação entre os padrões resultantes em duas posições diferentes, uma mudança de fase relativa foi detectada, levando à medição dos componentes normais ou no plano do deslocamento da superfície. Desde então, muitas investigações aplicaram técnicas de speckles para medição de posição e deslocamento (PATZELT et al., 2012), deformação (CHARRETT; TANTAM, 2014), tensão e deformação (MATSUMOTO et al., 2014), rugosidade de superfície (WIESNER et al., 2012) e análise de vibração (BIANCHI, 2014).

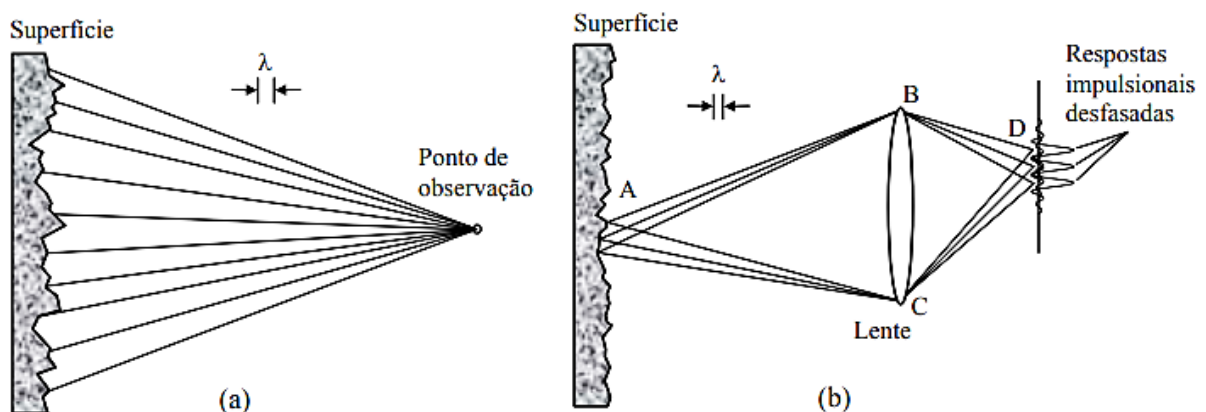
Uma das propriedades importantes do padrão granular é o diâmetro médio dos pontos brilhantes do padrão sobre um plano que geralmente é normal ao eixo do sistema óptico que o gera. É uma média estatística da distância entre regiões adjacentes do brilho máximo e mínimo e é sobre o tamanho do limite de difração. Por exemplo, se a luz coerente com comprimento de onda λ se espalhar de uma região circular de diâmetro D e uma tela capturar o padrão granulado a uma distância L da superfície de dispersão, a seguinte equação se aproxima do diâmetro médio dos speckles em um padrão granular objetivo (PARRY; DAINTY, 1975)

$$d_{os} \approx \frac{1,2\lambda L}{D}. \quad (39)$$

Um padrão pontilhado objetivo é aquele capturado no espaço livre diretamente em uma tela de imagem. Enquanto um padrão subjetivo de speckles, é capturado no plano de imagem de uma lente com distância focal f (Figura 5), e seu diâmetro médio de speckles é dado por:

$$d_{ss} \approx \frac{0,6\lambda f}{D}. \quad (40)$$

Figura 5- Formação de um padrão de speckles. a) Objetivo. b) Subjetivo.



Fonte: Monteiro (2012)

A primeira análise estatística do padrão de speckles foi descrita por Lord Rayleigh em uma série de artigos começando em 1880 (STRUTT, 1880), e a descrição matemática abrangente foi totalmente desenvolvida seguindo a teoria de espalhamento de raios-X. Essa análise estatística foi bastante favorável, uma vez que as propriedades ópticas do padrão de speckles estão relacionadas às propriedades ópticas da luz espalhada. Existem várias abordagens estatísticas para caracterizar suas propriedades, as estatísticas de primeira e segunda ordem relacionadas às variações de intensidade dos speckles são frequentemente usadas. As estatísticas de primeira ordem do padrão de speckles descrevem as propriedades de um padrão de speckle ponto a ponto, sem considerar as relações entre os diversos pontos distintos. A função de densidade de probabilidade e o contraste médio das variações de intensidade dos speckles são usados principalmente nessas estatísticas. Enquanto as estatísticas de segunda ordem descrevem quão rápido varia o fenômeno, permitindo calcular o tamanho do grânulo de speckle e sua distribuição no padrão.

2.3.2 Estatística de primeira ordem

A caracterização estatística de primeira ordem é referente à análise das propriedades de um único grão de speckle no domínio espacial. Para ajudar no desenvolvimento, algumas suposições simplificadoras são aderidas: supomos que o campo incidente em (x, y, z) é perfeitamente polarizado e perfeitamente monocromático. Sob tais condições, podemos representar este campo por um sinal analítico de valor complexo da forma

$$u(x, y, z; t) = A(x, y, z) \exp(i2\pi vt), \quad (41)$$

onde ν é a frequência óptica e $A(x, y, z)$ é uma amplitude complexa fasorial descrita por

$$A(x, y, z) = |A(x, y, z)| \exp[i\theta(x, y, z)]. \quad (42)$$

A intensidade (irradiância) observada em (x, y, z) é dada por:

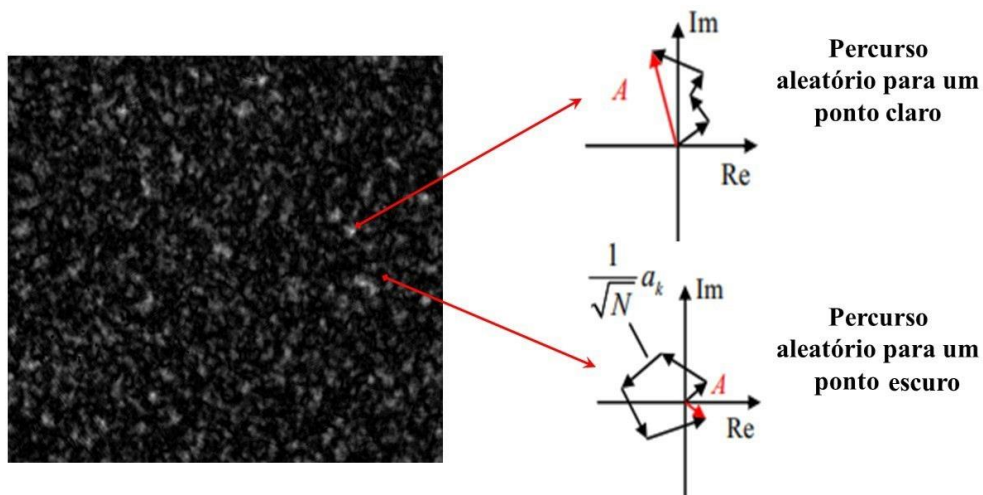
$$I(x, y, z) = \lim_{T \rightarrow +\infty} \int_{-T/2}^{T/2} |u(x, y, z; t)|^2 dt = |A(x, y, z)|^2. \quad (43)$$

A amplitude complexa do campo em (x, y, z) pode ser considerada como resultante da soma das contribuições de muitas regiões de dispersão elementares da superfície áspera. Assim, a amplitude fasorial do campo pode ser representada por

$$A(x, y, z) = \sum_{k=1}^N \frac{1}{\sqrt{N}} a_k(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N |a_k| e^{i\phi_k}, \quad (44)$$

onde $|a_k|/\sqrt{N}$ e ϕ_k , representam a amplitude e a fase da contribuição da k -ésima área de espalhamento e N é o número total de tais contribuições, respectivamente. A figura 6 ilustra a adição do fasor. Como os dispersores são distribuídos aleatoriamente, a amplitude $|a_k|/\sqrt{N}$ também é aleatória, e a fase ϕ_k é uniformemente distribuída em $(-\pi, \pi)$.

Figura 6 – Percurso aleatório no plano complexo.



Fonte: Autora (2021)

Agora, supondo que A_r e A_i denotem as partes real e imaginária da amplitude complexa, respectivamente. Suas médias de conjunto podem ser fornecidas por

$$\begin{aligned} \langle A_r \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \langle |a_k| \rangle \langle \cos \phi_k \rangle = 0, \\ \langle A_i \rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \langle |a_k| \rangle \langle \sin \phi_k \rangle = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

Como dito anteriormente, a fase ϕ_k é uniformemente distribuída no intervalo $(-\pi, \pi)$, então as médias do conjunto de seno e cosseno são iguais a 0. De maneira semelhante, também podemos obter

$$\langle A_r^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \cos \phi_k \cos \phi_m \rangle. \quad (46)$$

Supondo que a amplitude $|a_k|/\sqrt{N}$ e a fase ϕ_k do k -ésimo fasor elementar são estatisticamente independentes entre si e das amplitudes e fases de todos os outros fasores elementares, de modo que $\langle \cos \phi_k \cos \phi_m \rangle = 0$ quando $k \neq m$.

Então, para a parte real,

$$\langle A_r^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle \langle \cos^2 \phi_k \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle \quad (47)$$

e a parte imaginária,

$$\langle A_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \sin \phi_k \sin \phi_m \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle. \quad (48)$$

Correlacionando a parte real e imaginária, temos

$$\langle A_r A_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \cos \phi_k \sin \phi_m \rangle = 0. \quad (49)$$

Uma vez que o teorema do limite central é satisfeito (MIDLETON, 1960), A_r e A_i tornam-se assintoticamente gaussianos com $N \rightarrow \infty$. Então a função densidade de probabilidade (PDF) das partes reais e imaginárias pode ser fornecido por

$$p(A_r, A_i) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{A_r^2 + A_i^2}{2\sigma^2}\right), \quad (50)$$

onde

$$\sigma^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \frac{\langle |a_k|^2 \rangle}{2}. \quad (51)$$

Essa função de densidade é comumente conhecida como função de densidade gaussiana circular, uma vez que contornos de densidade de probabilidade constante são círculos no plano complexo. Algumas das modificações que podem ser feitas para o caso de distribuição não uniforme são discutidas com mais detalhes em GOODMAN, 1975. No entanto, para a grande maioria dos casos de interesse prático, os resultados derivados acima podem ser usados com um grau extremamente alto de precisão.

A partir das estatísticas conhecidas da amplitude complexa, deseja-se discutir sobre as propriedades estatísticas correspondentes da intensidade em um padrão de speckles polarizado, derivando os PDFs da fase e intensidade do speckle. A intensidade e a fase são dadas por:

$$I = A_r^2 + A_i^2 \quad (52)$$

$$\theta = \arctan (A_i/A_r), \quad (53)$$

respectivamente. Seu PDF conjunto pode ser expresso por transformação (50)

$$p(A_r, A_i) = p(I, \theta) J \left(\frac{I, \theta}{A_r, A_i} \right), \quad (54)$$

onde J é o Jacobiano da transformação, que é definido por:

$$J \left(\frac{I, \theta}{A_r, A_i} \right) = \begin{vmatrix} \frac{\partial A_r}{\partial I} & \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \\ \frac{\partial A_i}{\partial I} & \frac{\partial A_i}{\partial \theta} \end{vmatrix}. \quad (55)$$

Em coordenadas ortogonais, as relações

$$\begin{aligned} A_r &= \sqrt{I} \cos \theta \\ A_i &= \sqrt{I} \sin \theta, \end{aligned} \quad (56)$$

são satisfeitas. Substituindo (50) em (54), obtemos

$$p(I, \theta) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi\sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{2\sigma^2}\right) & I \geq 0 \\ 0 & -\pi \leq \theta < \pi \\ & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (57)$$

A função de densidade marginal da fase é deduzida de

$$p(\theta) = \int_{-\pi}^{\pi} p(I, \theta) dI = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} & -\pi \leq \theta < \pi \\ 0 & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (58)$$

Da mesma forma, a função de densidade marginal da intensidade é dada por

$$p(I) = \int_{-\pi}^{\pi} p(I, \theta) d\theta = \begin{cases} \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{2\sigma^2}\right) & I \geq 0 \\ 0 & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (59)$$

O enésimo momento de intensidade de speckles é definido como

$$\langle I^n \rangle = \int_0^{\infty} I^n p(I) dI, \quad (60)$$

usando a equação (59), obtemos:

$$\langle I^n \rangle = n! (2\sigma^2)^n. \quad (61)$$

Para $n = 1$ temos que $\langle I \rangle = 2\sigma^2$, substituindo esse resultado na equação (61):

$$\langle I^n \rangle = n! \langle I \rangle^n. \quad (62)$$

Então, a variação pode ser deduzida como:

$$\begin{aligned} \langle I^2 \rangle &= 2\langle I \rangle^2 \\ \sigma_I^2 &= \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 = \langle I \rangle^2. \end{aligned} \quad (63)$$

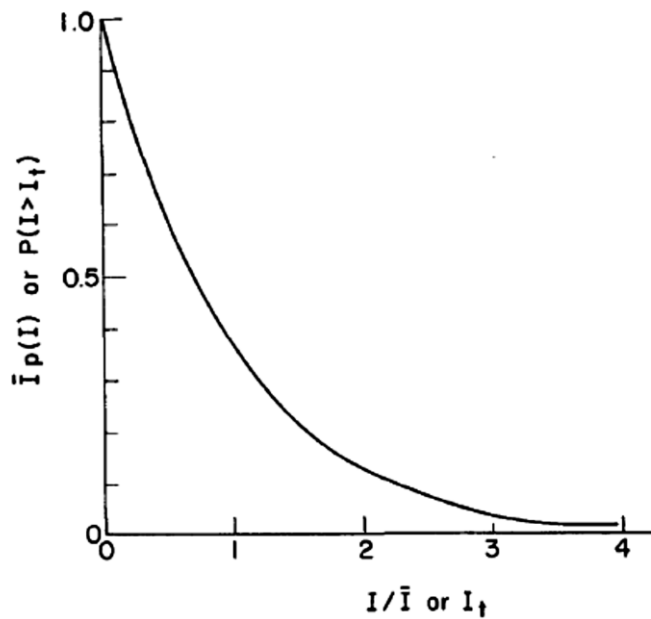
Como pode ser visto na equação (63), o desvio padrão σ_I da intensidade do speckle é igual à intensidade média.

Substituindo a equação (61) com $n = 1$ na equação (59), obtemos

$$p(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right), \quad (64)$$

onde essa equação é satisfeita para $I \geq 0$, caso contrário, $p(I) = 0$. A função de densidade de probabilidade da equação (64) é ilustrada na figura 7.

Figura 7 - Função de densidade de probabilidade de um padrão de speckle polarizado.



Fonte: Goodman (1976)

Uma característica fundamentalmente importante da distribuição exponencial negativa é que seu desvio padrão é exatamente igual à média. Assim, o contraste de um padrão granulado polarizado, conforme definido por

$$C = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle} \quad (65)$$

é sempre unidade. Aqui está a razão para a impressão subjetiva de que as variações de irradiância em um padrão típico de speckles são de fato uma fração significativa da média.

2.3.3 Estatística de segunda ordem

As estatísticas de segunda ordem e de ordem superior contêm informações sobre as correlações espaciais ou temporais da intensidade. Os momentos das estatísticas de segunda ordem indicarão, portanto, o tamanho da granularidade dos speckles e sua distribuição no padrão de intensidade granular. A análise de correlação é uma maneira de comparar as intensidades em pontos ou instantes distintos de uma imagem, com o objetivo de avaliar a evolução do speckle no espaço ou no tempo. Existem duas categorias de funções de correlação, comumente denominadas de autocorrelação e correlação cruzada. Quando a correlação é feita de uma grandeza, tal como uma imagem de um padrão de speckle, com ela mesma (espacial ou temporal: mede a correlação da grandeza em um ponto/tempo com a mesma grandeza em outro ponto/tempo) chama-se autocorrelação. Por outro lado, quando a medida é feita para grandezas diferentes, denomina-se correlação cruzada.

Para discutir com mais detalhes a função de correlação de intensidade a partir da estatística de segunda ordem, vamos supor esquematicamente um objeto difuso rotacionando no plano O (dado pela coordenada vetorial $\mathbf{x} = (x, y)$). A luz espalhada é transmitida através do sistema óptico com a função de transferência $\mathbf{K}(\mathbf{X}, \mathbf{x})$ e forma um padrão granular no plano I (dado pela coordenada vetorial $\mathbf{X} = (X, Y)$). Considerando que a amplitude complexa da luz iluminando o plano do objeto e a função de transferência do objeto no tempo t sejam representadas por $U_0(\mathbf{x})$ e $a_0(\mathbf{x}, t)$, respectivamente. Então, a amplitude do speckle no plano de detecção é dada por (OHTSUBO, 1981):

$$a(X, t) = e^{-i\omega t} \int U_0(\mathbf{x}) a_0(\mathbf{x}, t) \mathbf{K}(\mathbf{X}, \mathbf{x}) d^2\mathbf{x}, \quad (66)$$

onde ω é a frequência angular da luz coerente e a_0 é uma função estatística devido à dispersão aleatória de luz do objeto difuso e geralmente é escrita por

$$a_0(\mathbf{x}, t) = \exp\{i\varphi(\mathbf{x}, t)\}. \quad (67)$$

$\varphi(\mathbf{x}, t)$ representa uma variação de fase óptica aleatória no plano do objeto O no tempo t produzida pelo objeto difuso e a amplitude complexa de uma fonte de luz coerente com perfil espacial gaussiano no plano do objeto pode então ser escrita por:

$$U_0(\mathbf{x}) = \exp \left\{ ik \sin(\theta x) + i \frac{k}{2\sigma} |\mathbf{x}|^2 \right\}, \quad (68)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda, λ o comprimento de onda da luz coerente e θ é o ângulo da luz incidente no objeto em relação ao eixo óptico e σ denota a curvatura da frente de onda no plano do objeto. Usando a amplitude complexa a , a intensidade no plano de detecção é definida por:

$$I(X, t) = a(X, t)a^*(X, t). \quad (69)$$

Supondo que a área iluminada pela luz coerente é suficientemente maior do que a rugosidade microscópica do objeto difuso. Uma vez que muitas células de espalhamento no objeto difuso contribuem para formar a amplitude complexa a no plano de detecção, a amplitude complexa A pode ser assumida como obedecendo ao processo aleatório gaussiano complexo. Então, a função de correlação de espaço-tempo normalizada da intensidade da luz de espalhamento é dada por:

$$g^{(2)} = \frac{\langle I(\mathbf{X}_1, t_1)I(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}{\langle I(\mathbf{X}_1, t_1) \rangle \langle I(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}. \quad (70)$$

Usando a relação de Siegert (SIEGERT, 1943), a correlação de intensidade de segunda ordem (ou correlação de campo de quarta ordem) pode ser explicada em termos da correlação de intensidade de primeira ordem (campo de segunda ordem) (GOODMAN, 2000):

$$g^{(2)} = 1 + |g^{(1)}|^2 \quad (71)$$

onde $g^{(1)}$ é a função de correlação da amplitude normalizada

$$g^{(1)} = \frac{\langle a(\mathbf{X}_1, t_1) a^*(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}{\sqrt{\langle |a(\mathbf{X}_1, t_1)|^2 \rangle \langle |a(\mathbf{X}_2, t_2)|^2 \rangle}}. \quad (72)$$

A função de correlação de intensidade pode ser calculada eletronicamente ou digitalmente. Na primeira opção, a correlação pode ser feita instantaneamente durante a medição usando correlacionadores eletrônicos. Outra opção é salvar os dados de medição, a partir de sinais de foto-corrente detectados com um par de detectores separados a uma certa distância um do outro e depois fazer as correlações digitais, ou capturando as imagens do padrão de speckle por uma câmera CCD e depois transladando uma imagem na outra (este é o método que será utilizado para os experimentos descritos nesta dissertação). Isso pode exigir algum tempo de computação, mas permite investigar o sistema com mais detalhes. Uma vez que os dados são armazenados, vários cálculos podem ser feitos para analisar os resultados.

Os trabalhos desenvolvidos nesta dissertação focaram apenas no uso da função de correlação espacial, ou seja, a parte da correlação temporal não será considerada. Abordaremos a autocorrelação como sendo a correlação feita entre padrões de speckles gerados com a mesma intensidade (I), sendo representada pela seguinte equação:

$$g^{(2)}(\Delta r) = \frac{\langle \int d^2r I(r) I(r+\Delta r) \rangle}{\int d^2r \langle I(r) \rangle \langle I(r+\Delta r) \rangle}, \quad (73)$$

onde a integração significa que a imagem está sendo transladada em todas as direções.

Por outro lado, a correlação cruzada será abordada como uma correlação entre padrões de speckles gerados por intensidades diferentes (I_1 e I_2), representada pela equação:

$$g^{(2)}(\Delta r) = \frac{\langle \int d^2r I_1(r) I_2(r+\Delta r) \rangle}{\int d^2r \langle I_1(r) \rangle \langle I_2(r+\Delta r) \rangle}. \quad (74)$$

Ambas configurações serão discutidas com mais detalhes no capítulo de análise dos resultados.

3 REFRAÇÃO NÃO LINEAR: TÉCNICAS DE MEDIÇÃO E ANÁLISE

3.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior, vários processos que podem causar variação no índice de refração a partir da intensidade do campo elétrico óptico incidente foram apresentados, cada um com seu próprio tempo de resposta característico. Este capítulo é dedicado a discutir a análise das técnicas de varredura-Z e $D4\sigma$ para não linearidades de origem térmica, que corresponde ao efeito predominante nos nossos experimentos devido à alta taxa de repetição (76 MHz) da fonte de luz laser utilizada. Neste tipo de fontes, o efeito térmico cumulativo prevalece sempre que a separação de tempo entre pulsos sucessivos é menor que o tempo característico, $t_c = w^2/4D$, onde w é o raio do feixe e D é a difusividade térmica do material (em $cm^2 s^{-1}$). Nesta situação, a amostra não atinge a temperatura de equilíbrio no intervalo de tempo entre dois pulsos sucessivos. Como resultado, o aquecimento induzido pelo pulso individual se acumula. Um estado estacionário é alcançado quando a taxa de geração de calor na região iluminada da amostra torna-se igual à taxa de difusão de calor nas redondezas. Esta distribuição espacial de temperatura resulta na criação de um gradiente de índice de refração temporário na amostra que atua como uma lente (GORDON et al., 1965).

3.2 TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA MEDIR O ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR

Interações luz-matéria em intensidades ópticas que resultam no que conhecemos hoje como fenômenos ópticos NLs se tornaram ferramentas poderosas para caracterizar materiais fotônicos, bem como para aplicações em diferentes campos dedicados a fabricação de dispositivos ópticos e fotônicos. A caracterização das propriedades ópticas não lineares dos materiais é de grande interesse em vários campos da física, tanto do ponto de vista fundamental como aplicado. Em particular, grande esforço tem sido dedicado à determinação da susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, para serem usados como limitadores ópticos (SHRIK et al., 1993), chaves ópticas (EEVON et al., 2016), moduladores ópticos (Sun et al., 2016), entre outros. Para isto, várias técnicas foram usadas para caracterizar respostas ópticas não lineares, tais como: varredura Z (BAHAE et al., 1990), $D4\sigma$ (BOUDEBS et al., 2013), mistura degenerada de quatro ondas (DFWM) (SUTHERLAND, 2003), interferometria

não linear (MORAN et al., 1975), rotação de elipse (OWYOUNG, 1973), geração óptica de terceiro harmônico (MAKER; TERHUNE, 1965), medições de distorção de feixe (WILLIAMS et al., 1984), e experimentos de fotoacústica (BAE t al., 1982).

A técnica de varredura-Z, descrita no Apêndice A, é a técnica mais amplamente utilizada para medir as propriedades ópticas não lineares dos materiais por causa de sua simplicidade e facilidade de uso. Ela fornece um método altamente sensível e direto para determinar tanto o sinal quanto a magnitude da parte real e imaginária da suscetibilidade, proporcionais ao índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear, respectivamente. Na configuração típica para a medição do n_2 , a amostra é movida ao longo do eixo de propagação (eixo z) do feixe de laser gaussiano polarizado próximo à posição focal de uma lente convergente. O sinal transmitido é registrado por um detector colocado no campo distante atrás de uma pequena abertura. Uma curva característica de intensidade coletada versus a posição da amostra é obtida e o índice de refração não linear é calculado de acordo com o formalismo de Sheik-Bahae, no qual a caracterização da refração não linear é geralmente simplificada pela exploração de uma solução analítica para a transmitância normalizada que pode ser derivada para a intensidade no eixo ($S \approx 0$, abertura muito pequena) na condição de campo distante e para não linearidades locais que cumpram a condição de: $|\Delta\Phi_0| \ll 1$ (KOGELNIK; LI, 1966), mediante a seguinte expressão:

$$T(x, S \approx 0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)}, \quad (75)$$

onde $x = z/z_0$. Um parâmetro também muito útil é a diferença entre o máximo e o mínimo da transmitância normalizada, que pode ser obtida numericamente a partir da equação (75). Para a abertura $S \approx 0$ e variação de fase pequena, essa distância pico-vale é dada por:

$$\Delta T_{PV} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0|. \quad (76)$$

Como $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}$, logo, n_2 poderá ser determinado da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}}{0,406(1-S)^{0,25} 2\pi I_0 L_{eff}}. \quad (77)$$

Embora a técnica de Z-scan seja muito utilizada devido a sua simplicidade e alta sensibilidade, o uso de aberturas rígidas (físicas) com lasers pulsados apresentando flutuações na posição transversal de saída dos pulsos do laser (*beam pointing fluctuations*), pode ser uma limitação severa resultando em uma menor sensibilidade e também uma pequena relação sinal-ruído. Outra desvantagem está relacionada à dificuldade de distinção entre as origens físicas dos efeitos de autofocalização ou autodesfocalização que podem levar à uma má interpretação dos resultados. Além disso, o uso de vários disparos de laser para obter o perfil Z-scan pode causar ablação e danos ópticos dentro de materiais frágeis, materiais orgânicos e biológicos, que podem ser danificados por múltiplos pulsos de laser (GANEEV et al., 2012) ou quando efeitos fotoinduzidos ocorrem em sólidos (BOUDEBS; ARAUJO, 2004). E por último, a dificuldade que motivou ao desenvolvimento deste trabalho que é baseado na deficiência da técnica de Z-scan para medições de meios que possuem alto grau de espalhamento, conduzindo a erros significativos nas medidas do n_2 , pois a técnica não distingue se a variação da luz transmitida durante a medição se deve ao espalhamento linear da luz ou à não linearidade efetiva da amostra (JORGE, 2015).

Outro método comum para medir a refração não linear de diversos solventes e/ou coloides é através das mudanças em campo distante da largura de um feixe intenso propagando-se dentro de um meio NL. Essa técnica, denominada de $D4\sigma$ foi introduzida por (BOUDEBS et al., 2013) com o objetivo de permitir uma maior confiabilidade e sensibilidade nas medições de propriedades não lineares superando limitações que as técnicas com abertura rígida apresentavam. Da mesma forma que o Z-scan, no método $D4\sigma$ também se tem uma varredura da amostra ao longo da direção de propagação ao redor da cintura mínima de um feixe de luz. No entanto, enquanto o Z-scan determina a resposta refrativa NL considerando a luz transmitida por uma pequena abertura, o $D4\sigma$ determina a largura do feixe usando o momento de irradiância transversal (TIM). Seguindo a abordagem feita por (AMARAL et al., 2016), no qual os autores descrevem as mudanças na propagação de momentos de irradiância devido aos processos genéricos de refração e absorção NL, é possível obter uma relação entre os momentos de irradiância transversal do feixe nos regimes linear e NL ao longo das principais direções do feixe no campo distante. Na ausência de absorção NL e assumindo que o plano do detector está em $d \gg z$:

$$\frac{m_{2,0}^{(NL)}(d)}{m_{2,0}^{(lin)}(d)} = 1 - \frac{\Phi_0^{(NL)}/\sqrt{2}}{(1+\bar{z}_2^2)^{1/2}} \frac{\bar{z}_1}{(1+\bar{z}_1^2)^{3/2}} + \frac{4}{9} \frac{(\Phi_0^{(NL)})^2/\sqrt{3}}{(1+\bar{z}_2^2)} \frac{1}{(1+\bar{z}_1^2)^2}. \quad (78)$$

No qual, $\Phi_0^{(NL)} = k_0 n_2 I_0 l$ é o deslocamento de fase no eixo para amostras finas e os fatores de $\sqrt{2}$ e $\sqrt{3}$ estão associados com as médias temporais da resposta NL para detectores lentos. A curva para $m_{0,2}^{(NL)}(d)/m_{0,2}^{(lin)}(d)$ é obtida trocando os subíndices 1 e 2 na Equação (78). Outra forma de obter a variação de fase, similar à técnica de varredura Z, para o caso de um feixe com perfil circular, é a partir da análise da variação pico-vale (Δm) para $\Phi_0^{(NL)} \ll 1$:

$$\Delta m = 0,459 \Phi_0^{(NL)}. \quad (79)$$

Ao usar o método D4 σ , deve-se calcular o centroide do feixe antes de processar a cintura do feixe. Esse processamento equivale a acompanhar as flutuações na posição transversal de saída dos pulsos do laser (*beam pointing fluctuations*), permitindo a redução do ruído que poderia aparecer com aberturas rígidas como as usadas na técnica de Z-scan. Por outro lado, a necessidade de se obter o centroide pode dificultar as medidas para materiais com alto grau de espalhamento, pois o padrão de intensidade gerado pelas partículas espalhadoras pode dificultar a detecção da posição do centroide. Além disso, o espalhamento pode afetar significativamente a medida de largura por introduzir luz em valores maiores de x, y (longe do centroide) que podem ser devido ao espalhamento linear apenas e isto prejudica a media de largura linear e consequentemente, a medida não linear.

3.3 MODELOS TEÓRICOS PARA DESCREVER NÃO LOCALIDADE DA REFRAÇÃO NÃO LINEAR

A análise das técnicas descritas nas seções anteriores foi inicialmente desenvolvida para medir não linearidades locais, isto é, fenômenos não lineares excitados em regiões localizadas correspondentes ao volume de iluminação da amostra irradiada pelo laser. As não linearidades de origem eletrônica, descritos na seção 2.2.2, correspondem a um claro exemplo de não linearidades locais. Entretanto, as não linearidades de origem térmica são caracterizadas por apresentar um comportamento não local, onde o fenômeno óptico não linear é induzido na região além do volume de excitação da amostra. Atualmente existem alguns modelos para o

tratamento dos dados obtidos por varredura Z em materiais com não lineares térmicas, tais como: modelo de lente térmica (CARTER; HARRIS, 1984), da lente térmica aberrante (SHELDON et al., 1982) e modelo não local (RAMÍREZ et al., 2011).

O modelo de lente térmica é fundamentado nos estudos de Gordon et al. em 1964 referentes aos efeitos do aquecimento local devido à absorção da luz na propagação de um feixe gaussiano e tem como princípio a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT). A consequente mudança no comprimento do caminho óptico induzida pelo aumento de temperatura irá produzir um elemento óptico semelhante a uma lente na amostra, a chamada lente térmica, que poderá mudar a intensidade do centro do feixe laser. Esta mudança depende das propriedades ópticas e térmicas do material analisado, tais como o coeficiente de absorção óptica, a condutividade, a difusividade térmica e a variação do índice de refração com a temperatura (dn/dT). Para a maioria dos líquidos, dn/dT é negativo pois, o índice de refração é proporcional a densidade e esta muda com a temperatura. Sendo assim, à medida que a lente se desenvolve, há uma queda na intensidade do feixe propagado. Em sólidos, dn/dT pode ser positivo ou negativo, dependendo da composição da amostra. Para o caso de amostras com alta mudança da polarizabilidade eletrônica com a temperatura, dn/dT pode ser positivo e assim o feixe laser será convergido depois de passar pela amostra (BAESSO et al., 1994).

Para o modelo de lente térmica a transmitância normalizada do z-scan, tipicamente expressada pela equação (75) no modelo local, é reescrita da seguinte forma (CARTER; HARRIS, 1984):

$$T(x) = \left[1 + \frac{2\theta_{TL}x}{1+x^2} + \frac{\theta_{TL}^2}{1+x^2} \right]^{-1}, \quad (80)$$

onde

$$\theta_{TL} = 2,303P \left(\frac{dn}{dT} \right) \frac{F}{\lambda k} \quad (81)$$

é o ângulo de deflexão de indução térmica, k é a condutividade térmica, F é a absorvância, $2,303P$ representa a potência absorvida e $x = z/z_0$. Entretanto, o modelo não é exato, uma vez que considera somente a parte central do gradiente de índice de refração e desconsidera as partes periféricas deste.

Em 1982, S. J. Sheldon e seus colaboradores propuseram um novo modelo teórico que leva em consideração a aberração esférica durante a formação da lente térmica: O modelo de lente térmica aberrante. Nessa nova formulação, o gradiente de temperatura e a variação do índice de refração são considerados em sua forma integral, sem aproximações, e o efeito que a variação do índice de refração causa no feixe que atravessa a amostra é apenas uma mudança de fase devido uma pequena perturbação na propagação. Sendo assim, a teoria da difração de Fresnel-Kirchoff pode ser utilizada para encontrar o transiente na intensidade no centro do feixe laser no campo distante, se baseando na suposição de que a absorbância da amostra é pequena e que o raio do feixe dentro da amostra é quase constante. Nesse caso, os termos de θ são mantidos quando a transmitância normalizada do z-scan para esse modelo for dada pela seguinte expressão (CARTER; HARRIS, 1984):

$$T(x) = -1 + \left\{ 1 - \theta \tan^{-1} \left(\frac{2x}{3+x^2} \right) + \left[\frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2x}{3+x^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{1+x^2}{9+x^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1}. \quad (82)$$

Ambas as expressões analíticas (80 e 82) correspondem a modelos aproximados que simulam as variações de transmitância devido aos efeitos de lente térmica, induzidos pelo gradiente de temperatura na região da amostra excitada pelo feixe laser. Entretanto, quando o perfil de alteração do índice de refração fotoinduzido é maior ou menor do que o perfil de intensidade incidente, o meio não linear é considerado não local. Sendo assim, diferentes dependências precisam ser consideradas a respeito da magnitude da mudança de fase não linear no eixo. O modelo não local foi estabelecido por García-Ramírez et al. em 2011 considerando um feixe gaussiano de comprimento de onda λ , com amplitude de campo $E(r, z)$, propagando-se na direção z . Este feixe ilumina uma amostra não linear fina definida a uma distância z da cintura. O campo de saída E_{out} após o meio fino é fornecido por:

$$E_{out} = E(r, z) \exp(-i\Delta\phi(r, z)), \quad (83)$$

onde $E(r, z)$ é a amplitude do campo do feixe gaussiano na entrada da amostra, r é a coordenada radial e $\Delta\phi(r, z)$ é a variação de fase não linear que para um meio não local geral é dada por (RAMÍREZ et al., 2011):

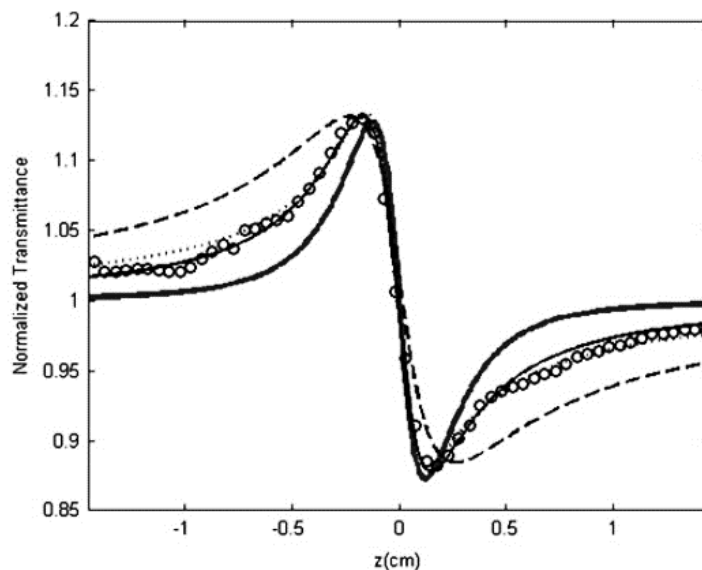
$$\Delta\Phi(r, z) \approx \Delta\Phi_0(z, m) \exp(-mr^2/w(z)^2). \quad (84)$$

No qual,

$$\Delta\Phi_0(z, m) = \frac{\Delta\Phi_0^{(NL)}}{(1+(z/z_0)^2)^{m/2}}, \quad (85)$$

onde $\Delta\Phi_0^{(NL)}$ é a variação máxima de fase fotoinduzida no eixo após o meio não linear ser colocado em $z = 0$, e m é o parâmetro que indica a localidade ou a não localidade, podendo ser qualquer número real positivo. Quando a mudança de fase não linear segue a distribuição de intensidade incidente, a resposta do material é considerada como local e o parâmetro m assume um valor específico $m = 2$. Para qualquer valor de m diferente desse, a não linearidade do meio será considerado como não local (RAMIREZ, et al., 2010; SAMAD; VIEIRA, 1998). A figura 8 mostra curvas teóricas obtidas a partir dos 3 modelos descritos nesta seção. Cabe mencionar que o modelo não local não permite obter uma expressão analítica para a transmitância normalizada. Portanto, os ajustes mediante o modelo não local requerem o uso de ferramentas computacionais para encontrar a solução numérica da equação (83).

Figura 8 - Curvas experimentais (círculos vazados) e z-scan calculadas para a amostra nanopartículas de ouro, utilizando um laser de íon de argônio com comprimento de onda de 514 nm com uma potência incidente de 2,5 mW. Adaptando com o: modelo Sheik-Bahae (linha cinza), modelo de lente térmica (linha tracejada), modelo de lente térmica aberrante (linha pontilhada) e o modelo não local (linha preta).



Fonte: Ortega et al. (2014)

Na figura 8, a curva z-scan obtida com o modelo local (linha cinza) de Sheik-Bahae (SHEIK-BAHAE, 1990) foi obtida utilizando $\Delta\phi_0 = -0,2\pi \text{ rad}$. A linha tracejada corresponde ao modelo de lente térmica, no qual um valor de $\phi_{TL} = 0,04\pi \text{ rad}$ foi utilizado na equação (80). A linha pontilhada corresponde ao modelo de lente térmica aberrante, onde um valor de $\phi = 0,08\pi \text{ rad}$ foi utilizado na equação (82). Por fim, a linha preta corresponde ao modelo não local com $m = 0,4$ e $\Delta\phi_0 = -0,18\pi \text{ rad}$.

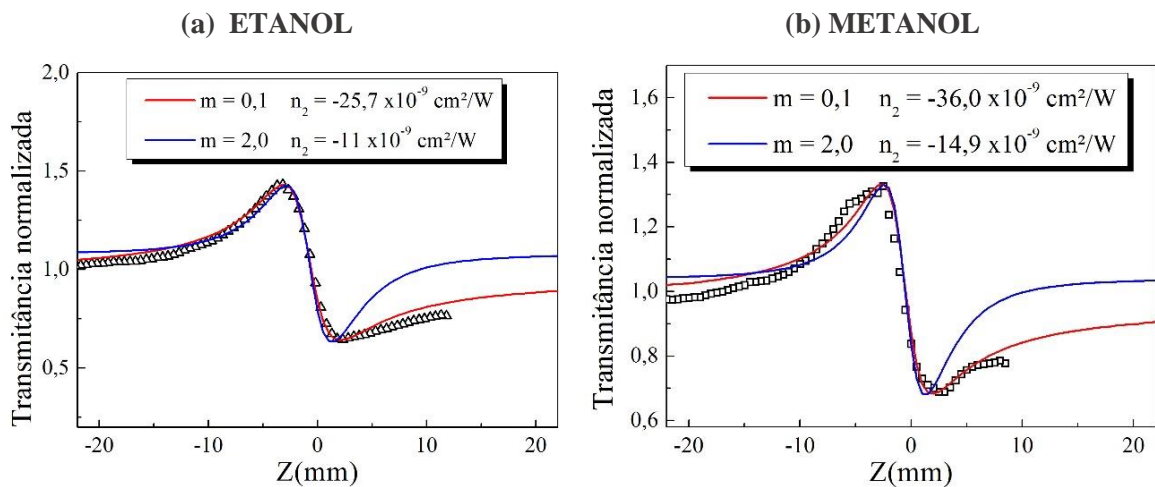
3.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE TERCEIRA ORDEM NÃO LOCAL PARA DIFERENTES SOLVENTES

Nessa seção é descrito os resultados obtidos experimentalmente usando as técnicas de Z-scan e $D4\sigma$, a fim de investigar a resposta óptica não linear, do tipo não local presente no nosso experimento. Utilizamos como fonte de luz um laser de femtossegundos de Titânio: Safira (Coherent Mira-900F) centrado em um comprimento de onda de 788 nm , com taxa de repetição de 76 MHz e duração de pulso de 100 fs . O arranjo experimental foi típico de uma técnica de Z-scan convencional, como descrito na seção 3.2.1, onde foi usado uma lente de 10 cm de distância focal para focalizar o feixe. O raio do feixe no foco foi de aproximadamente $25 \mu\text{m}$. Uma lâmina de meia onda seguida de um polarizador foi usada para calibrar e controlar a potência incidente na amostra, a qual foi colocada em uma cubeta de quartzo com espessura de 1 mm . A amostra foi deslocada ao longo do eixo de propagação do feixe, em torno do foco da lente, e a luz transmitida por ela foi detectada por uma câmera CCD. Diferente dos experimentos típicos de Z-scan que usam fotodetectores, uma câmera CCD foi utilizada no nosso experimento para obter as curvas de Z-scan e $D4\sigma$ simultaneamente, onde uma fenda virtual foi aplicada para a análise de Z-scan. As curvas experimentais e seus respectivos ajustes, referentes as duas técnicas, foram obtidas para o etanol e metanol, como mostrado nas figuras 9 e 10, e os dados experimentais foram ajustados aos modelos local ($m = 2,0$) e não-local ($m < 2,0$).

A figura 9 mostra as curvas de fenda fechada de varredura Z, onde a fenda virtual foi criada no centro do feixe transmitido com um raio de $0,5 \text{ mm}$. Apesar da curva de varredura Z poder ser ajustada por uma expressão analítica para o modelo local, usando a equação (75), ambos os ajustes (linhas sólidas vermelhas e azuis) foram realizados com simulações numéricas como descrito no modelo não local (seção 3.3). Nos ajustes, a linha vermelha corresponde ao modelo não-local, com $m = 0,1$, e a linha azul corresponde ao modelo local, com $m = 2$

(RAMÍREZ et al., 2010). Como pode ser notado, usando o modelo local é possível ajustar uma curva coincidindo os valores máximos e mínimos da transmitância normalizada. Porém, a distância de separação, na posição do eixo z, entre o pico e o vale apresentou-se menor que os pontos experimentais. Por outro lado, o modelo não local, usando $m = 0,1$, exibe um ajuste mais satisfatório dos resultados experimentais.

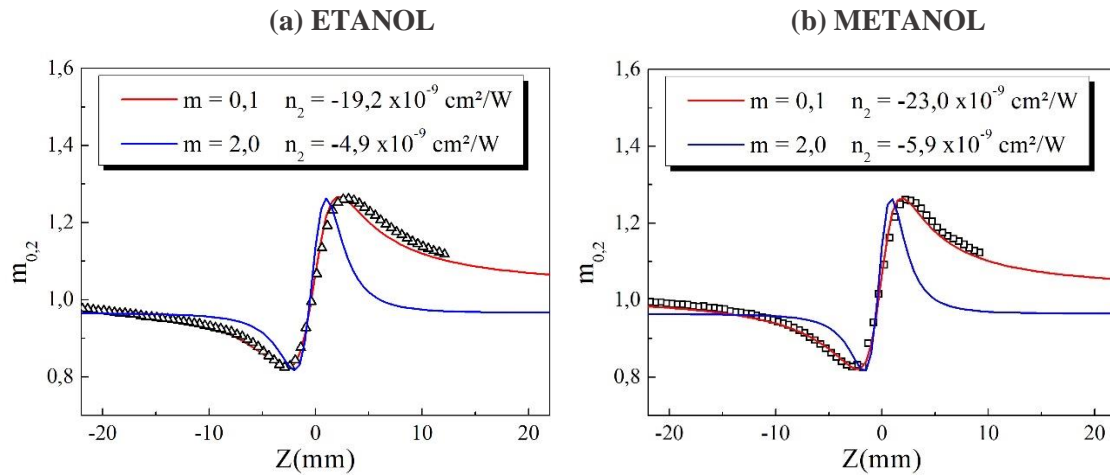
Figura 9 - Curvas experimentais (triângulos vazados) da técnica de varredura Z para o (a) etanol e (b) metanol, em potência incidente de 227 mW, e ajustadas para o modelo não-local (linha vermelha) e local (linha azul).



Os perfis de varredura Z da figura 9 apresentam perfis pico-vale (da esquerda à direita) que surgem devido a amostra atuar como uma lente desfocalizadora. Entretanto, as curvas de $D4\sigma$ da figura 10 para as amostras autodesfocalizadoras apresentam um perfil inverso (vale-pico) devido a medida corresponder a análise dos momentos de segunda ordem ao invés da transmitância de intensidade. Isto é, quando a transmitância aumenta, o tamanho do feixe, e consequentemente o $m_{0,2}$, diminui, e vice-versa.

Vale ressaltar que quando o ajuste é feito com o modelo local ($m = 2,0$), o índice de refração não linear do etanol medido neste trabalho ($n_2 = -4,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$) está em concordância com os valores reportados na literatura ($n_2 = -4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$) (BAUTISTA et al., 2021). Entretanto, quando é considerado o comportamento não linear do tipo não local da amostra, que ajusta adequadamente os resultados experimentais, o índice de refração não linear de origem térmico do etanol é de $n_{(2,th)} = -19,2 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ e do metanol de $n_{(2,th)} = -23,0 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$, usando $D4\sigma$.

Figura 10 - Curvas experimentais (quadrados vazados) da técnica de $D4\sigma$ para o (a) etanol e (b) metanol, em potência incidente de 119 mW e ajustadas para o modelo não-local (linha vermelha) e local (linha azul).

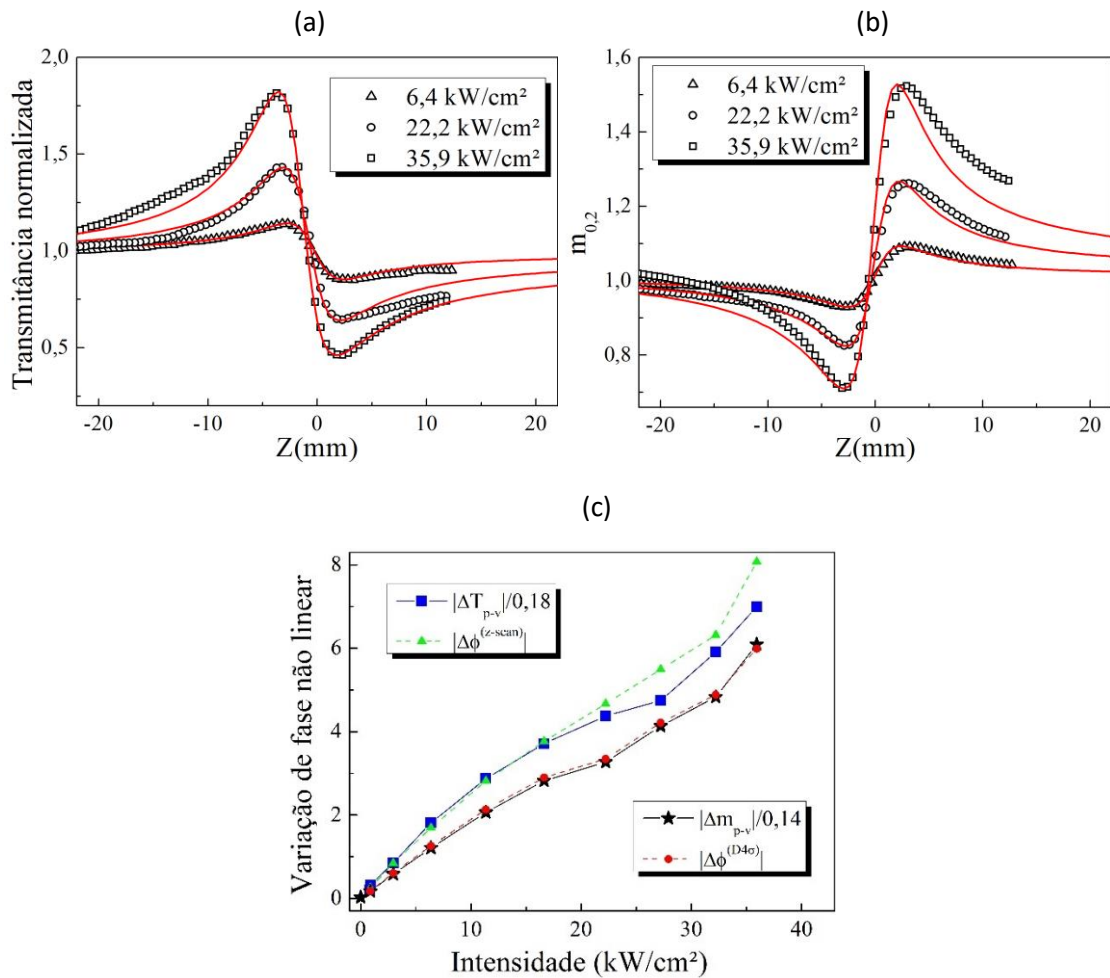


Fonte: Autora (2021)

Nas figuras abaixo estão ilustrados os pontos experimentais obtidos através das técnicas Z-scan e $D4\sigma$ ajustados pelo modelo térmico não local ($m = 0,1$) para a amostra de etanol, em três intensidades diferentes [figura 11 (a e b)]. As linhas sólidas correspondem a solução numérica da equação (83), seguido por uma propagação de 31 cm, no espaço livre (até a posição do detector), usando como parâmetro de ajuste o índice de refração não linear (n_2) e o parâmetro de não localidade (m).

Como vimos nas seções 3.2.1 e 3.2.2, a variação pico-vale da transmitância normalizada (Z-scan) e do segundo momento ($D4\sigma$) é proporcional à variação de fase não linear. Essas aproximações se tornam igualdades através de uma constante que depende dos parâmetros obtidos pela caracterização da largura do feixe sob propagação, exemplo: fator de qualidade, comprimento de Rayleigh e cintura do feixe. Na figura 11(c) as curvas referentes à variação de fase NL foram obtidas por meio de $\Delta\Phi_0 = kn_2I_0L_{eff}$, e a relação de igualdade foi satisfeita por meio das constantes: $|\Delta T_{p-v}^{(z-scan)}| = 0,18\Delta\phi_{z-scan}^{NL}$ e $|\Delta m_{p-v}^{(D4\sigma)}| = 0,14\Delta\phi_{D4\sigma}^{NL}$. Além disso, como esperado, a variação de fase não linear depende linearmente da intensidade incidente, indicando que a não linearidade térmica do etanol é de terceira ordem.

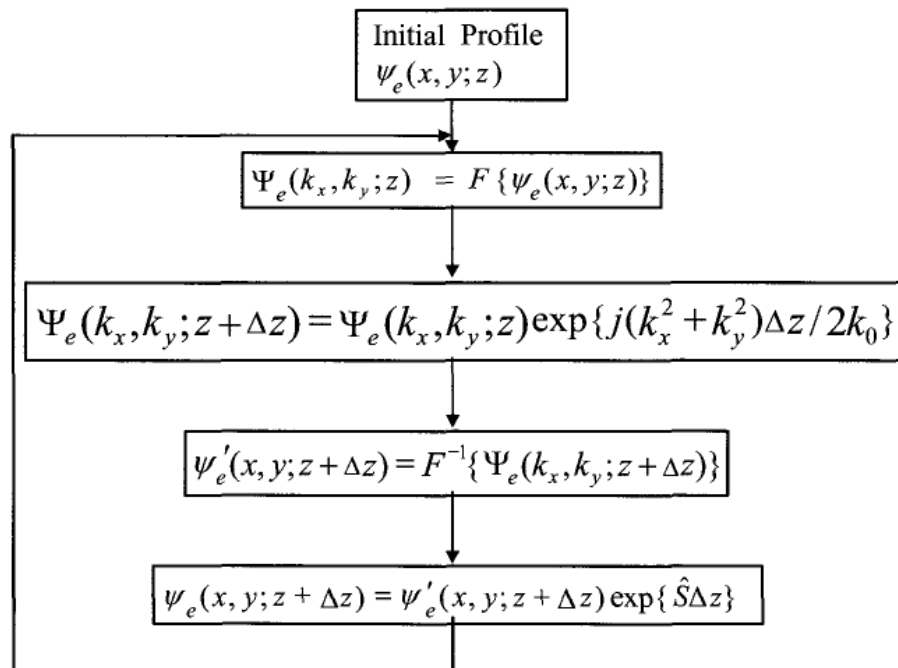
Figura 11 - Curvas experimentais para (a) varredura Z e (b) D4 σ , calculadas para amostra de etanol puro e ajustadas com o modelo térmico não-local (linha vermelha) para três intensidades diferentes: 6,4 kW/cm² (triângulos vazados), 22,4 kW/cm² (círculos vazados) e 35,9 kW/cm² (quadrados vazados) e (c) relação entre variação de fase NL e variação de pico-vale para a técnica de Z-scan e D4 σ .



Fonte: Autora (2021)

A simulação da propagação do feixe no espaço livre (e posteriormente no difusor) foi implementada usando o método de propagação de feixe Split-Step (também chamado simplesmente de método de propagação de feixe - BPM), utilizando a linguagem de programação python. Um diagrama de fluxo esquemático do BPM em sua forma mais simples é mostrado na figura 12, em que um loop recursivo é iterado até que a distância final seja alcançada. Neste fluxograma, x e y se referem às coordenadas transversais, z é a direção de propagação, $\psi_e(x, y; z)$ corresponde ao perfil do campo inicial depois de passar pelo difusor, $\hat{S} = 0$ para o espaço livre. Para mais detalhes, ver (POON; KIM, 2006).

Figura 12 - Diagrama de fluxo para o método de propagação do feixe.



Fonte: Poon; Kim (2006)

4 A TÉCNICA DE IC-SCAN (INTENSITY CORRELATION-SCAN)

4.1 INTRODUÇÃO

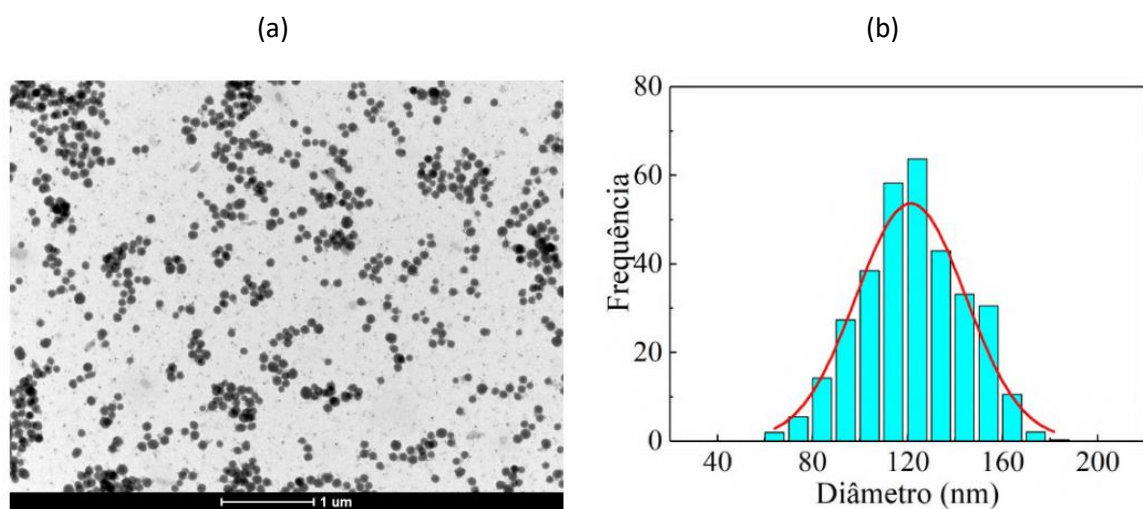
Neste capítulo descreveremos a montagem experimental e os resultados obtidos para a técnica desenvolvida durante o projeto de mestrado, bem como a descrição das amostras utilizadas. A nova técnica baseia-se na análise da função de correlação de intensidade para determinar o índice de refração não linear, n_2 , principalmente em meios espalhadores. A técnica tem sido nomeada de IC-scan (do inglês *Intensity Correlation - scan*).

4.2 DESCRIÇÃO DOS MEIOS ESPALHADORES

4.2.1 Nanopartículas de sílica em etanol

As NPs de sílica usadas como centros espalhadores foram sintetizadas por um método proposto por Stöber (STÖBER et al., 1968), devido sua simplicidade de execução e por permitir o controle adequado de características das NPs, tais como: tamanho, porosidade e estabilidade. Detalhes sobre a fabricação dessas nanopartículas podem ser encontrados em (OLIVEIRA, 2021).

Figura 13 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da sílica pura (barra de escala: 1 μm), (b) histograma de tamanho de partícula para o coloide contendo nanopartículas de sílica.

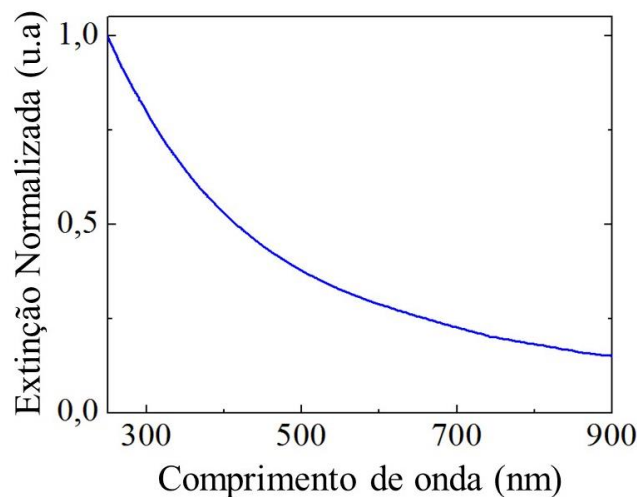


Fonte: Oliveira (2021)

Como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) [figura 13 (a)], as NPs de SiO₂ contidas na suspensão coloidal exibem uma morfologia esférica e uma distribuição bastante homogênea. O histograma da figura 13 (b), revela que o diâmetro médio apresentado pelas nanopartículas de SiO₂ são de 120nm.

Como é conhecido, o espectro de extinção para as nanopartículas de SiO₂ (figura 14) é representando por uma banda larga, principalmente na região mais próxima ao UV-visível (THANH, 2014). Esse comportamento ocorre devido a intensidade de luz transmitida depender de $\frac{1}{\lambda^4}$, em que λ é o comprimento de onda da luz incidente.

Figura 14 – Extinção normalizada de nanopartículas de sílica.



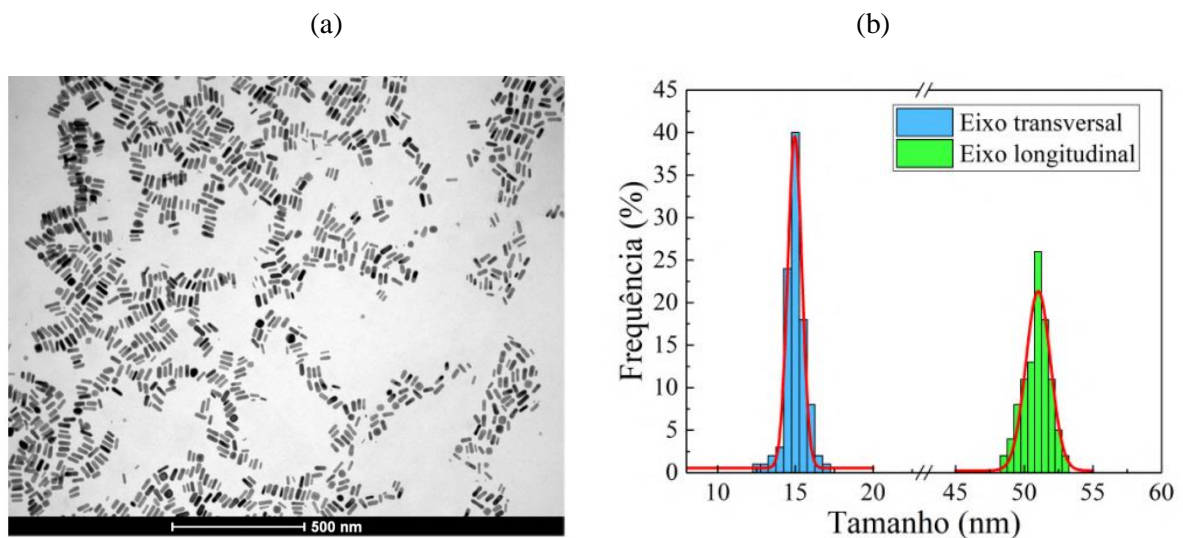
Fonte: Oliveira (2021)

Medindo as dimensões das nanoesferas de sílica nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível estimar a concentração de sílica nas soluções finais como uma razão entre o número de nanobastões e o volume total do coloide (1 mL). Uma concentração média de $9,12 \times 10^{12}$ nanoesferas por mL foi obtida para a primeira amostra. A fim verificar o potencial da técnica de IC-scan para medição de n₂ em meios com alto grau de espalhamento, a concentração de nanopartículas da primeira amostra é incrementada em 5 vezes, obtendo uma concentração de $4,56 \times 10^{13}$ nanoesferas por mL. As respectivas frações volumétricas foram obtidas da razão entre o volume ocupado pelas NPs de sílica e o volume total do coloide, exibindo os seguintes valores para a primeira e segunda amostra: $8,26 \times 10^{-3}$; $4,13 \times 10^{-2}$, respectivamente.

4.2.2 Nanobastões de ouro em água

Para os experimentos descritos nesta dissertação também foram utilizadas amostras contendo nanobastões de ouro suspensos em água, que além de serem partículas espalhadoras exibem uma não linearidade forte comparada a não linearidade do solvente. Os coloides contendo NPs de ouro foram sintetizados quimicamente por um método de crescimento mediado por sementes com adição de íons metálicos (NIKOUBAKHT; EL-SAYED, 2003), todo o seu processo de preparação e caracterização pode ser encontrado em (OLIVEIRA, 2019). Os nanobastões utilizados apresentam uma seção transversal circular de diâmetro de $15,0 \pm 0,6nm$ e comprimento de $\approx 51,0nm$ [figura 15(b)], correspondente a uma razão de aspecto de 3,4. A figura 15 (a) exibe uma imagem que foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

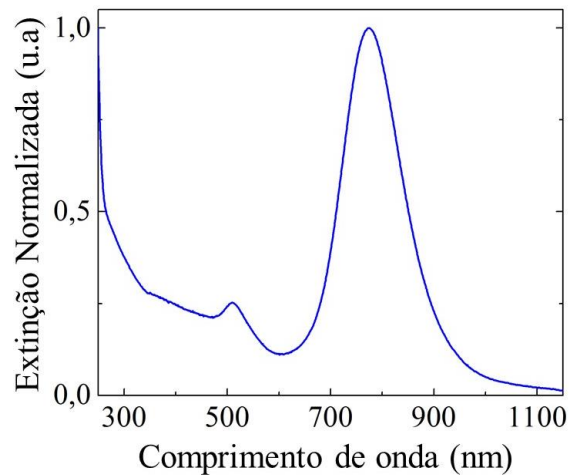
Figura 15 – (a) Imagens de MET do coloide de nanobastões de ouro.



Fonte: Oliveira (2019)

A figura 16 mostra o espectro de extinção linear do coloide contendo nanobastões de ouro. Como esperado para partículas anisotrópicas com morfologia de bastão (OZA et al., 2012), são observados dois picos de extinção correspondentes a oscilações de dipolo elétrico nos modos longitudinal (l-LSP) e transversal (t-LSP), no qual a banda transversal está centrada em $\approx 512nm$ e a longitudinal encontra-se em $774nm$.

Figura 16 – Extinção normalizada de nanobastões de ouro com uma razão de aspecto de 3,4.



Fonte: Oliveira (2019)

A fim de obter as diferentes concentrações de NPs de ouro suspensas em água para a caracterização óptica NL, as amostras foram diluídas em água deionizada em frações volumétrica de $0,25 \times 10^{-4}$; $0,50 \times 10^{-4}$ e $0,75 \times 10^{-4}$.

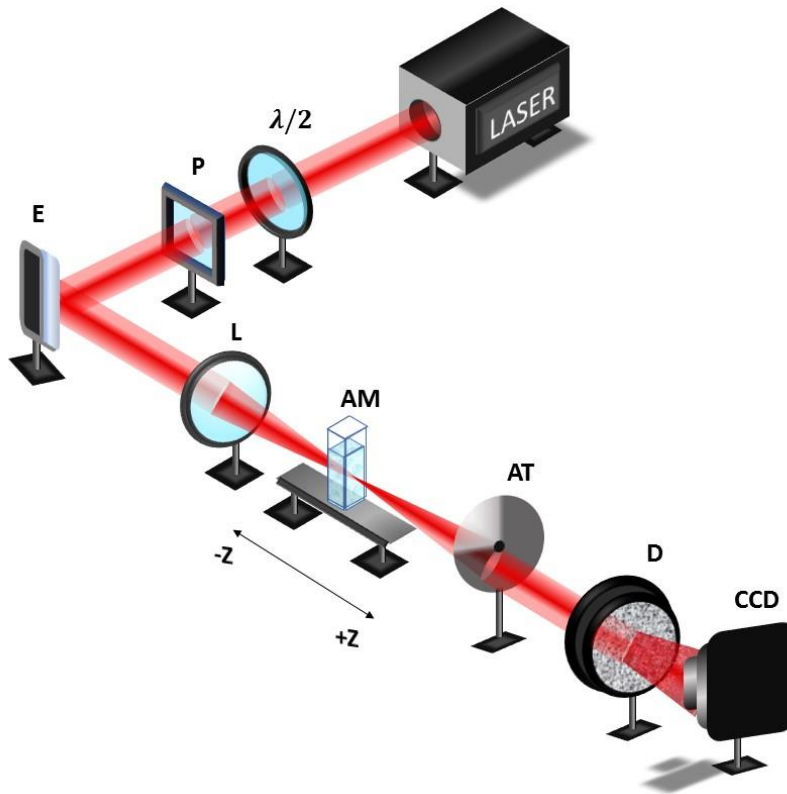
4.3 ARRANJO EXPERIMENTAL

Como foi discutido no capítulo anterior, várias técnicas já foram desenvolvidas anteriormente para a determinação de propriedades ópticas não lineares de materiais. Dentre elas, a mais utilizada é a técnica de varredura Z, devido a sua simplicidade e alta sensibilidade. Porém, quando se trata de meios que possuem alto grau de espalhamento, seus resultados são fortemente influenciados pelas mudanças no perfil do feixe transmitido, resultando na medida de índices de refração incorretos. O trabalho desenvolvido nesta dissertação visa justamente propor uma técnica com a qual seja possível ter uma alternativa mais precisa de medir o índice de refração não linear de soluções com partículas altamente espalhadoras, mediante a análise da função de correlação de intensidade.

Como mostrado na figura 17, a montagem experimental da técnica IC-scan é muito semelhante à usada na técnica de varredura Z e a realização das medidas também são feitas transladando a amostra ao longo da direção z de propagação do feixe incidente. A única diferença na configuração é a adição de um difusor de luz para gerar padrões de speckles que são sensíveis as mudanças da frente de onda induzidas pelos efeitos de autofocalização e autodesfocalização dos meios não lineares. A sensibilidade nas variações das funções de correlação de intensidade dos padrões de speckles, gerados por difusores de luz, frente a

mudanças da frente de onda do feixe incidente foi reportado em um experimento para medidas de pressão dentro de um microcanal deformável (KIM et al., 2017; KIM et al., 2016).

Figura 17 – Montagem experimental utilizada para o experimento de IC-scan



Fonte: Autora (2021)

Na montagem experimental, representada na figura 17, a fonte de iluminação é o mesmo laser de Titânio: Safira (Coherent Mira-900F) centrado em um comprimento de onda de 788 nm , com taxa de repetição de 76 MHz e duração de pulso de 100 fs . O feixe de laser emitido pela cavidade, que apresenta uma polarização linear, passa por uma lâmina de meia onda ($\lambda/2$), que possui a função de girar a orientação da polarização da luz. Após, o feixe passa por um polarizador (P), que permite apenas a componente elétrica na direção do eixo de polarização ser transmitida. Sendo assim, quando giramos a lâmina de meia onda, estamos girando a polarização linear da luz emergente, e consequentemente modificando a amplitude da componente paralela ao eixo do polarizador. Uma vez que a irradiância é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico, de acordo com a Lei de Malus temos que (HECHT, 2017):

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta, \quad (86)$$

onde I_t é a intensidade transmitida pelo polarizador, I_0 é a intensidade da luz incidente e θ é o ângulo entre a polarização linear da luz e o eixo de transmissão do polarizador. Dessa forma, a lâmina de meia onda e o polarizador dispostos um após o outro (nessa ordem), possuem o objetivo de controlar a intensidade do feixe laser que irá incidir na amostra.

Após um espelho (E) que desvia o caminho do feixe em 90° , uma lente convergente (L) de 10 cm de distância focal foi utilizada para focalizar o feixe. O laser passa então pela amostra (AM) colocada em uma cubeta de quartzo com trajeto de 1 mm, e é transmitido por um atenuador de densidade neutra (AT). Esse componente óptico permite a atenuação linear controlada do feixe de luz na faixa de densidade óptica designada e através dele conseguimos regular a intensidade que chega na câmera CCD, evitando sua saturação. Finalmente, o feixe é transmitido pelo difusor (D) (caracterizado na próxima seção), o único elemento adicionado ao aparato experimental convencional da técnica de Z-scan. A luz é então aleatoriamente espalhada por esse elemento rugoso, e o padrão de speckles resultante, capturado por uma câmera digital de alta resolução ($1280 \times 1024px$) que utiliza o sensor CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), consiste em contribuições de muitas áreas independentes de dispersão da superfície.

Para a varredura da amostra, foi utilizado um motor de passos acoplado em um estágio de translação. O sistema de deslocamento computadorizado foi realizado utilizando a linguagem de programação visual LabVIEW. A distância total percorrida pela amostra foi de 3,5cm composta por passos de 0,5mm em torno do foco da lente de 10cm na direção de propagação do feixe, z.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Caracterização do feixe incidente e dos padrões de speckles

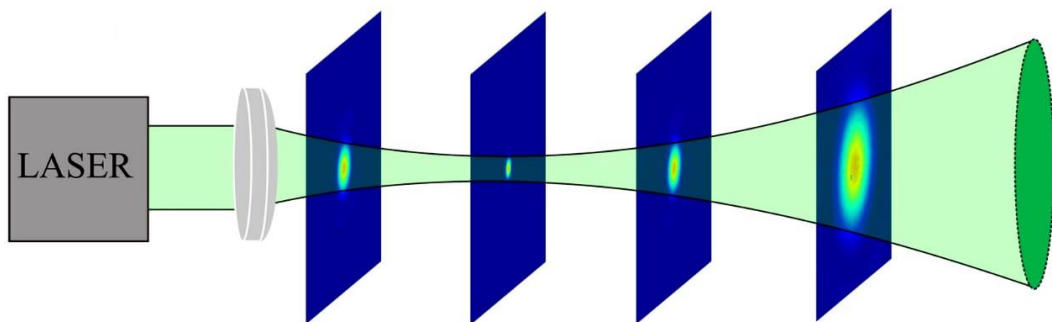
A caracterização do feixe de entrada foi realizada capturando várias imagens usando uma câmera CCD em torno do foco da lente focalizadora (distância focal de 10 cm) usado na montagem do IC-scan, conforme esquematizado na figura 18. As imagens transversais do feixe incidente na amostra, que correspondem a um feixe Gaussiano, foram analisadas por um programa numérico em Matlab. Uma função Gaussiana foi ajustada aos perfis transversais do

feixe para extrair o raio do feixe, $w(z)$, nas diferentes posições ao longo do eixo z , mediante a seguinte função:

$$I(r, z) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{[w(z)]^2}\right), \quad (87)$$

onde I_0 é a intensidade no centro do feixe e r corresponde ao eixo radial.

Figura 18 - Esquema experimental para caracterização do feixe de entrada.



Fonte: Ocas (2017)

Após obter os raios do feixe para as diferentes posições, $w(z)$, os valores foram ajustados pela seguinte equação:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (88)$$

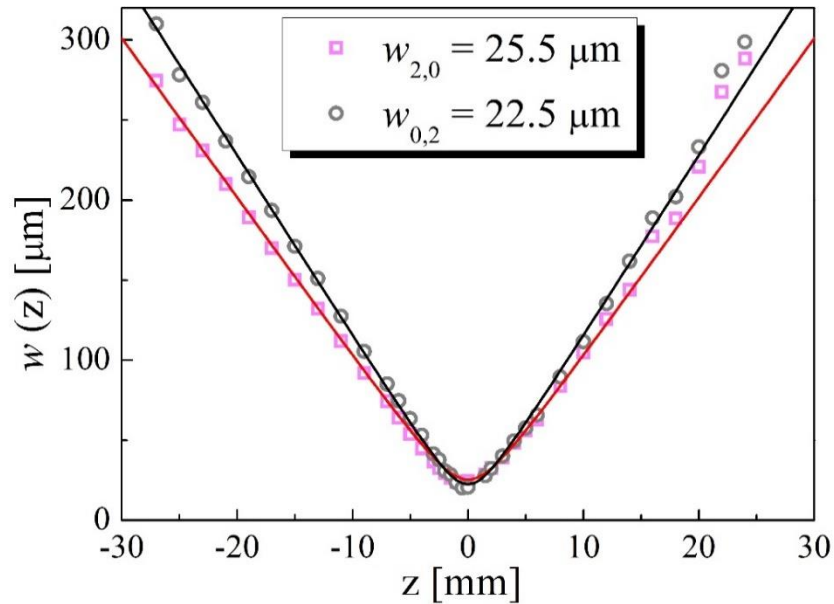
onde w_0 é a cintura do feixe no foco (em $z = 0$) e z_0 é o parâmetro de Rayleigh dado por:

$$z_0 = \frac{n_0 \pi w_0^2}{\lambda M^2}. \quad (89)$$

No qual, n_0 é o índice de refração linear (para propagação no ar $n_0 = 1$), λ é o comprimento de onda da luz incidente e M^2 é o fator de qualidade do feixe, que para feixes gaussianos assume o valor de 1. Após os pontos experimentais serem ajustados pela equação (88), obtemos a cintura do feixe no foco e os comprimentos de Rayleigh, para os eixos x e y . Os valores obtidos

a partir da figura 19 são: $w_{2,0} = 25,5 \mu\text{m}$; $w_{0,2} = 22,5 \mu\text{m}$; $z_{2,0} = 2,5 \text{ mm}$; $z_{0,2} = 2 \text{ mm}$ e $M^2 = 1$, indicando uma leve assimetria (elipticidade) no perfil do feixe.

Figura 19 – Propagação da largura do feixe ao longo dos eixos principais.

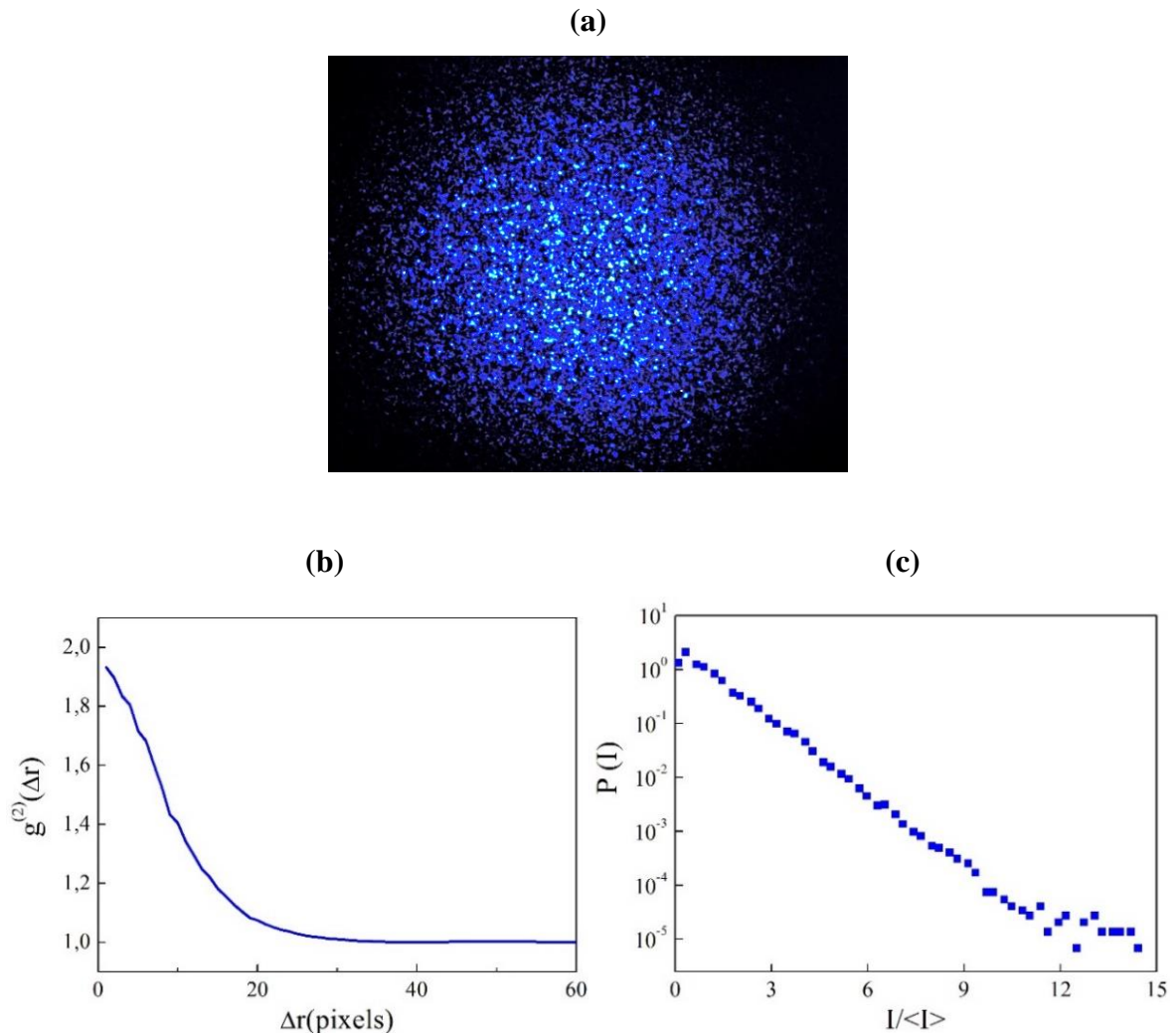


Fonte: Autora (2021)

Para caracterizar os padrões de speckles gerados pelo elemento rugoso, propagamos o feixe laser pelo difusor que utilizamos em todo experimento, cujo ângulo de difusão foi de $1,0^\circ$, e capturamos as imagens por uma câmera CCD. As correlações espaciais de intensidade e os histogramas de intensidade foram calculados a partir da média de um buffer de 100 imagens obtidas por rotacionar o difusor em 100 ângulos diferentes.

A figura 20 (a) mostra o perfil analisado nesse trabalho. A função de correlação espacial normalizada foi obtida da equação (73) e está representada na figura 20(b). Dela podemos obter o tamanho médio dos speckles (S) através da largura da curva, que nesse caso: $S \approx 20px$. A probabilidade P de medir uma determinada intensidade $I = |E|^2$ é determinada pela equação (64) e está representada na figura 20(c), em escala semilogarítmica. No qual, as flutuações das intensidades medidas se tornam não correlacionadas para $\Delta r \gg S$. A análise da figura 20 indica que o difusor utilizado é projetado de forma a apresentar uma distribuição normal de intensidade [Figura 20(c)], e sua função de correlação de intensidade exibe a forma esperada para uma distribuição normal de campo, variando de $g^{(2)}(\Delta r = 0) = 2$ a $g^{(2)}(\Delta r \rightarrow \infty) = 1$ [Figura 20(b)].

Figura 20 – (a) Padrão de Speckles, (b) Correlações de intensidade e (c) Distribuição de probabilidade de intensidade.



Fonte: Autora (2021)

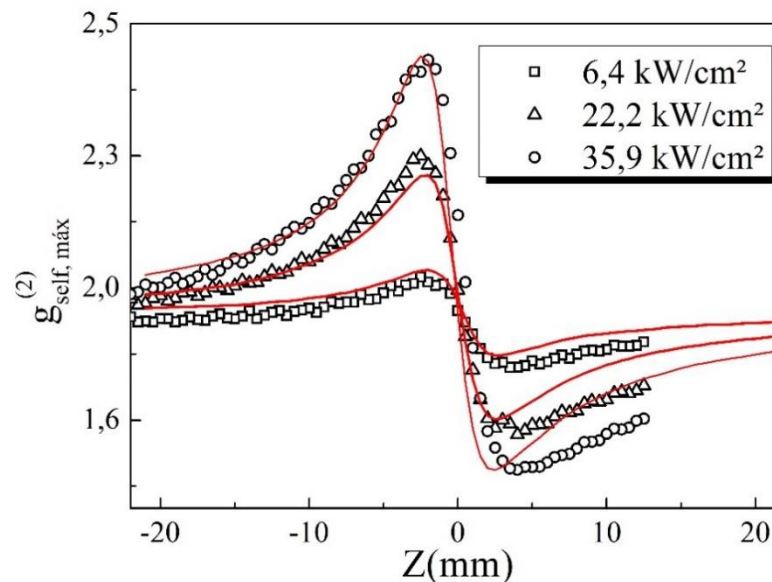
Na técnica desenvolvida durante o trabalho de mestrado e descrita nessa dissertação, será analisado como as mudanças na frente de onda óptica de um feixe incidente afetam o pico da função de correlação, $g^{(2)}(\Delta r)$. Sendo assim, obteremos uma curva para os valores máximo de $g^{(2)}(\Delta r)$ em função da posição da amostra, z , na varredura.

4.4.2 Validação da técnica de IC-scan

A fim de validar o novo método para medição do índice de refração não linear, usando a técnica de IC-scan, inicialmente é analisada uma amostra com espalhamento desprezível, tal como o etanol e metanol. Os índices de refração não linear de ambos os solventes foram medidos na seção 3.4 por duas técnicas bem estabelecidas na literatura científica (Z-scan e

D4 σ). A figura 21 mostra a média da função de correlação de intensidade máxima [$g_{m\acute{a}x}^{(2)}$] obtida para as imagens em cada posição da amostra (etanol puro) ao longo da varredura (no eixo z), para três intensidades diferentes. Cada ponto da varredura corresponde a uma média de 50 imagens coletadas para cada posição da amostra. Como pode ser observado, os perfis das curvas de IC-scan são similares aos obtidos pela técnica de Z-scan, mostrando um vale seguido por um pico.

Figura 21 - Curvas de IC-scan para o etanol nas intensidades de: $6,4 \text{ kW/cm}^2$ (quadrados), $22,2 \text{ kW/cm}^2$ (triângulos), $35,9 \text{ kW/cm}^2$ (círculos). As linhas sólidas correspondem a ajustes numéricos do feixe propagado pelo meio não linear seguido por um difusor.



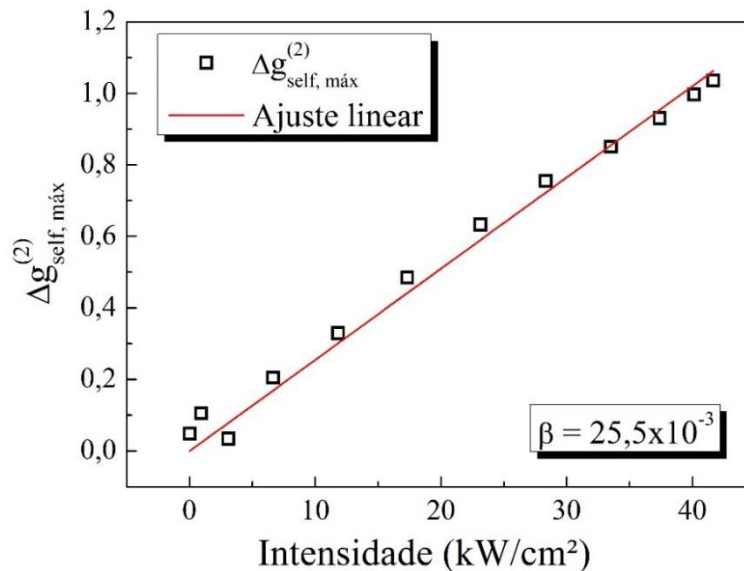
Fonte: Autora (2021)

As linhas sólidas na figura 21 correspondem a ajustes numéricos dos perfis de IC-scan usando o valor de n^2 encontrado nas medidas de D4 σ . Para isto, às simulações numéricas obtidas na técnica de D4 σ foi adicionado o método de propagação de feixe – BPM, descrito na figura 12, no qual o difusor é simulado através de uma função de transferência, em que uma fase aleatória é introduzida no campo de saída do meio não linear, após ser propagado até o campo distante. No caso do difusor, \hat{S} corresponde ao operador não homogêneo, que depende da variação do índice de refração do meio (Δn). Após passar pelo difusor, o campo é propagado em espaço livre ($\hat{S} = 0$) até uma distância z final, seguindo o fluxo descrito na figura 12. Os detalhes do modelo utilizado nas simulações numéricas podem ser encontrados em (POON; KIM, 2006). A boa concordância obtida entre os resultados experimentais e numéricos, usando

o índice de refração não linear obtido por uma técnica bem consolidada, validam os resultados obtidos no IC-scan.

Para simplificar a medida dos índices de refração não linear de diferentes materiais usando a técnica de IC-scan, é possível utilizar as informações de um material de referência, como o etanol. A figura 22 mostra a variação pico-vale das curvas de $g_{máx}^{(2)}(\Delta r)$ [isto é $\Delta g_{máx}^{(2)}$] versus a intensidade incidente para o etanol, obtidas da figura 21. Como pode ser observado, $\Delta g^{(2)}$ apresenta uma dependência linear com a intensidade, da mesma forma que ΔT_{p-v} e Δm_{p-v} nas curvas de Z-scan e D4 σ , respectivamente [ver figura 11(c)].

Figura 22 – Variação do $\Delta g^{(2)}$ pico-vale em função da intensidade para o etanol puro usando IC-scan.



Fonte: Autora (2021)

Devido ao comportamento linear do $\Delta g^{(2)}$ versus I , e inspirados nas expressões de ΔT_{p-v} e Δm_{p-v} nas curvas de Z-scan e D4 σ , propomos a seguinte relação de proporcionalidade (KIM et al., 2017; KIM at al., 2016):

$$\Delta g^{(2)} \propto \Delta \phi^{(NL)} = k_0 n_2 I_0 L. \quad (90)$$

De acordo com a figura 22, a inclinação da reta representada pelo coeficiente β , obtida pelo ajuste linear dos pontos experimentais da variação pico-vale em função da intensidade, é dada por:

$$\beta_i^{Refer\hat{e}ncia} = \frac{\Delta g_i^{(2)}(Refer\hat{e}ncia)}{I_0}, \quad (91)$$

onde o subscrito $i = self$ representa o estudo de IC-scan usando a análise da função de autocorrelação. Substituindo a equação (90) na (91) temos:

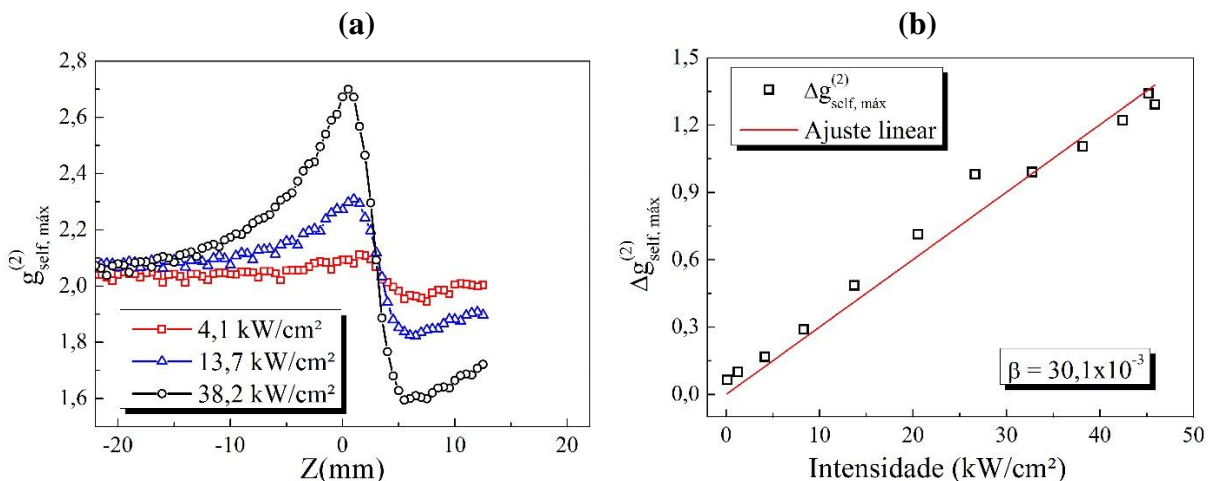
$$\beta_i^{Refer\hat{e}ncia} = cte_i k_0 n_2^{Refer\hat{e}ncia} L. \quad (92)$$

Desta forma, se as configurações do experimento são mantidas, é possível calcular o valor do n_2 de um novo material a partir de uma amostra de referência (com n_2 conhecido) da seguinte forma:

$$\frac{\beta_i^{Novo\ material}}{\beta_i^{Refer\hat{e}ncia}} = \frac{cte_i k_0 n_2^{Novo\ material} L}{cte_i k_0 n_2^{Refer\hat{e}ncia} L}. \quad (93)$$

Nesta dissertação, o valor do n_2 do metanol é obtido usando o etanol como amostra de referência. A figura 23 mostra as curvas de IC-scan, usando a função de autocorrelação, bem como a evolução do $\Delta g^{(2)}$ com o aumento da intensidade incidente.

Figura 23 – (a) Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan para o metanol, usando as seguintes intensidades: $I = 6,4\text{ kW/cm}^2$ (quadrados vermelhos), $I = 22,2\text{ kW/cm}^2$ (triângulos azuis), $I = 35,9\text{ kW/cm}^2$ (círculos pretos). (b) $\Delta g_{self,m\acute{a}x}^{(2)}$ em função da intensidade.



Fonte: Autora (2021)

Logo, o índice de refração não linear do metanol pode ser calculado usando:

$$n_2^{metanol} = \left(\frac{\beta_i^{metanol}}{\beta_i^{etanol}} \right) n_2^{etanol}. \quad (94)$$

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos usando as técnicas de Z-scan, D4 σ e IC-scan, tornando possível comparar os valores de n_2 .

Tabela 2 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , obtido através das técnicas Z-scan, D4 σ , IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada.

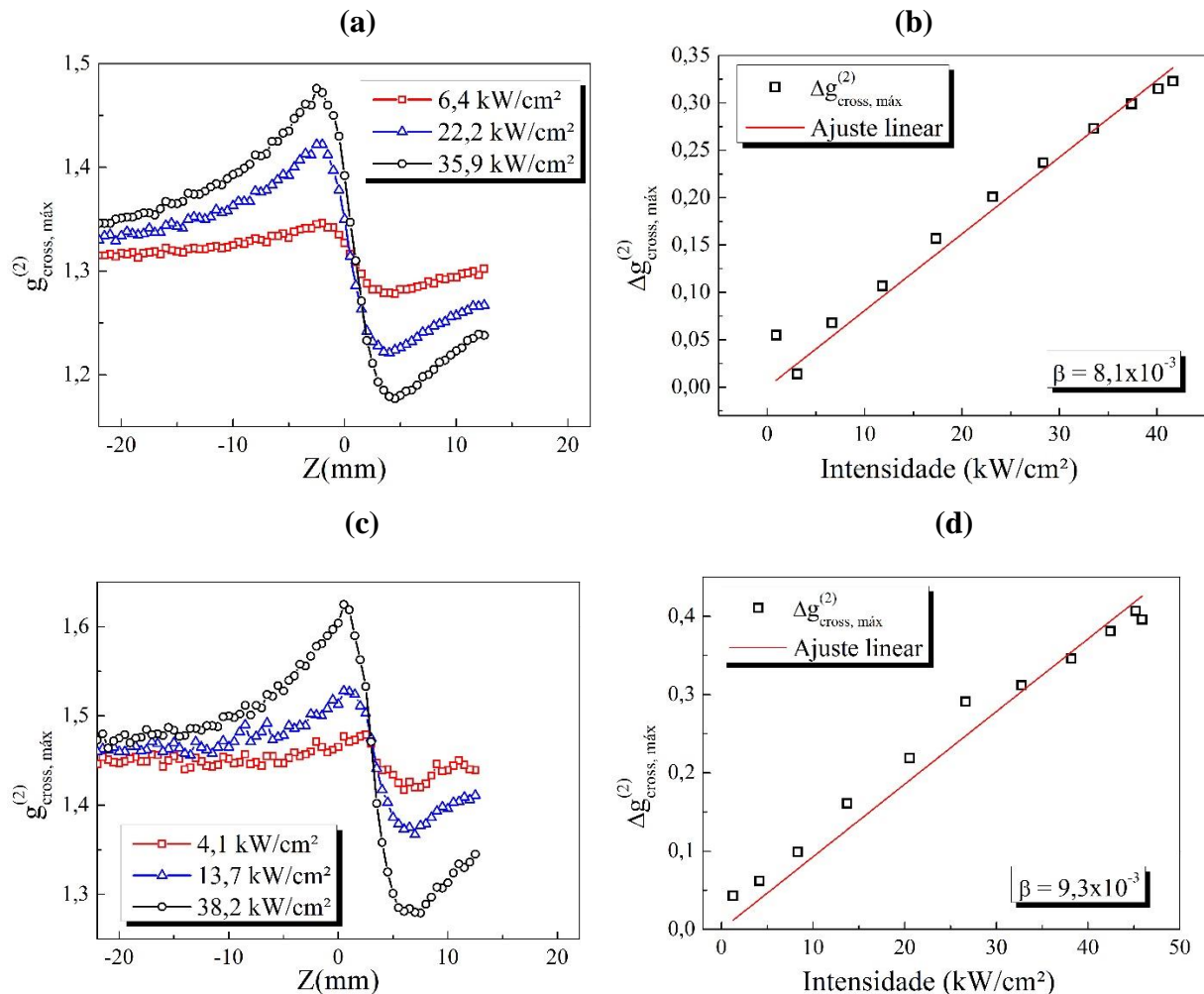
Técnicas	n_2^{etanol} ($\times 10^{-8} cm^2/W$)	$n_2^{metanol}$ ($\times 10^{-8} cm^2/W$)
Z-scan	-2,8	-3,0
D4 σ	-2,2	-3,2
$\Delta g_{self}^{(2)}$	-2,8	-3,3
$\Delta g_{cross}^{(2)}$		-3,2

Fonte: Autora (2021)

Os valores de n_2 para amostra de etanol foram obtidos por meio da técnica de Z-scan e D4 pelo ajuste numérico, utilizando o modelo térmico não local. Enquanto que para a técnica IC-scan autocorrelação, foi o valor de n_2 utilizado na simulação, no qual ajustou bem aos pontos experimentais.

As figuras 21-23 mostram resultados da técnica de IC-scan quando a função de autocorrelação é analisada. Entretanto, a mesma análise pode ser realizada calculando a função de correlação cruzada ($g_{cross}^{(2)}$), como mostrado na figura 24. Usando o subscrito $i = cross$ na equação (94) também é possível calcular o índice de refração não linear do metanol, usando o mesmo procedimento da amostra de referência. Como podemos observar na tabela 2, os resultados obtidos para a técnica de IC-scan, usando a função de autocorrelação e correlação cruzada, estão em concordância com os valores obtidos pelas técnicas de Z-scan e D4 σ . Sendo assim, o novo método desenvolvido para medição do n_2 demonstra-se válido e confiável.

Figura 24 – (a, c) Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan, usando a função de correlação cruzada de intensidade e (b, d) $\Delta g_{cross,m\acute{a}x}^{(2)}$ em função da intensidade para o etanol (a, b) e metanol (c, d).



Fonte: Autora (2021)

4.4.3 IC-scan para medir índice de refração não linear de meios espalhadores

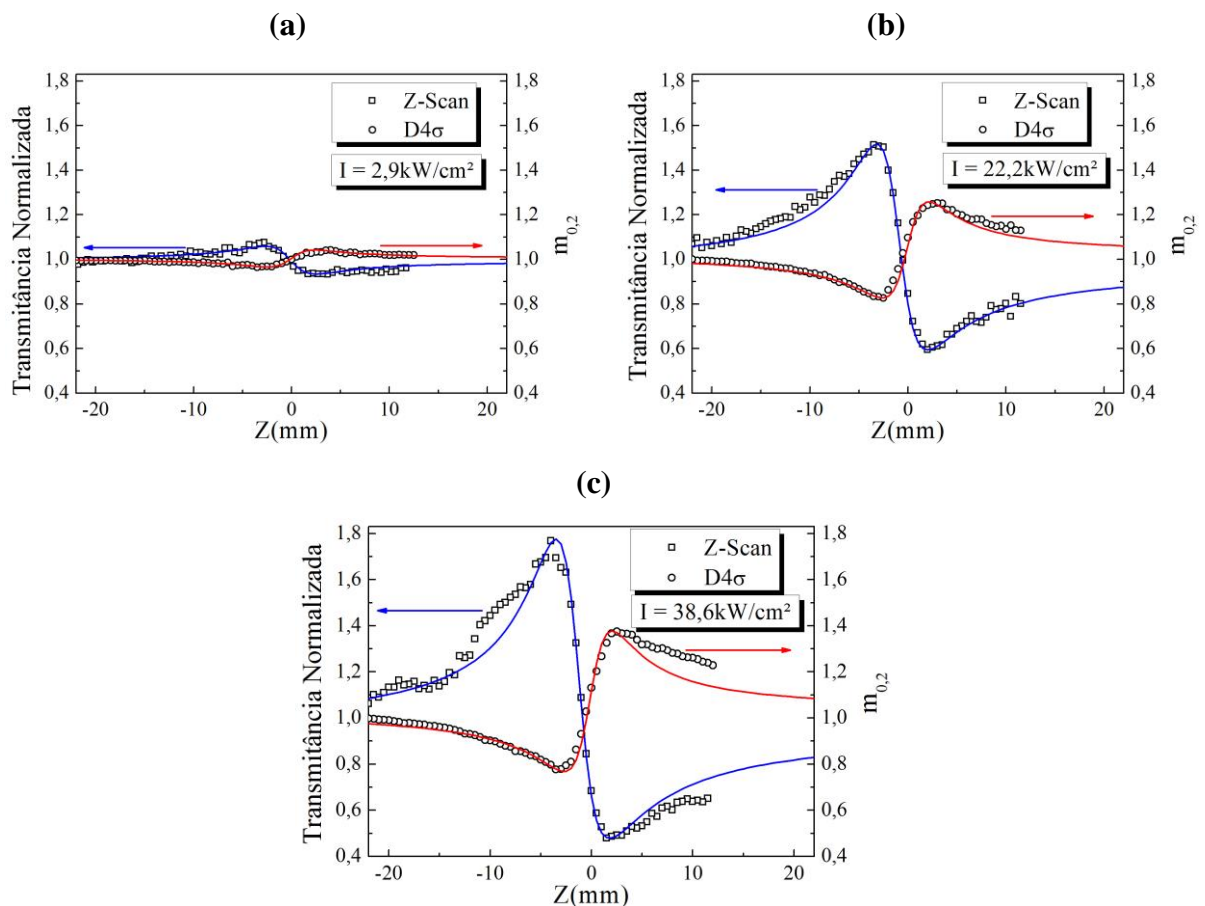
Na subseção anterior, foi apresentada uma comparação entre resultados obtidos através da técnica de IC-scan e as técnicas de Z-scan e D4 σ para a condição de uma amostra contendo um solvente não linear e livre de espalhamento, com o objetivo de demonstrar a confiabilidade da técnica desenvolvida nesta dissertação. Nesta seção é analisada a resposta não linear de amostras não lineares, porém com espalhamento significativo, tal como coloides contendo nanopartículas de sílica em etanol e nanobastões de ouro em água. Os resultados visam mostrar o potencial que a técnica de IC-scan tem para medição de índice de refração não linear em meios com partículas espalhadoras, onde as técnicas de Z-scan e D4 σ sofrem limitações.

4.4.3.1 Análise óptica de solventes não lineares contendo partículas espalhadoras

No etanol, cuja resposta óptica não linear foi caracterizado na seção anterior, foi adicionado nanopartículas de sílica (SiO_2), com diâmetro médio de $\sim 120 \text{ nm}$, que atuam como centros espalhadores de luz. Os detalhes do coloide utilizado foram descritos na seção 4.2.

Análises por meio das técnicas de Z-scan e $D4\sigma$ foram feitas para os coloides de SiO_2 com fração volumétrica de $8,25 \times 10^{-3}$, mostrados na figura 25. Entende-se por fração volumétrica a razão do volume ocupado pelas nanopartículas de sílica e o volume total.

Figura 25 - Curvas experimentais de varredura Z e $D4\sigma$ para um coloide contendo nanopartículas de sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$) e ajustadas com o modelo térmico não-local (linhas sólidas: $m = 0,1$) para três intensidades diferentes: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$.

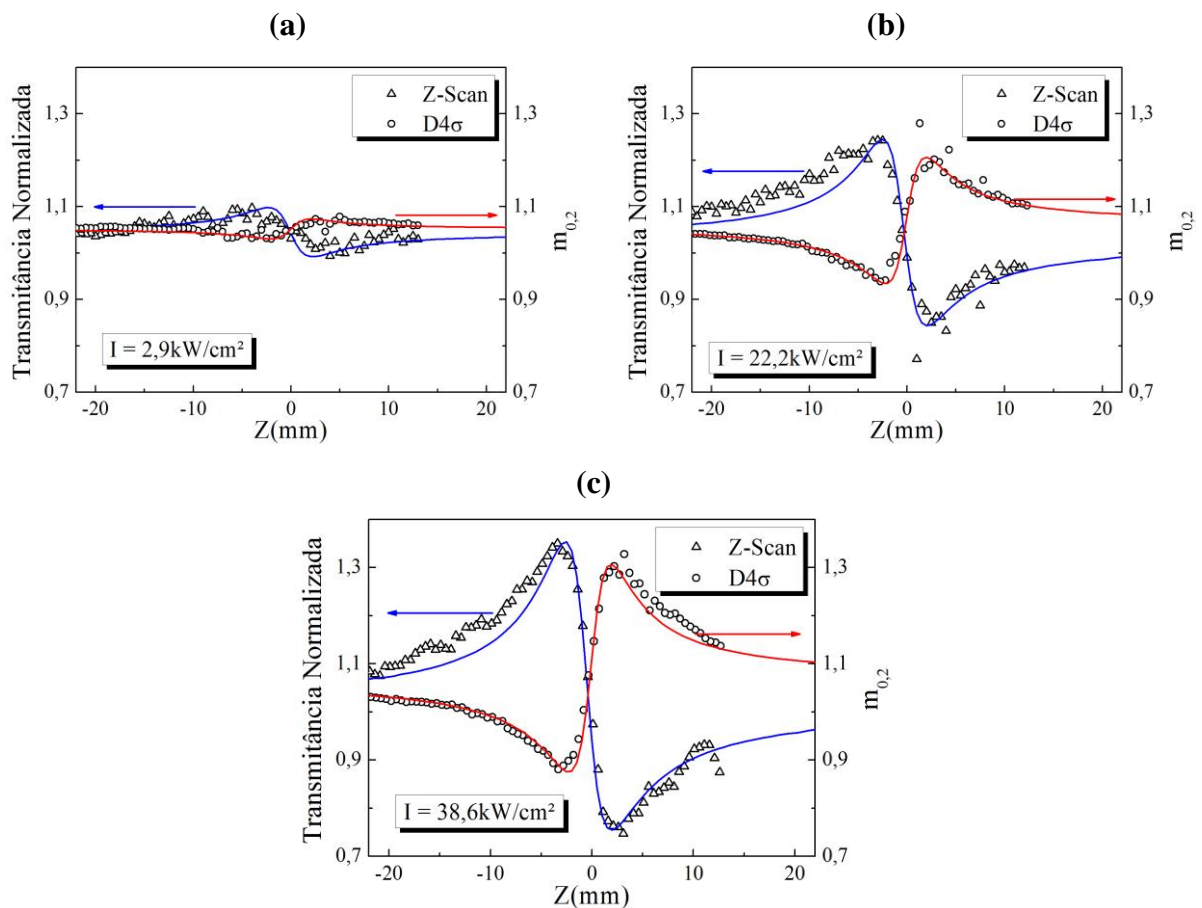


Fonte: Autora (2021)

Como esperado, a figura 25 mostra um aumento na ΔT_{p-v} e Δm_{p-v} nas curvas de Z-scan e $D4\sigma$ com o aumento da intensidade incidente. Os ajustes numéricos (linhas sólidas) dos dados experimentais resultam em um valor médio de $n_2 = -2,8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ das amostras

contendo as nanopartículas espalhadoras que é similar ao n_2 obtido para o etanol puro (ver tabela 2), indicando que a contribuição não linear das nanopartículas é desprezível nestas condições de excitação. Entretanto, diferente dos perfis mostrados na figura 11, na figura 25 as curvas de Z-scan apresentam um maior ruído causado pelas flutuações de intensidade transmitida, induzidas pelo espalhamento linear das nanopartículas do coloide. Por isto, algumas regiões das curvas experimentais não são corretamente superpostas com o ajuste numérico. As flutuações que causam distorções na curva de Z-scan são ainda maiores quando a concentração de nanopartículas é incrementada em 5 vezes, como mostrado na figura 26.

Figura 26 - Curvas experimentais de varredura Z e D4 σ para um coloide contendo nanopartículas de sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$) e ajustadas com o modelo térmico não-local (linhas sólidas: $m = 0,1$) para três intensidades diferentes: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$.



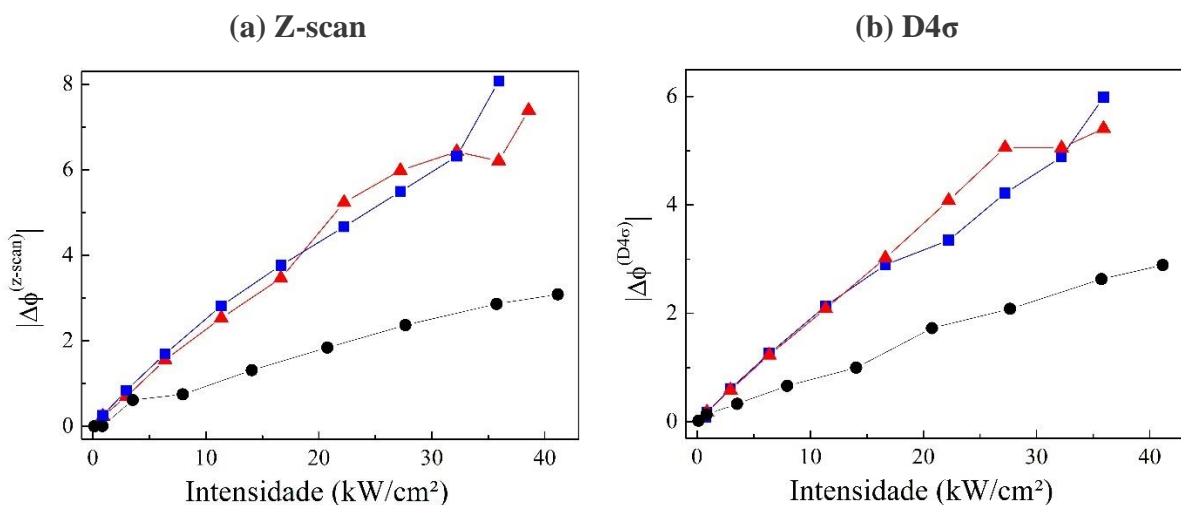
Fonte: Autora (2021)

Na figura 27 está representada a variação de fase não linear ($\Delta\phi^j$) ocasionada pelo índice de refração não linear para as técnicas de $j = \text{Z-scan}$ e $j = \text{D4}\sigma$. É possível observar que para a técnica de Z-scan [figura 27(a)], os resultados para o coloide contendo nanopartículas de

sílica suspensas em etanol, com $f = 8,25 \times 10^{-3}$, são bem semelhantes aos obtidos para o etanol puro. Ou seja, os efeitos de modulação de fase são apenas afetados pelo n_2 correspondente ao solvente. O mesmo ocorre para os resultados obtidos pela técnica de $D4\sigma$ [figura 27(b)]. Nesta concentração, as nanopartículas apenas produzem flutuações nas curvas de transmitância de Z-scan, porém o valor do n_2 efetivo não é alterado. Cabe mencionar que a técnica de $D4\sigma$ apresentou-se menos sensível ao espalhamento, mostrando curvas de $m_{0,2}$ vs. z com poucas flutuações.

Por outro lado, quando a concentração de nanopartículas é incrementada ($f = 4,13 \times 10^{-2}$), além do aumento nas flutuações de transmitância (nas curvas de Z-scan) aumentar, a variação de fase não linear medida também sofre a influência do espalhamento linear das nanopartículas de sílica. Portanto, é possível observar que a curva de $\Delta\phi^{Z-scan}$ desvia-se dos valores obtidos para o etanol puro e em concentrações menores de nanopartículas de sílica. Também é importante destacar que apesar das curvas de $D4\sigma$ apresentarem baixas flutuações, na condição de maior concentração os valores de $\Delta\phi^{D4\sigma}$ também são afetados pelo espalhamento das nanopartículas. Sendo assim, a variação de fase não linear, e consequentemente o índice de refração não linear, obtidos para as duas técnicas utilizando a amostra de sílica em etanol, com fração volumétrica de $4,13 \times 10^{-2}$, não são confiáveis, visto que são fortemente afetadas pelo espalhamento linear das partículas.

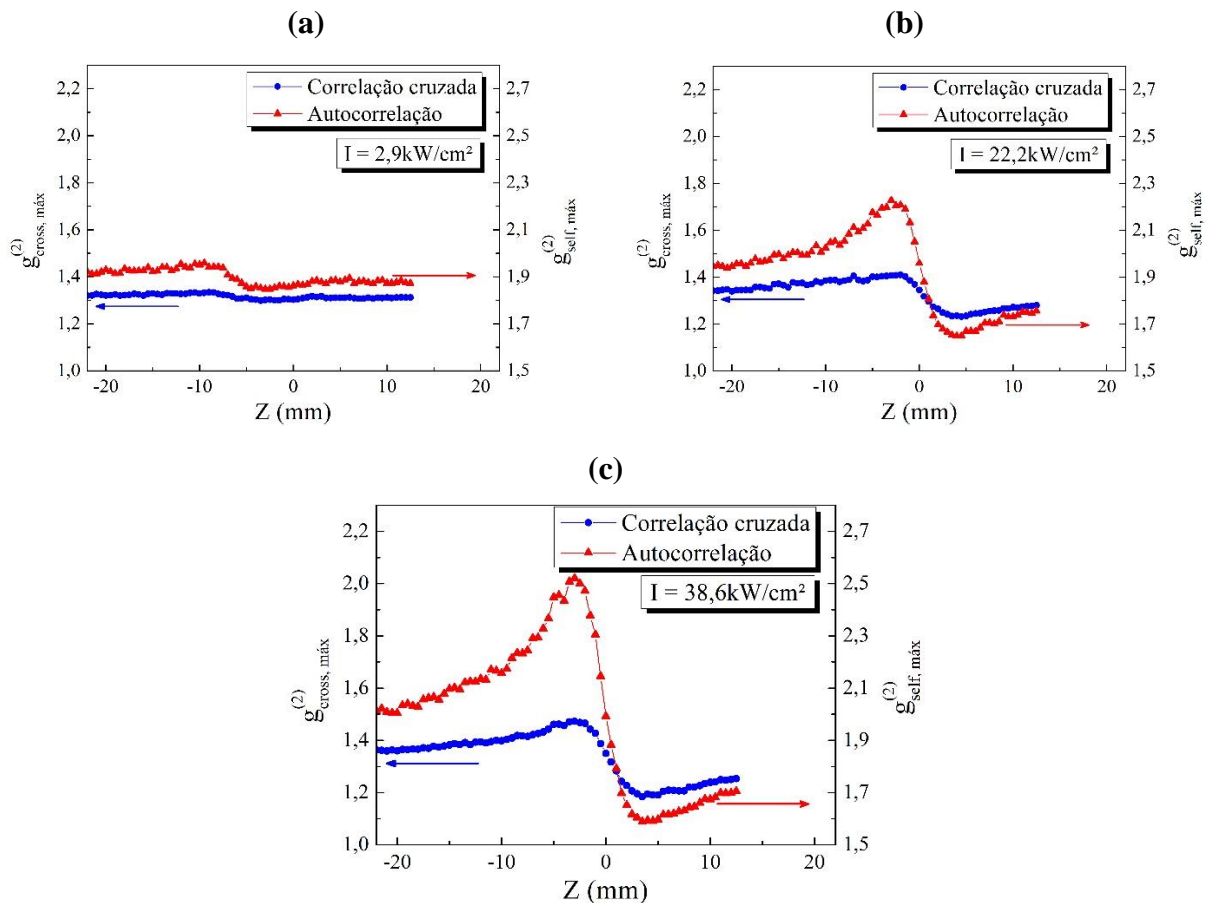
Figura 27 – Variação de fase não linear nas amostras de etanol puro (quadrados azuis), sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$) (triângulos vermelhos) e sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$) (círculos pretos) determinada a partir das (a) transmitâncias normalizadas e dos (b) momentos de irradiância transversal de segunda ordem.



Fonte: Autora (2021)

As amostras contendo as nanopartículas espalhadoras, com frações volumétricas de $8,25 \times 10^{-3}$ e $4,13 \times 10^{-2}$, também foram estudadas por meio da técnica de IC-scan. Portanto, usando a configuração experimental descrita na figura 17, a modificação NL da função de correlação de intensidade devido a amostra de sílica em etanol foi determinada, em que o etanol é o solvente não linear e a sílica, as nanopartículas espalhadoras. As curvas de $g_{m\acute{a}x}^{(2)}$, na configuração de autocorrelação e correlação cruzada, vs. posição da amostra são mostradas nas figuras 28 e 29 para as frações volumétricas de $8,25 \times 10^{-3}$ e $4,13 \times 10^{-2}$, respectivamente

Figura 28 - Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan calculadas para amostra de sílica em etanol ($f = 8,25 \times 10^{-3}$), nas seguintes intensidades: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$.

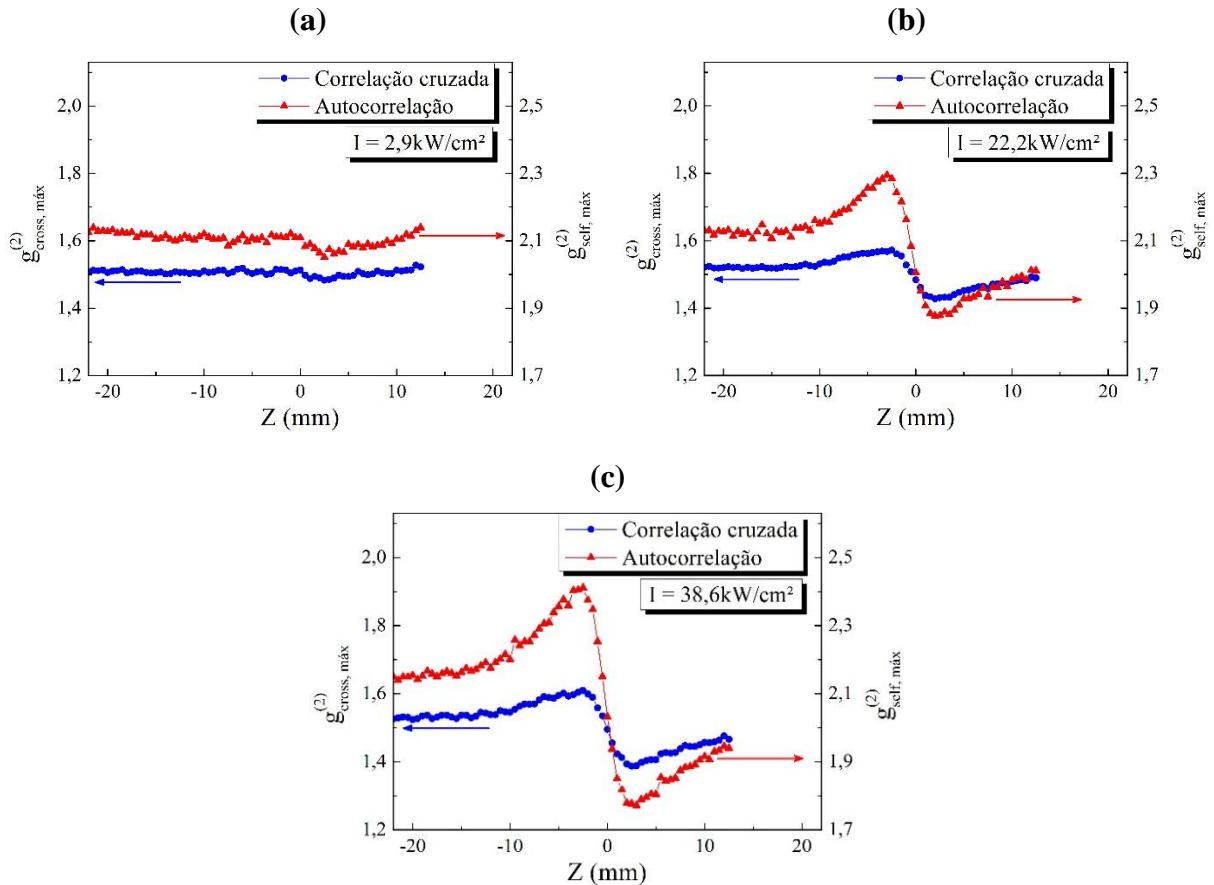


Fonte: Autora (2021)

De princípio, é possível observar apenas pelas curvas típicas das três técnicas, que o IC-scan possui uma curva mais robusta comparada às demais, sendo destacada por apresentar um baixo nível de flutuações e uma variação do $g_{m\acute{a}x}^{(2)}$ entre o pico e o vale mais bem definida. Ambas as características são muito importantes para determinação do índice de refração não

linear, pois o n_2 é diretamente proporcional a variação pico-vale, e um ruído significativo nas curvas, ocasionado pelo espalhamento linear das nanopartículas, pode influenciar forte e prejudicialmente os valores de n_2 .

Figura 29 - Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan calculadas para amostra de sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$), nas seguintes intensidades: (a) $2,9 \text{ kW/cm}^2$, (b) $22,2 \text{ kW/cm}^2$ e (c) $38,6 \text{ kW/cm}^2$.

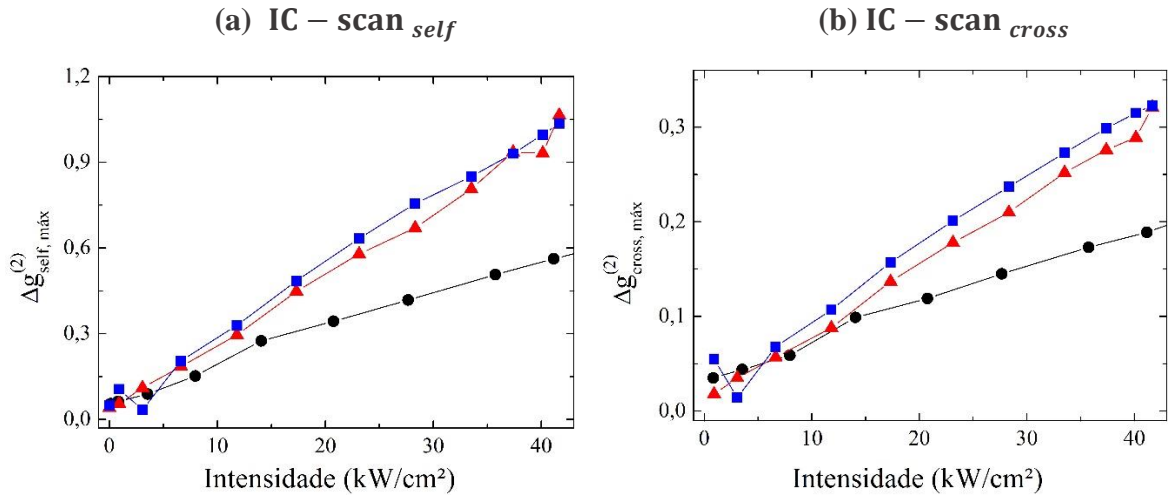


Fonte: Autora (2021)

Para estas conclusões ficarem mais consolidadas, as medidas foram realizadas para diferentes concentrações de NPs de sílica suspensas em etanol, de modo que a interferência do espalhamento das nanopartículas fica evidente nos resultados. A figura 30 resume os resultados obtidos para a técnica de IC-scan. Na figura 30(a) é possível observar que a análise das curvas de IC-scan, na configuração de autocorrelação, exibe $\Delta g_{self,max}^{(2)}$ semelhantes para as amostras de etanol puro e o coloide contendo nanopartículas de sílica em etanol com $f = 8,25 \times 10^{-3}$, em analogia com o que foi observado nas técnicas de Z-scan e D4 σ . Entretanto, para $f = 4,13 \times 10^{-2}$, os valores de $\Delta g_{self,max}^{(2)}$, e conseqüentemente o índice de refração não linear

efetivo do coloide, desviam-se dos resultados anteriores, apesar do desvio ser menor que os apresentados nas outras técnicas (ver figura 27).

Figura 30 – $\Delta g_{m\acute{a}x}^{(2)}$ vs. intensidade incidente nas amostras de etanol puro (quadrados azuis), sílica em etanol ($f=8,25 \times 10^{-3}$) (triângulos vermelhos) e sílica em etanol ($f=4,13 \times 10^{-2}$) (círculos pretos) determinada a partir das funções de (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada.



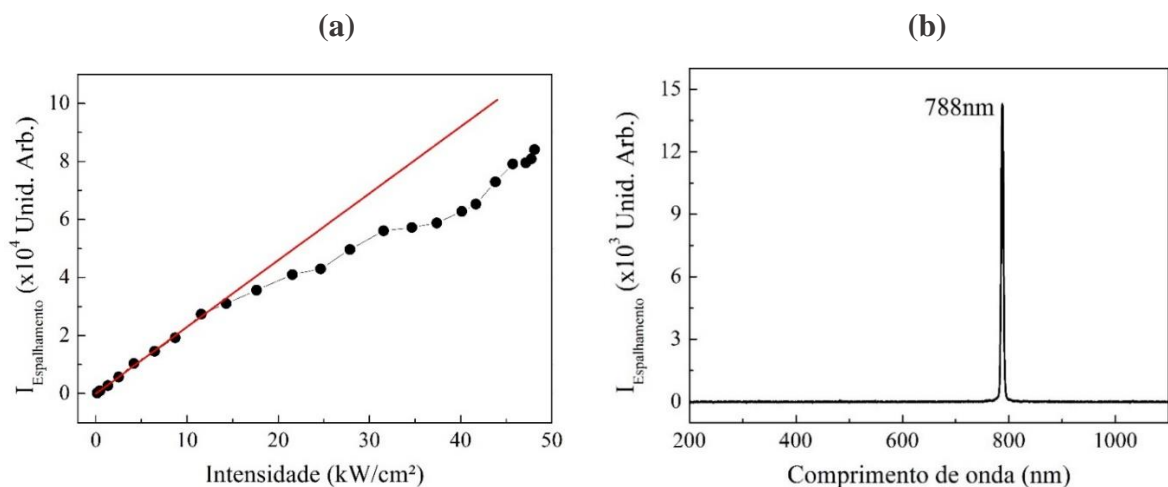
Fonte: Autora (2021)

Um resultado interessante pode ser notado nas curvas de variação pico-vale vs. intensidade incidente obtidas pelo método de IC-scan, na configuração de correlação cruzada [figura 30(b)]. Neste caso, $\Delta g_{cross,m\acute{a}x}^{(2)}$ apresenta valores muito próximos para as três amostras em estudo, considerando intensidades incidentes de até 15 kW/cm^2 . Este fato está relacionado ao método em que é feita a correlação da intensidade dos padrões de speckles. Como foi abordado na seção 3.2, a autocorrelação foi definida como a correlação de intensidade feita para feixes na mesma configuração, isto é, na mesma posição da amostra ao longo da varredura e com a mesma intensidade incidente, sendo sua função determinada pela equação (73). Enquanto, a correlação cruzada foi definida como uma correlação de intensidade feita entre imagens coletadas na mesma posição da amostra, porém com intensidades incidentes diferentes, expressada pela equação (74). Nessa última análise, é possível realizar a correlação de intensidade entre padrões de speckles obtidos no regime linear, devido à baixa intensidade incidente, e padrões de speckles gerados usando intensidades altas o suficiente para excitar efeitos não lineares nessa amostra. Na imagem gerada no regime linear, apenas o fenômeno de espalhamento linear das nanopartículas está presente durante a varredura. Enquanto, no regime NL, além do espalhamento linear, existe também a contribuição da não linearidade do etanol,

caracterizado previamente. Sendo assim, ao correlacionarmos os padrões de speckles nos dois regimes, é possível eliminar das curvas de $g_{cross,máx}^{(2)}$ e $\Delta g_{cross,máx}^{(2)}$ a contribuição do espalhamento linear (que está presente nos dois regimes), permanecendo apenas a influência das não linearidades nos resultados.

Continuando a análise da figura 30(b), para intensidades superiores a 15 kW/cm^2 é observado que os valores de $\Delta g_{cross,máx}^{(2)}$ desviam-se significativamente dos valores encontrados para o etanol puro, indicando que um novo fenômeno não linear pode estar contribuindo. Dessa forma, para compreender o fenômeno que ocorre em $I > 15 \text{ kW/cm}^2$ para a amostra de sílica em etanol ($f = 4,13 \times 10^{-2}$), foi realizado um experimento simples para caracterizar o comportamento da luz espalhada com o aumento da intensidade incidente do laser. Neste experimento, a amostra de sílica em etanol foi colocada no foco de uma lente de 10cm (a mesma utilizada nos experimentos anteriores), e a luz espalhada, em uma direção perpendicular à direção de propagação do feixe, foi coletada por uma objetiva de microscópio e um fotodetector (ou espectrômetro). A figura 31 mostra a dependência da intensidade da luz espalhada em função da intensidade incidente, bem como o seu espectro. O espectro de espalhamento da luz apresentou um único pico em 788 nm [figura 31(b)], correspondente ao mesmo comprimento de onda da luz incidente, indicando que o espalhamento é elástico, como descrito na subseção 2.2.5.

Figura 31 – (a) Comportamento não linear da intensidade da luz espalhada pela amostra de sílica em etanol (quadrados pretos) e (b) espectro da luz espalhada.



Fonte: Autora (2021)

Da figura 31(a) é possível observar que para intensidades abaixo de 15 kW/cm^2 , a luz espalhada depende linearmente da intensidade incidente, indicando o fenômeno de espalhamento linear. Entretanto, a curva sofre um desvio do comportamento linear para $I > 15 \text{ kW/cm}^2$. Tal comportamento indica que os resultados obtidos na figura 30(b) estão relacionados ao espalhamento NL, no qual a curva apresenta um desvio exatamente na mesma intensidade. Sendo assim, podemos concluir que a técnica de IC-scan correlação cruzada é capaz de eliminar a influência do espalhamento linear das partículas, além de identificar as regiões onde o espalhamento de luz não linear torna-se relevante.

Os valores de n_2 obtidos para as diferentes técnicas, e mostrados na tabela 3, evidencia a influência dos espalhamentos linear e não linear nos resultados. Entretanto, a técnica de IC-scan, na configuração de correlação cruzada, não é afetada pelo espalhamento linear. Portanto, pode-se observar que nas amostras que apresentam espalhamento fraco (ou nulo), os valores de n_2 obtidos pela análise da autocorrelação ou correlação cruzada são muito próximos. No entanto, fazendo a análise para a amostra de sílica ($f = 4,13 \times 10^{-2}$), encontramos valores de n_2 diferentes. Quando a análise é feita até a intensidade em que o espalhamento NL é desprezível (15 Kw/cm^2), $n_2 = -2,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ para a técnica de IC-scan correlação cruzada, valor semelhante ao obtido pelas amostras de etanol puro e contendo nanopartículas de sílica na menor concentração ($f = 8,25 \times 10^{-3}$). Por outro lado, $n_2 = -2,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, $n_2 = -1,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n_2 = -1,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ foram obtidos pelo método de IC-scan autocorrelação, Z-scan e D4 σ , respectivamente. Embora a técnica de IC-scan autocorrelação ainda sofra com o espalhamento linear das partículas, seus resultados são menos sensíveis a esse efeito. Também é importante destacar que o limiar de intensidade onde o espalhamento não linear é significativo pode ser adequadamente identificado apenas usando a técnica de IC-scan.

Tabela 3 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , para amostra de sílica (1x) e sílica (5x) obtido através das técnicas Z-scan, D4 σ , IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada.

Técnicas	n_2^{etanol} ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$)	$n_2^{\text{sílica 1x}}$ ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$)	$n_2^{\text{sílica 5x}}$ ($\times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$)
Z-scan	-2,8	-2,8	-1,0
D4 σ	-2,2	-2,2	-1,5
$\Delta g_{\text{self}}^{(2)}$	-2,8	-2,7	-2,2
$\Delta g_{\text{cross}}^{(2)}$		-2,8	-2,6

Fonte: Autora (2021)

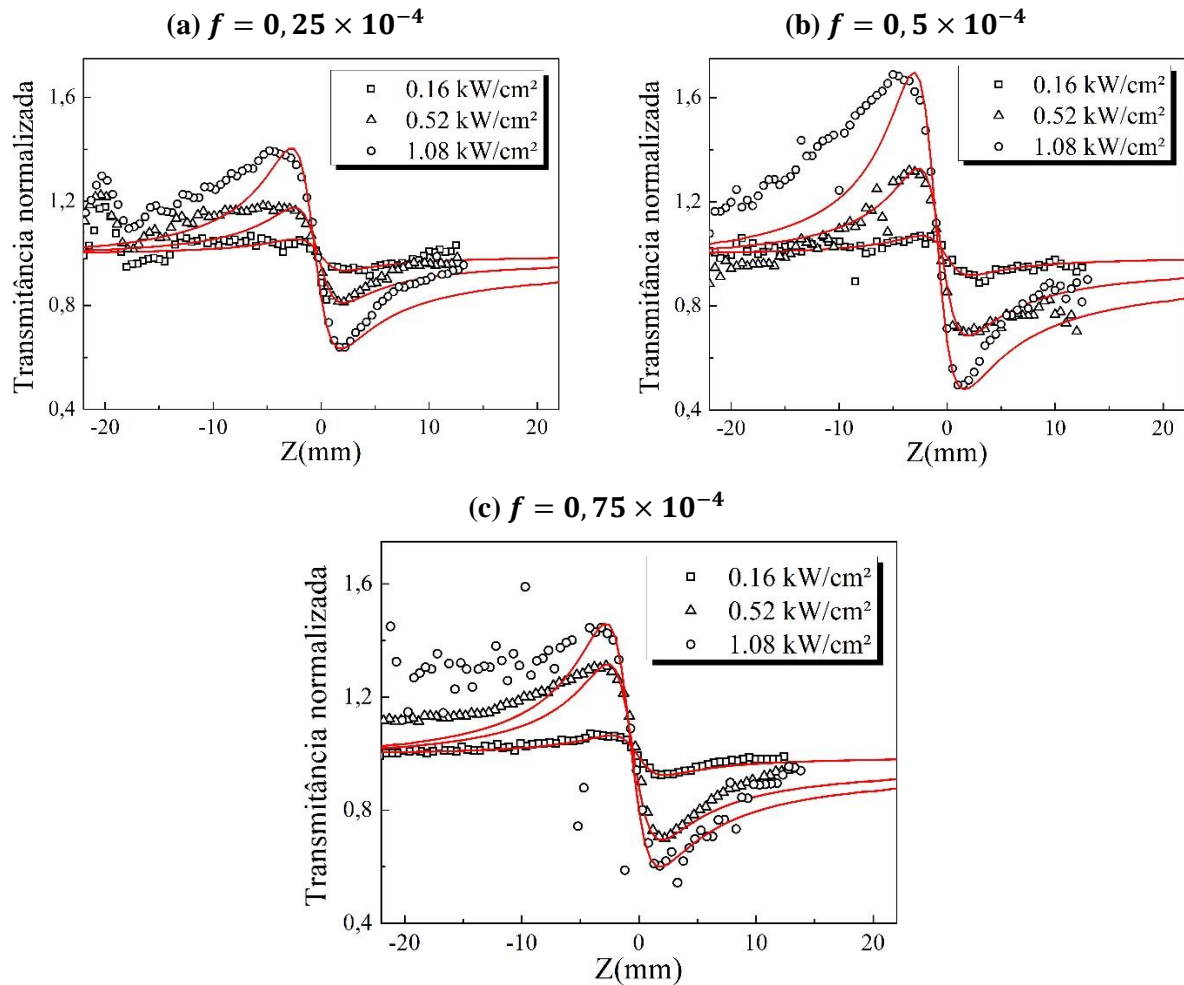
4.4.3.2 Análise de coloides contendo solventes e partículas espalhadoras não lineares

A técnica de IC-scan também foi aplicada para o estudo da não linearidade refrativa de coloides contendo nanobastões de ouro em água, com diferentes frações volumétricas, e comparadas com as medidas utilizando a técnica de Z-scan. Em analogia com as amostras estudadas na seção anterior, o objetivo é comparar os valores do n_2 para cada coloide quando afetados pelo espalhamento linear dos nanobastões de ouro, os quais apresentam uma seção de choque significativa de espalhamento em 788nm (SAMBOU et al., 2017). Entretanto, neste novo material a não linearidade é dominada pela resposta óptica dos nanobastões de ouro, os quais além de serem partículas espalhadoras exibem uma não linearidade muito forte comparada a não linearidade do solvente (água). Neste estudo, as medidas foram realizadas procedendo da mesma maneira que descrevemos anteriormente.

Os nanobastões de ouro utilizados nesta dissertação apresentam uma seção transversal circular de diâmetro de $\sim 15,0\text{nm}$ e comprimento de $\sim 51,0\text{nm}$, correspondente a uma razão de aspecto de 3,4. Os detalhes da amostra podem ser encontrados na seção 4.2. A fim de obter as diferentes concentrações de NPs de ouro suspensas em água para a caracterização óptica NL, as amostras foram diluídas em água deionizada em frações volumétrica, f , de $0,25 \times 10^{-4}$; $0,50 \times 10^{-4}$ e $0,75 \times 10^{-4}$.

A figura 32 mostra que os resultados da técnica de Z-scan são fortemente afetados pelo espalhamento induzido pelos nanobastões de ouro. Esta influência é aparente no ruído das curvas de transmitância, bem como na assimetria dos picos e vales na assinatura de Z-scan. Também, a influência do espalhamento é visualizada na incompatibilidade do crescimento de ΔT_{p-v} com o aumento da fração volumétrica. Isto é, apesar de observar-se um aumento em ΔT_{p-v} quando a amostra passa de $f = 0,25 \times 10^{-4}$ para $0,50 \times 10^{-4}$, para as mesmas intensidades, nota-se uma diminuição do ΔT_{p-v} para $f = 0,75 \times 10^{-4}$. Portanto, os valores de n_2 descritos na tabela 4 não são confiáveis para a técnica de Z-scan, por mostrar um índice de refração não linear que é menor para a concentração maior.

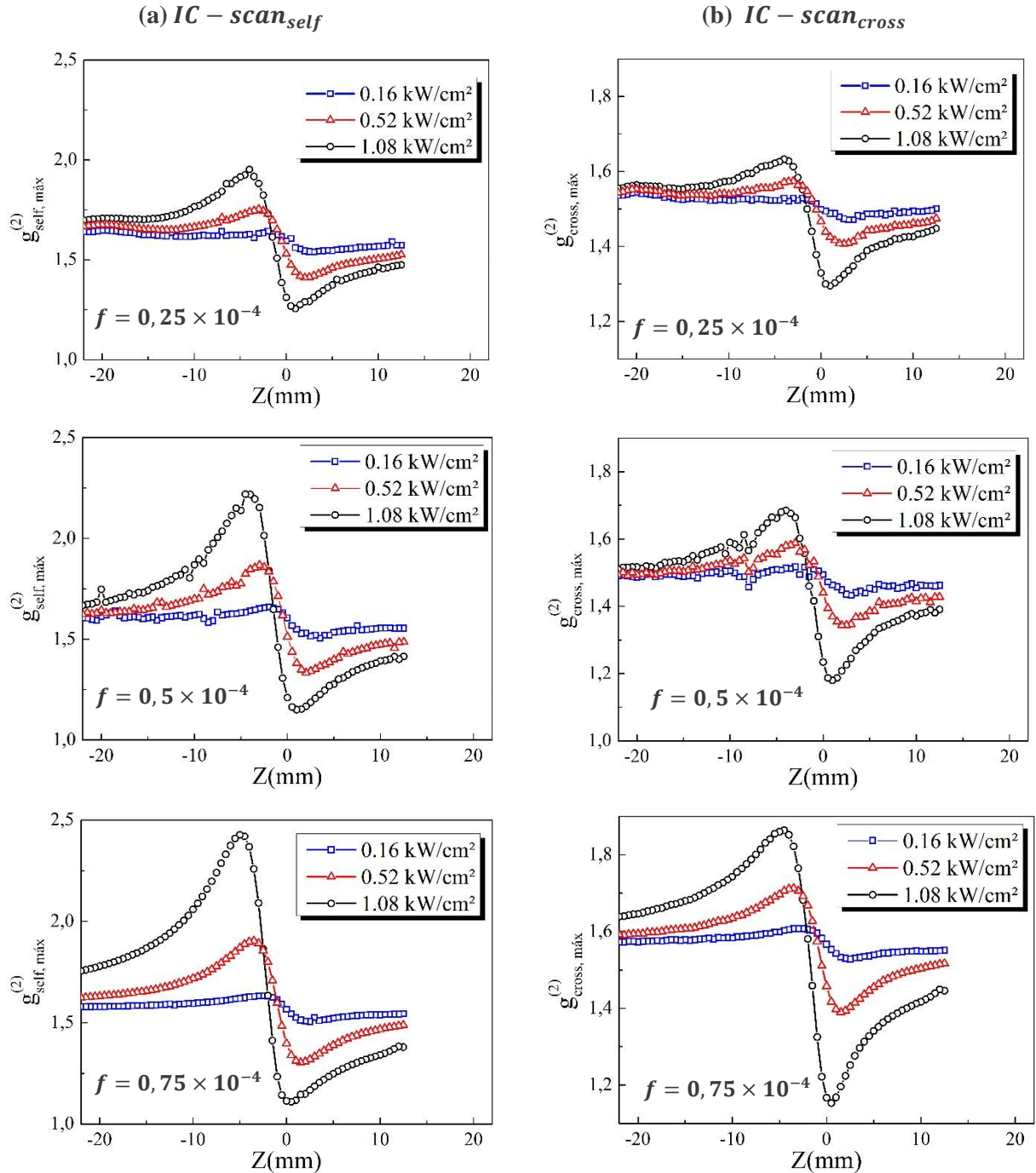
Figura 32 – Curvas experimentais obtidas pelas técnicas de Z-scan para amostras de nanobastões em água com as frações volumétricas (a) $f = 0,25 \times 10^{-4}$, (b) $f = 0,5 \times 10^{-4}$ e (c) $f = 0,75 \times 10^{-4}$, em três intensidades diferentes.



Fonte: Autora (2021)

A diferença da figura 32, as curvas de IC-scan mostradas na figura 33 apresentam um nível muito baixo de ruído (ou flutuações) ao longo da varredura, mesmo para as amostras com maior concentração, mostrando o potencial da técnica para caracterizar a resposta não linear de amostras espalhadoras.

Figura 33 – Curvas experimentais obtidas pela técnica de IC-scan, nas configurações de (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada, para três intensidades e concentrações de nanobastões de ouro em água diferentes. Seguindo a ordem de cima para baixo, $f = 0,25 \times 10^{-4}$, $0,5 \times 10^{-4}$ e $0,75 \times 10^{-4}$.

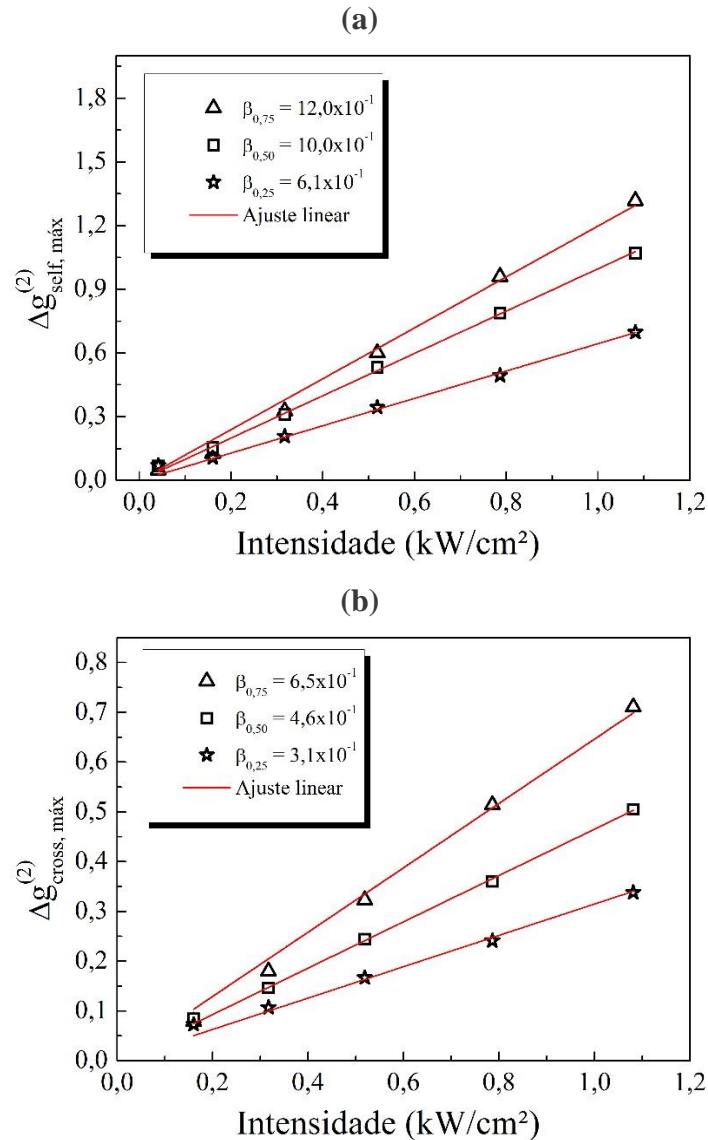


Fonte: Autora (2021)

Utilizando a mesma metodologia expressa pela equação (94), os valores do n_2 para os coloides aquosos de ouro com diferentes frações volumétricas foram calculados por meios dos coeficientes β ilustrados nas figuras 34(a) para autocorrelação e 34(b) correlação cruzada.

Nessa análise, o etanol foi utilizado como amostra de referência, considerando $n_2 = -2,8 \times 10^{-8} \text{cm}^2/W$, como caracterizado anteriormente.

Figura 34 – Variação pico-vale versus intensidade incidente para as frações volumétricas $0,75 \times 10^{-4}$, $0,5 \times 10^{-4}$ e $0,25 \times 10^{-4}$. Nas configurações (a) autocorrelação e (b) correlação cruzada.



Fonte: Autora (2021)

Os resultados dos índices de refração não linear obtidos pela técnica de IC-scan são resumidos na tabela 4 e mostram as diferenças entre as técnicas na forma como o espalhamento linear influencia a precisão da medição. Os valores de n_2 para o método de IC-scan correlação cruzada está isento desse espalhamento, enquanto que as técnicas de Z-scan e IC-Scan autocorrelação são substancialmente mais suscetíveis a esse efeito, sendo esta última um pouco

menos influenciada. Além disso, como esperado, os valores de n_2 obtidos pela técnica de IC-scan apresentam um crescimento monotônico e linear com o aumento da fração volumétrica.

Tabela 4 – Valor de índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , obtido através das técnicas Z-scan, IC-scan autocorrelação e IC-scan correlação cruzada para amostras de NPs de ouro em água em diferentes frações volumétricas.

Técnicas	$n_2^{Au(0,75)}$ ($\times 10^{-6} cm^2/W$)	$n_2^{Au(0,5)}$ ($\times 10^{-6} cm^2/W$)	$n_2^{Au(0,25)}$ ($\times 10^{-6} cm^2/W$)
Z-scan	-0,75	-0,86	-0,56
$\Delta g_{self}^{(2)}$	-1,32	-1,1	-0,67
$\Delta g_{cross}^{(2)}$	-2,25	-1,59	-1,07

Fonte: Autora (2021)

Os resultados da tabela 4 mostram que os valores dos índices de refração não linear das amostras podem ser subestimadas (ou sobre-estimadas) pela técnica de Z-scan, quando as amostras apresentem um comportamento espalhador significativo. Neste caso, a técnica de IC-scan torna-se muito importante para caracterizar corretamente a resposta óptica não linear de meios espalhadores.

Para as configurações do nosso experimento, foi verificado que a técnica de IC-scan apresenta uma sensibilidade a mudanças da frente de onda de $\lambda/88$, usadas para determinar as propriedades NLs dos materiais, considerando que o sistema experimental é capaz de resolver variações de função de correlação máxima de $\Delta g_{p-v}^{(2)} \approx 1\%$. Esta sensibilidade foi a mesma encontrada para a técnica de D4 σ , e pouco menor do que para a técnica de Z-scan, que resultou em uma sensibilidade de $\lambda/113$. Isto significa que a sensibilidade da técnica de IC-scan é muito próxima das sensibilidades ópticas das técnicas convencionais para medir índices de refração não linear, mesmo em materiais com forte comportamento espalhador.

É importante destacar também que foi analisada a precisão das medidas do índice de refração não linear nos experimento, para todas as amostras utilizadas, a partir das 50 medidas que foram realizadas para cada ponto que constitui as curvas de IC-scan. O cálculo foi feito através do desvio padrão da função de correlação máxima medido em cada posição ao longo da varredura. Como o desvio padrão obtido para todas as curvas de IC-scan foi muito baixo, $\sim 0,03\%$, a barra de erro não foi incluída nos gráficos.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver uma nova técnica para a determinação do índice de refração não linear de terceira ordem, n_2 , de materiais não lineares com alto grau de espalhamento, mediante a análise da função de correlação de intensidade de segunda ordem, $g^{(2)}$. A técnica nomeada de IC-scan, trata-se de uma montagem experimental muito simples, similar a técnica de Z-scan, adicionando apenas um difusor que gera padrões de speckles sensíveis às mudanças da frente de onda induzidas pelos efeitos de autofocalização e/ou autodesfocalização.

A fim de investigar a resposta óptica não linear dos solventes (etanol e metanol) estudados nesta dissertação, e seguir com o tratamento correto em todas as análises, foram realizadas medidas de Z-scan e $D4\sigma$. Verificou-se que os melhores ajustes das curvas experimentais de transmitância normalizada (Z-scan) e segundo momento ($D4\sigma$) foram obtidos com um modelo de não linearidade não local, com coeficiente de não localidade $m = 0,1$, devido à origem térmica da não linearidade. Em seguida, medidas do n_2 para os mesmos solventes foram realizados usando a nova técnica de IC-scan, desenvolvida nesta dissertação. Os resultados dos solventes adquiridos pelo IC-scan usando a função de autocorrelação e correlação cruzada demonstraram boa concordância com as demais técnicas, as quais já são bem estabelecidas na literatura científica. Além disso, a boa concordância obtida entre os resultados experimentais de IC-scan e a simulação numérica usando a função de transferência para simular um difusor também validam a nova técnica para medição de índice de refração NL.

Com o objetivo de demonstrar o potencial da nova técnica para caracterização da resposta não linear de meios espalhadores, medidas em colóides NLs com alta concentração de nanopartículas de sílica e nanobastões de ouro, que se comportam como centros espalhadores de luz, foram realizadas. Os resultados obtidos para meios espalhadores através das técnicas de IC-scan, Z-scan e $D4\sigma$ foram comparados qualitativamente e quantitativamente. Os resultados mostram que as curvas de Z-scan e $D4\sigma$ apresentam flutuações significativas no sinal com o aumento da concentração de partículas espalhadoras. Desta forma, os valores da variação de fase não linear, $\Delta\phi^{Z\text{-scan}}$ e $\Delta\phi^{D4\sigma}$, são fortemente afetados pelo espalhamento das nanopartículas, conduzindo ao cálculo errados dos índices de refração não linear dos colóides. Pelo contrário, tratando-se da técnica de IC-scan, usando a análise da função de correlação cruzada, as curvas apresentam uma boa relação sinal-ruído e os valores de $\Delta g_{cross}^{(2)}$, e

consequentemente de n_2 , não são afetadas pelo espalhamento linear das partículas, em todas as concentrações usadas nos experimentos. Cabe destacar que para as intensidades de excitação maiores, acima de 15 kW/cm^2 , a técnica de IC-scan é capaz de identificar as contribuições de espalhamento não linear elástico, nas amostras com maior concentração. Sendo assim, podemos concluir que a técnica de IC-scan é altamente útil para eliminar a influência do espalhamento linear, produzida por defeitos ou partículas, além de identificar as regiões onde o espalhamento de luz não linear torna-se relevante.

Nas amostras estudadas, distingue-se que nos coloides contendo nanopartículas de sílica em etanol, a não linearidade é dominada pela resposta do etanol, enquanto as nanoesferas de sílica atuam principalmente como partículas espalhadoras. Neste caso, a técnica de IC-scan mostrou que o índice de refração não linear medido pelas técnicas de Z-scan e $D4\sigma$ são subestimados (apresentando um valor menor que o real) devido ao espalhamento das partículas. Entretanto, para o coloide contendo nanobastões de ouro em água, a não linearidade é dominada pela resposta óptica desses nanobastões, que além de serem partículas espalhadoras exibem uma não linearidade forte comparada a não linearidade do solvente. Os resultados obtidos para essa amostra, confirmam mais uma vez a deficiência que a técnica de Z-scan apresenta para medições em meios espalhadores não lineares. Neste caso, as curvas de transmitâncias normalizadas apresentam tantas flutuações que ao serem analisadas, seus valores de n_2 calculados desobedecem ao padrão de crescimento linear com o aumento da fração volumétrica. Ao contrário da técnica de IC-scan, que além de apresentarem curvas mais robustas, com uma boa relação sinal-ruído, obedecem bem a esse padrão de crescimento, como esperado.

Em conclusão, avaliamos a técnica de IC-scan como uma ferramenta poderosa para estudos das não linearidades ópticas de meios espalhadores, onde a não linearidade seja induzida pelo solvente ou pelos mesmos espalhadores. Nas mesmas condições experimentais, mostramos que o espalhamento impede a quantificação precisa do índice de refração NL, para os métodos de Z-Scan e $D4\sigma$. Entretanto, a técnica de IC-scan não sofre desta limitação, permitindo a eliminação total da influência de espalhamento linear quando a análise da função de correlação cruzada da intensidade é realizada. Como essa técnica é muito mais robusta no que diz respeito à influência prejudicial do espalhamento, o IC-scan abre uma ampla gama de aplicações na caracterização de materiais em diversas áreas como a caracterização NL de tecidos e materiais biológicos, cristais líquidos e vidros sem polimento, ou com defeitos na sua fabricação (tratamento térmico ou cristalização) que causem espalhamento de luz.

Como perspectivas do trabalho, pretende-se aplicar a técnica de IC-scan ao estudo das propriedades ópticas não lineares de materiais biológicos, por transmissão e/ou reflexão, e

crystalis líquidos que apresentam forte comportamento espalhador devido as dimensões micrométricas dos seus componentes.

REFERÊNCIAS

AGRAWAL, G. P. **Nonlinear Fiber Optics - Optics and Photonics**. 3. ed. New York: Academic Press, 2001.

ALDA, J. **Encyclopedia of Optical Engineering**. New York: Marcel Dekker, 2003.

AMARAL, Anderson M., et al. $D_4\sigma$ curves described analytically through propagation analysis of transverse irradiance moments. **Optics Letters**, v. 41, n. 9, p. 2081 – 2084, 2016. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-41-9-2081>. Acesso em: 12 jan. 2022.

AUSTIN, D. H. **Picosecond nonlinear optics**. New York: Springer-Verlag, 1977.

BAE, Y., et al. Photoacoustic study of two-photon absorption in hexagonal ZnS. **J. Appl. Phys**, v. 53, p. 615–619, 1982. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.329967>. Acesso em: 15 dez. 2021.

BAESSO, M. L., et al. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. **Journal of Applied Physics**, v. 75, n. 8, p. 3732–3737, 1994. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/224554373_Mode-mismatched_thermal_lens_determination_of_temperature_coefficient_of_optical_path_length_in_soda_lime_glass_at_different_wavelengths. Acesso em: 21 dez. 2021.

BASHKANSKY, M.; REINTJES, J. Statistics and reduction of speckle in optical coherence tomography. **Optics Letters**, v. 25, p. 545, 2000. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=OL-25-8-545>. Acesso em: 13 dez. 2021.

BIANCHI, S. Vibration detection by observation of speckle patterns. **Applied Optics**, v. 53, n.5, p. 931-936, 2014. Disponível em: BIANCHI, S. Vibration detection by observation of speckle patterns. **Applied Optics**, v. 53, n.5, p. 931-936, 2014. Acesso em: 13 dez. 2021.

BOGGESS, T. F., et al. Nonlinear-optical energy regulation by nonlinear refraction and absorption in silicon. **Opt. Lett.**, v. 9, p. 291-293, 1984. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-9-7-291>. Acesso em: 23 dez. 2021.

BOHREN, G.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. New York: Wiley, 1983.

BOUDEBS, G., et al. Nonlinear characterization of materials using the $D_4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system. **Optics Letters**, v. 38, p. 2206-2208, 2013. Disponível em: <https://okina.univ-angers.fr/publications/ua5744/1/ol-38-13-2206.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2021.

BOUDEBS, G.; ARAÚJO, C. B. Characterization of light-induced modification of the nonlinear refractive index using a one-laser-shot nonlinear imaging technique. **Appl. Phys. Lett.**, v. 85, p. 3740-3742, 2004. Disponível em: https://www.academia.edu/25429528/Characterization_of_light_induced_modification_of_th

e_nonlinear_refractive_index_using_a_one_laser_shot_nonlinear_imaging_technique. Acesso em 21 dez. 2021.

BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. New York: Academic Press, 1992.

BOYD, R.W. **Nonlinear Optics**, 2. ed. New York: Academic Press, 2003.

BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The Elements of Nonlinear Optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. Disponível em: <https://www.cambridge.org/core/books/elements-of-nonlinear-optics/F6B3C66E6115CD3DE8F615DF16BBB47C>. Acesso em 17 nov. 2021.

CARTER, C.A.; HARRIS, J.M. Comparison of models describing the thermal lens effect. **Appl. Opt.**, v. 23, p. 476–481, 1984. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-23-3-476>. Acesso em: 22 dez. 2021.

CERULLO, G.; S. DE SILVESTRI, Ultrafast optical parametric amplifiers. **Review of scientific instruments**, v. 74, n.1, p. 1-18, 2003. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.1523642>. Acesso em: 10 nov. 2021.

CHARRETT, T. O.; TATAM, R. P. Objective speckle displacement: an extended theory for the small deformation of shaped objects. **Optics Express**, v. 22, n. 21, p. 25466-25480, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/266858454_Objective_speckle_displacement_An_extended_theory_for_the_small_deformation_of_shaped_objects. Acesso em: 21 dez. 2021.

CREATH, K. Phase-measurement interferometry techniques. **Progress in optics**, v. 26, p. 349–393, 1988. Disponível em: http://u.arizona.edu/~kcreath/pdf/pubs/1988_KC_ProgOptXXVI_p349-398_PMI_tech_searchable.pdf. Acesso em: 17 dez. 2021

DEMTRÖDER, W. **Laser spectroscopy: Basic concepts and instrumentation**. 3. ed. New York: Springer, 2003.

DOMÍNGUEZ-CRUZ, R. et al. Determination of third order optical non-linearity in a liquid crystal by Z-scan technique for optoelectronic applications. **Wireless and Optical Communications**, v. 4, n. 8, p. 75-78, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/252334327_Determination_of_third_order_optical_non-linearity_in_a_liquid_crystal_by_Z-scan_technique_for_optoelectronic_applications. Acesso em: 15 dez. 2021.

EEVON, C., et al. Linear and nonlinear optical properties of Gd³⁺ doped zinc borotellurite glasses for all-optical switching applications. **Results Phys**, v. 6, p. 761-766, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379716300742>. Acesso em: 15 nov. 2021.

EHRlich, J., et al. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. **Optics Letters**, v. 22, n. 24, p. 1843-1845, 1997. Disponível em: <https://authors.library.caltech.edu/2901/1/EHRol97.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2021.

EUGENE, Hecht. **Optics**. 5. ed. Boston: Pearson, 2017.

FORK, R., et al. Femtosecond white-light continuum pulses. **Optics letters**, v. 8, n.1, p. 1-3, 1983. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-8-1-1>. Acesso em: 20 dez. 2021.

FRANKEN, P. A., et al. Generation of optical harmonics. **Phys. Rev. Lett**, v.7, n. 4, p. 118-119, 1961. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.7.118>. Acesso em: 10 nov. 2021.

FRIEDMAN, J.S.; SHE, C.Y. The effects of molecular geometry on the depolarized stimulated gain spectra of simple liquids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 99, n.7, p. 4960–4969, 1993. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/pdf/10.1063/1.466023>. Acesso em: 10 nov. 2021.

GANEEV, R. A., et al. Investigation of nonlinear optical properties of various organic materials by the Z-scan method. **Opt. Spectrosc.**, v. 112, p. 906-913, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257842960_Investigation_of_nonlinear_optical_properties_of_various_organic_materials_by_the_Z-scan_method. Acesso em: 20 dez. 2021.

GOODMAN, J. W. Some fundamental properties of speckle. **Journal of the Optical Society of America**, v. 66, n. 11, p. 1145-1150, 1976. Disponível em: <http://materias.df.uba.ar/15a2021c1/files/2021/05/goodman1976.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2021.

GOODMAN, J. W. Statistical properties of laser speckle patterns. In: DAINTY, J. C. et al. **Laser Speckle Related Phenomena**. Berlin: Springer, 1975.

GOODMAN, J.W. **Statistical optics**. 2. ed. New Jersey: Wiley, 2000.

GORDON, J. P., et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 3–8, 1965. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Darwin-Guanga/post/Hi-all-In-thermal-lens-topic-What-is-the-meaning-of-characteristic-time-tcw2-4D-w-is-waist-of-beam-laser-and-D-thermal-difusivity/attachment/59d627376cda7b8083a2459a/AS%3A535708001214464%401504734148061/download/referencia+1.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2021.

HAUS, H. A., et al. Analytic Theory of Additive Pulse and Kerr Lens Mode-Locking. **IEEE J. Quantum Electron**, v. 28, p. 2086-2096, 1992.

HE, G. S.; LIU, S. H. **Physics of Nonlinear Optics**. 1. ed. New Jersey: World Scientific, 1999.

ISHIMARU, A. **Wave Propagation and Scattering in Random Media**. 1. ed. New York: Academic Press, 1978.

JORGE, Kelly C., et al. Measurements of the nonlinear refractive index in scattering media using the Scattered Light Imaging Method – SLIM. **Optics Express**, v. 23, n. 15, p. 19512-19521, 2015. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-23-15-19512&id=322768>. Acesso em: 2 jan. 2022.

JOUDRIER, V., et al. Nonlinear light scattering in a two-component medium: optical limiting application. **Appl. Phys. B**, v. 67, n. 5, p. 627–632, 1998.

STRUTT, J. On the resultant of a large number of vibrations of the same pitch and of arbitrary phase. **Philos. Mag.**, V. 10, P. 73-78, 1880. Disponível em: <https://zenodo.org/record/1835396/files/article.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2021.

KALPOUZOS, C., et al. Femtosecond laser-induced optical kerr dynamics in CS₂/alkane binary solutions. **Chemical Physics Letters**, v. 150, n.1, p. 138 –146, 1988. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-40-15-2485>. Acesso em: 17 dez. 2021.

KAUR, N.; PARMAR, H. S. Non-linear scattering effects in fiber optic cables: a comprehensive review. **International Journal of Scientific & Engineering Research**, v. 7, p. 217-226, 2016. Disponível em: <https://www.ijser.org/researchpaper/Non-linear-scattering-effects-in-fiber-optic-cables-a-comprehensive-review.pdf>. Acesso em: 5 nov. 2021.

KIVELSON, D.; P. Madden. Light scattering studies of molecular liquids. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 31, n.1, p. 523-558, 1980.

KIYOHARA, K., et al. Orientational and collision-induced contribution to third-order nonlinear optical response of liquid CS₂. **The Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 14, p. 6338-6348, 2000. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/234920916_Orientational_and_collision-induced_contribution_to_third-order_nonlinear_optical_response_of_liquid_CS2. Acesso em: 17 nov. 2021.

KRISHNAMURTHY, V., et al. Photonic Transistor Design Principles for Switching Gain ≥ 2 . **Journal of Lightwave Technology**, v. 31, n.13, p. 2086–2098, 2013.

KYUNGDUK, Kim, et al. Universal sensitivity of speckle intensity correlations to wavefront change in light diffusers. **Scientific Reports**, v. 7, n. 44435, 2017.

KYUNGDUK, Kim, et al. Remote sensing of pressure inside deformable microchannels using light scattering in Scotch tape. **Opt. Lett.**, v. 41, p. 1837-1840, 2016. Disponível em: <https://arxiv.org/pdf/1512.01743>. Acesso em: 5 jan. 2022.

LEENDERTZ, J.A. Interferometric displacement measurement on scattering surfaces utilizing speckle effect. **J. Phys.E (Sci. Instr.)**, v. 3, p. 214, 1970. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230949470_Interferometric_Displacement_Measurement_Scattering_Surfaces_Utilizing_Speckle_Effects. Acesso em: 2 jan. 2022.

MACKLIN, J.J et al. High-order harmonic generation using intense femtosecond pulses. **Physical review letters**, v.70, n.6, p. 766, 1993.

MAIMAN, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. **Nature**, v. 187, p. 493-494, 1960.

MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W.. Study of optical effects due to an induced polarization third order in electric field strength. **Phys. Rev.**, v. 137, p. A801–A818, 1965.

MATSUMOTO, Y., et al. Strain distribution measuring system using speckle shearing interferometer. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS 2013 AND THE TWELFTH ASIAN CONFERENCE ON EXPERIMENTAL MECHANICS, 2013, Bangkok. **Digital library SPIE**, Bangkok, 2013. Disponível em: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/9234/923413/Strain->

distribution-measuring-system-using-speckle-shearing-interferometer/10.1117/12.2054198.short. Acesso em: 12 dez. 2021.

MCMORROW, D., et al. Analysis of Intermolecular Coordinate Contributions to Third-Order Ultrafast Spectroscopy of Liquids in the Harmonic Oscillator Limit. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n.34, p. 7960–7972, 2001.

MCMORROW, D., et al. Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 24, n. 2, p. 443-454, 1988.

MIDDLETON, D. **Introduction to Statistical Communication Theory**. McGraw-Hill, 1960.

MILLONI, P. W.; EBERLY, J. H. **Lasers**. New York: Wiley, 1988.

MONTEIRO J. M. **Métodos de interferometria para inspeção não destrutiva**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2012. Disponível em: <https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/69307>. Acesso em: 17 dez. 2021.

MORAN, M. J., et al. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS₂ in laser-system related materials. **IEEE J. Quantum Electron**, QE-11, p. 259–265, 1975.

NIE, W. Optical Nonlinearity: Phenomena, Application and Material, **Adv. Mater**, v. 5, p. 520, 1993.

NIKOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. **Chem. Mater.**, v. 15, p. 1957–1962, 2003.

OCAS, A. S. R. **High-order nonlinearities of photonics materials: Fundamentals and applications**. 2017. Tese (Doutorado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/25595>. Acesso em: 5 nov. 2021.

OHTSUBO, J. The Second-order statistics of speckle patterns. **J. Optics**, v. 12, n. 2, p. 129-142, 1981.

OLIVEIRA, N. T. C., et al. Light Scattering, Absorption and Refraction Due to High-Order Optical Nonlinearities in Colloidal Gold Nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C.**, v. 123, p. 12997 – 13008, 2019. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.9b01369>. Acesso em: 15 jan. 2022.

OLIVEIRA, N. T. C. **Nanopartículas plasmônicas para óptica não linear e laser aleatório**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/40088>. Acesso em 15 jan. 2022.

OWYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. **IEEE J. Quantum Electron**, QE-9, p. 1064–1071, 1973.

OZA, G., et al. Tailoring Aspect Ratio of Gold Nano Rods: Impact of Temperature, pH, Silver Ions, CTAB Concentration and Centrifugation. **Adv. Appl. Sci. Res.**, v. 3, n. 2, p. 1027–1038, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230707324_Tailoring_Aspect_Ratio_of_Gold_Nano_Rods_Impact_of_temperature_pH_silver_ions_CTAB_concentration_and_centrifugation. Acesso em: 22 dez. 2021.

PARRY, G. Speckle patterns in partially coherent light. In: DAINTY, J. C. et al. **Laser Speckle Related Phenomena**. Berlin: Springer, 1975.

PATZELT, S., et al. Optical absolute position measurement on rough and unprepared technical surfaces. In: PROCEEDINGS 12th EUSPEN INTERNATIONAL CONFERENCE, 2012, Stockholm. **Knowledge Base Euspen**, Stockholm, 2012. p. 84-87. Disponível em: <https://www.euspen.eu/knowledge-base/ICE12112.pdf>. Acesso em 21 dez. 2021.

PETERS, W.; W. Ranson. Digital imaging techniques in experimental stress analysis. **Optical Engineering**, v. 21, n. 3, p. 213427-213427, 1982.

POON, T.; KIM, T. **Engineering Optics with MATLAB**. 2. ed. New Jersey: World Scientific, 2006.

RAJ, R.K., et al. High-Frequency Optically Heterodyned Saturation Spectroscopy Via Resonant Degenerate Four-Wave Mixing. **Physical Review Letters**, v. 44, n. 19, p. 1251-1254, 1980. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/243469163_High-Frequency_Optically_Heterodyned_Saturation_Spectroscopy_Via_Resonant_Degenerate_Four-Wave_Mixing. Acesso em: 15 nov. 2021.

RAMASWAMI, R; SIVARAJAN, K. **Optical Networks: a practical perspective**. 2. ed. San Francisco: Morgan Kaufman, 2002.

RAMÍREZ, García., et al. Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a Gaussian beam by a thin nonlocal nonlinear media. **Opt. Express**, v. 18, p. 22067–22079, 2010. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-18-21-22067&id=206115>. Acesso em: 21 dez. 2021.

RAMÍREZ, García., et al. Z-scan and spatial self-phase modulation of a Gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media. **J. Opt.**, v. 13, 085203, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230916783_Z-scan_and_spatial_self-phase_modulation_of_a_Gaussian_beam_in_a_thin_nonlocal_nonlinear_media. Acesso em: 5 jan. 2022.

REICHERT, M. **Nonlinear Optical Response of Simple Molecules and Two-Photon Semiconductor Lasers**. 2015. Dissertation (Doctor of Philosophy) - College of Optics and Photonics, University of Central Florida, Florida, 2015. Disponível em: <https://stars.library.ucf.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1716&context=etd>. Acesso em: 18 nov. 2021.

REICHERT, M., et al. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide. **Optica**, v. 1 n.6, p. 436-445, 2014. Disponível em: <https://opg.optica.org/optica/fulltext.cfm?uri=optica-1-6-436&id=306345>. Acesso em: 17 nov. 2021.

SAMAD, R. E.; VIEIRA, N. D. Analytical description of Z-scan on-axis intensity based on the Huygens–Fresnel principle. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 15, n. 11, p. 2742–7, 1998. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/249332991_Analytical_description_of_z-scan_on-axis_intensity_based_on_the_Huygens-Fresnel_principle. Acesso em: 22 nov. 2021.

SAMBOU, A., et al. Control of the Surface Plasmon Resonance of Two Configurations of Nanoparticles: Simple Gold Nanorod and Gold/Silica Core/Shell. **Nanoscience and Nanotechnology Research**, v. 4, n. 1, p. 1-6, 2017. Disponível em: <http://pubs.sciepub.com/nnr/4/1/1/index.html>. Acesso em: 3 jan. 2022.

SATO, Y., et al. Study on Ultrafast Dynamic Behaviors of Different Nonlinear Refractive Index Components in CS₂ Using a Femtosecond Interferometer. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.36, p.2109-2115, 1997.

SCHUBERT, M.; WILHELMI, B. **Nonlinear Optics and Quantum Electronics**. New York: Wiley, 1986.

SHEIK-BAHAE, M., et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/2963149_Sensitive_Measurement_of_Optical_Nonlinearities_Using_a_Single_Beam. Acesso em: 2 nov. 2021.

SHEIK-BAHAE, M., et al. W. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, v. 14, n. 17, p. 955-957, 1989. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237365066_High-sensitivity_single-beam_N2_measurements. Acesso em: 2 nov. 2021.

SHEIK-BAHAE, M; HASSELBECK, M. P. Third order optical nonlinearities. In: **OSA Handbook of Optics IV**, New York: McGraw-Hill, 2000. Disponível em: <http://www.phys.unm.edu/msbahae/publications/OSA-Handbook%20of%20Optics-IV-Ch17.pdf>. Acesso em 2 nov. 2021.

SHELDON, S.J., et al. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. **Appl. Opt.**, v. 21, p. 1663–1669, 1982. Disponível em: <https://physics.byu.edu/docs/publication/1464>. Acesso em 22 dez. 2021.

SHRIK, J.S., et al. Optical limiter using a lead phthalocyanine. **Applied Physics Letters**, v. 63, p. 1880-1882, 1993.

SIEGERT, A.J.F. **On the Fluctuations in Signals Returned by Many Independently Moving Scatterers**. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1943.

SIEGMAN, A. E. Defining the effective radius of curvature for a nonideal optical beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 27, p. 1146-1148, 1991.

SIEGMAN, A. E. **Lasers**. California: University Science Books, 1986.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Controlled-growth-of-monodisperse-silica-spheres-in-St%C3%B6ber-Fink/4c50a3b9f8205584b4c5ec4a8a72e1165a566dbc>. Acesso em: 2 jan. 2022.

SUN, Z., et al. Optical modulators with 2D layered materials. **Nature Photonics**, v. 10, n. 4, p. 227–238, 2016. Disponível em: <https://www.engr.colostate.edu/ECE574/Papers/Papersforstudents/nphoton.2016.15.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2021.

SUTHERLAND, R.L., et al. **Handbook of Nonlinear Optics**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003. Disponível em: [https://www.fulviofrisone.com/attachments/article/404/0824742435%20-%20CRC%20-%20Handbook%20of%20Nonlinear%20Optics,%20Second%20Ed,%20-%20\(2003\).pdf](https://www.fulviofrisone.com/attachments/article/404/0824742435%20-%20CRC%20-%20Handbook%20of%20Nonlinear%20Optics,%20Second%20Ed,%20-%20(2003).pdf). Acesso em: 2 nov. 2021.

THANH, N.T.K., et al. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610-7630, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr400544s>. Acesso em: 25 nov. 2021.

TZER-HSIANG, H., et al. The transient optical Kerr effect of simple liquids studied with an ultrashort laser with variable pulsewidth. Selected Topics in Quantum Electronics, **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v.2, n. 3, p. 756-768, 1996.

TIZIANI, H. A study of the use of laser speckle to measure small tilts of optically rough surfaces accurately. **Optics Communications**, v. 5, p. 271–276, 1972. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/A-study-of-the-use-of-laser-speckle-to-measure-of-Tiziani/6ee339281c2c7739142b27ead47755b0491dadcd>. Acesso em: 23 dez. 2021.

WEAIRE, D., et al. Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb. **Opt. Lett.**, v. 4, p. 331-333, 1974. Disponível em: <https://ee.stanford.edu/~dabm/006.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2021.

WIESNER, B., et al. Improved white-light interferometry on rough surfaces by statistically independent speckle patterns. **Applied Optics**, v. 51, n. 6, p. 751-757, 2012. Disponível em: <http://65.202.222.60/ao/ViewMedia.cfm?uri=ao-51-6-751&seq=0&guid=3d6ba526-3642-40d5-b668-e0415db68372>. Acesso em: 10 dez. 2021.

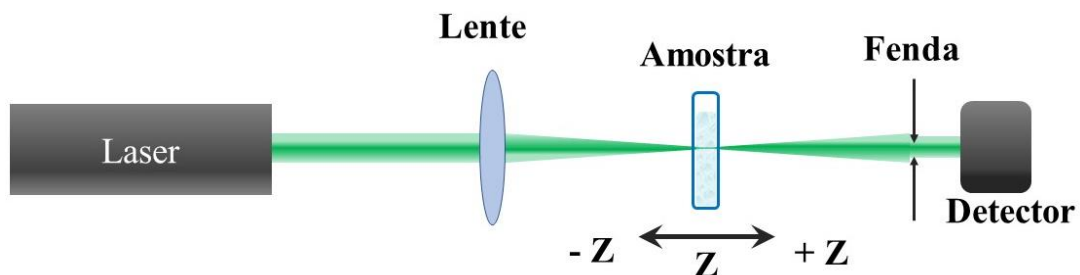
WILLIAMS, W. E., et al. Optical switching and n_2 measurements in CS₂. **Opt. Commun.**, v. 50, p. 256–260, 1984.

APÊNDICE A – TÉCNICAS CONVENCIONAIS PARA MEDIÇÃO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR

A técnica de varredura Z (*Z-scan*)

Em 1989, Sheik-Bahae et al. desenvolveram uma técnica denominada de varredura z (*Z-scan*, em inglês), para a determinação do sinal e da magnitude do índice de refração não linear de terceira ordem n_2 em materiais ópticos. Um ano depois, os mesmos autores descreveram este método extensivamente e demonstraram como ele pode ser aplicado a uma variedade de materiais (BAHAE et al., 1990). Desde então, o *Z-scan* tem sido a técnica mais amplamente utilizada para medir as propriedades ópticas não lineares dos materiais por causa de sua simplicidade e facilidade de uso. Essa técnica, fornece um método altamente sensível e direto para determinar tanto o sinal quanto a magnitude da parte real e imaginária da suscetibilidade, proporcionais ao índice de refração não linear e o coeficiente de absorção não linear, respectivamente. A configuração básica do *Z-scan* para medição do n_2 é mostrada na figura 35.

Figura 35 – Aparato experimental da técnica *Z-scan* para medição do índice de refração não linear.

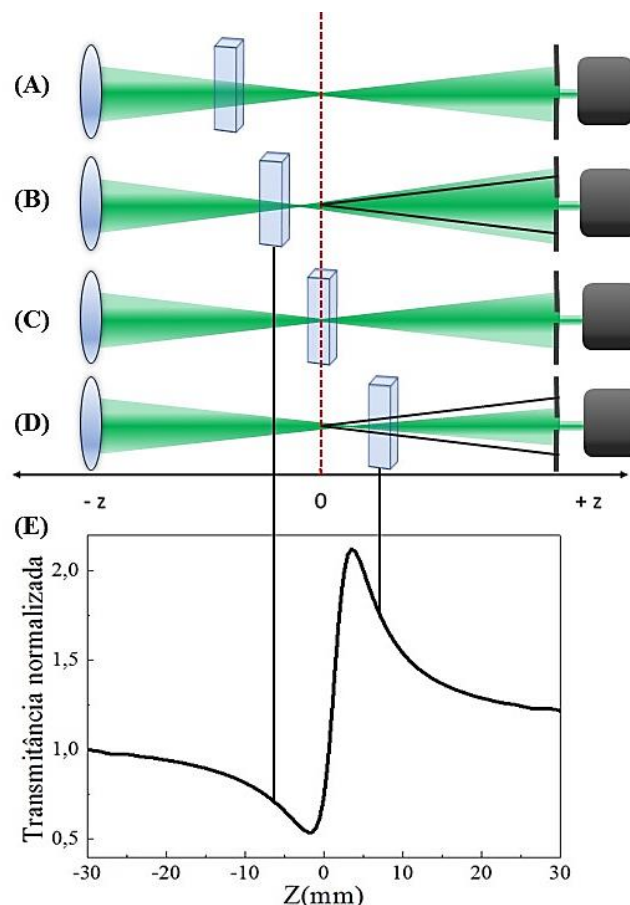


Fonte: Autora (2021)

Conforme a amostra se move através do foco do feixe (em $z = 0$), a autofocalização ou autodesfocalização modifica a fase da frente da onda, modificando assim a intensidade do feixe detectada. Para explicar com maior detalhe o funcionamento da técnica, descrevemos passo a passo o processo de uma medida na configuração de fenda fechada para a medição do índice de refração não linear. Considerando um material com n_2 positivo e espessura fina (menor que o comprimento de Rayleigh), quando a amostra está na posição representada na Figura 36(A),

consideravelmente distante do foco (z negativo), a intensidade é baixa e por tanto, não é suficiente para induzir o efeito não linear na amostra. De modo que, ocorre uma refração não linear desprezível e a transmitância é normalizada a 1. Quando a amostra se aproxima do foco (Figura 36(B)), a intensidade aumenta e a região da amostra iluminada pelo feixe começa a sofrer um efeito de lente induzida convergente no material, já que $n_2 > 0$. Sendo assim, essa lente induzida desloca o foco para mais perto da amostra, resultando no aumento do diâmetro que chega na fenda e conseqüentemente, na diminuição da transmitância após a abertura. Na figura 36(C) a amostra se encontra no foco. Nessa posição, em campo distante a mudança no diâmetro é mínima, tornando a transmitância unitária novamente. Quando a amostra está na região representada na Figura 36(D), após a região focal, porém bem próximo dela, a lente induzida tenderá a colimar o feixe, estreitando o diâmetro que chega na fenda e conseqüentemente, aumentando a transmitância medida no detector após passar pela fenda.

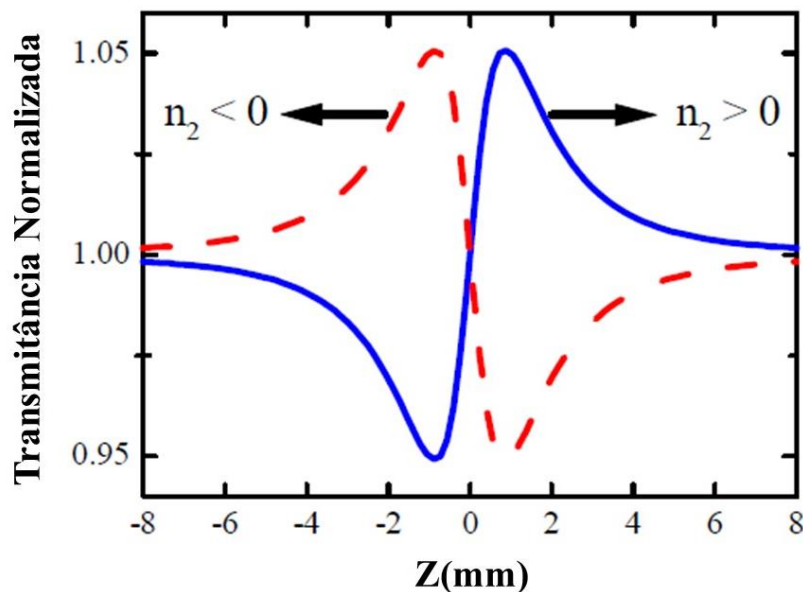
Figura 36 – Varredura da amostra ao longo do eixo de propagação Z e o efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo da amostra para as posições A) distante do foco, B) próxima do foco, C) no foco, D) depois do foco e (E) sua respectiva curva de transmitância normalizada.



Fonte: Autora (2021)

Para um material com $n_2 < 0$ a lente induzida será divergente, e o comportamento da curva terá uma configuração pico-vale oposta, ou seja, teremos um máximo de transmitância pré-focal seguido por um mínimo de transmitância pós-focal, como mostrado na figura 37. Sendo assim, o formato da curva de transmitância revela inequivocamente o sinal de n_2 . É importante destacar que, a sensibilidade da refração não linear é fortemente dependente da fenda, e a remoção desta elimina completamente o efeito. No entanto, neste caso, a técnica ainda será sensível à absorção não linear. Mostraremos a seguir como os dados dos dois métodos, com e sem a abertura, podem ser usados para determinar separadamente tanto a absorção não linear quanto a refração não linear.

Figura 37 – Curvas representativas do esquema de fenda fechada de Z-scan para a transmitância normalizada em função da distância Z. A linha azul contínua corresponde ao comportamento da não linearidade positiva e a linha vermelha tracejada ao comportamento da não linearidade negativa.



Fonte: Dominguez-Cruz et al. (2005)

O campo elétrico de um feixe de laser com perfil transversal gaussiano e modo TEM_{00} propagando-se na direção $+z$, pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)}, \quad (95)$$

onde $w^2(z)$ é o raio do feixe, definido por:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right), \quad (96)$$

$R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda:

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right) \quad (97)$$

e $z_0 = kw_0^2/2$ é o comprimento de Rayleigh, k é o vetor de onda e λ é o comprimento de onda do feixe, w_0 é a cintura do feixe e $E_0(t)$ é a amplitude do campo elétrico no foco. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações da fase radialmente uniformes. Para a análise, é considerado que a magnitude e a fase da amplitude da onda variam lentamente no espaço e no tempo ao longo de um comprimento de onda óptica e período, respectivamente, além da amostra ser fina em comparação com o comprimento de Rayleigh ($L < z_0$), o que implica que as modificações de difração linear e refração não linear do perfil do feixe dentro da amostra são desprezíveis. Então, a propagação da fase ($\Delta\Phi$) e a amplitude do campo elétrico ($E = \sqrt{I}$) dentro do meio não linear podem ser separadas em duas equações:

$$\frac{d\Delta\Phi}{dz'} = -k\Delta n(I); \quad (98)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (99)$$

onde z' é o comprimento de propagação dentro do meio. Como abordado no trabalho de (SHEIK-BAHAE et al., 1990), essa análise teórica pode ser aplicada para não linearidades de qualquer ordem, porém nesta dissertação abordaremos apenas o caso de não linearidades de terceira ordem, no qual: $\Delta n(I) = n_2 I$ e $\Delta\alpha(I) = \beta I$.

Para o caso de refração não linear pura, ou seja, quando não há absorção não linear ($\beta = 0$), o campo elétrico na face de saída da amostra é dado por:

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t) \exp(-\alpha L/2) \exp[i\Delta\Phi(r, z, t)], \quad (100)$$

onde

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1+z^2/z_0^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (101)$$

e $\Delta\Phi_0(t)$ é a variação de fase NL no foco, expressado por:

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}, \quad (102)$$

onde $I_0(t)$ é a intensidade em $z = 0$ e $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$ é o comprimento efetivo da amostra devido à absorção linear. Para obter o padrão de campo distante do feixe no plano de abertura Sheik-Bahae et al. utilizam a decomposição gaussiana (WEAIRE et al., 1974), que corresponde a decomposição do campo elétrico complexo no plano de saída da amostra em uma soma de feixes gaussianos através de uma expansão em série de Taylor do termo de fase não linear. Utilizando esse método, é possível mostrar que o campo elétrico resultante no plano da abertura é dado por (SHEIK-BAHAE et al., 1990):

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\Phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_0} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right). \quad (103)$$

Onde,

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1}; \quad (104)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}; \quad (105)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right]; \quad (106)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1}; \quad (107)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d/d_m}{g} \right]. \quad (108)$$

Aqui, d é definido como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano de abertura e $g = 1 + d/R(z)$. A potência transmitida na fenda é obtida através da integral de $E_a(r, t)$:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\epsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr, \quad (109)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, c é a velocidade da luz no vácuo e r_a denota o raio da fenda circular. Finalmente, a transmitância $T(z)$ pode ser calculada por meio da relação:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (110)$$

no qual $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ é a potência total incidente na amostra e S representa a transmitância linear da abertura, definida por:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right), \quad (111)$$

com w_a sendo a cintura do feixe no plano de abertura no regime linear ($\Delta\Phi_0 = 0$). O valor de S é um parâmetro importante nas medidas de varredura- Z , pois se o raio da fenda for consideravelmente grande, a variação da transmitância torna-se indistinguível para as diferentes posições da amostra ao longo do eixo z .

A fim de encontrar n_2 , a transmitância de energia normalizada medida em um experimento de varredura z pode ser ajustada pela equação (110). Entretanto, a caracterização da refração não linear é geralmente simplificada pela exploração de uma solução analítica para a transmitância normalizada que pode ser derivada para a intensidade no eixo ($S \approx 0$, abertura muito pequena) na condição de campo distante e para não linearidades locais que cumpram a condição de: $|\Delta\Phi_0| \ll 1$ (KOGELNIK; LI, 1966), mediante a seguinte expressão:

$$T(x, S \approx 0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)}, \quad (112)$$

onde $x = z/z_0$. Um parâmetro também muito útil é a diferença entre o máximo e o mínimo da transmitância normalizada, que pode ser obtida numericamente a partir da equação (112). Para a abertura $S \approx 0$ e variação de fase pequena, essa distância pico-vale é dada por:

$$\Delta T_{PV} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0|. \quad (113)$$

Como $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}$, logo, n_2 poderá ser determinado da seguinte forma:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}}{0,406(1-S)^{0,25} 2\pi I_0 L_{eff}}. \quad (114)$$

Considerando agora o caso em que há presença de absorção não linear ($\beta \neq 0$), para não linearidades de terceira ordem as soluções das equações (98) e (99) são dadas por:

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1 + q(r, z, t)]; \quad (115)$$

$$I_e(r, z, t) = \frac{I(r, z, t) \exp(-\alpha L)}{1 + q(r, z, t)}; \quad (116)$$

onde,

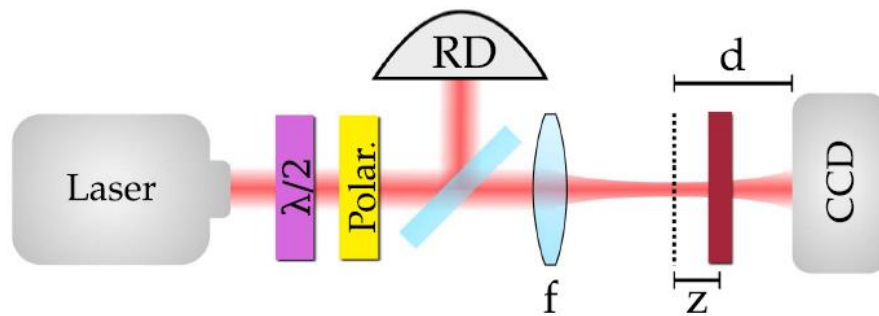
$$q(r, z, t) = \beta L_{eff} I(r, z, t). \quad (117)$$

Destas equações é possível observar que no termo da variação de fase NL temos agora contribuições absorptivas e refrativas. Portanto, a absorção não linear irá distorcer a forma da transmitância em campo distante. A absorção de dois fótons ($\beta > 0$) aumentará o vale e reduzirá o pico. Enquanto que na absorção saturada ($\beta < 0$) ocorrerá o oposto, a curva sofrerá um aumento no pico de transmitância e redução do vale.

A técnica de D4σ

Seguiremos a abordagem feita por (AMARAL et al., 2016), no qual os autores descrevem as mudanças na propagação de momentos de irradiância devido aos processos genéricos de refração e absorção NL. A configuração básica do $D4\sigma$ é mostrada na figura 38. É possível observar que as únicas diferenças comparadas ao aparato experimental da técnica de Z-scan é a ausência da fenda e a substituição do fotodetector por uma câmera CCD.

Figura 38 – Aparato experimental da técnica $D4\sigma$ para medição do índice de refração não linear.



Fonte: Amaral et al. (2016)

Inicialmente é assumido, de forma geral, um perfil de feixe elíptico, não rotativo e que está centrado no eixo de propagação (\hat{z}). De forma que, os momentos $m_{0,0} = 1$, $m_{1,0} = m_{0,1} = 0$, $m_{1,1} = 0$, são obtidos da equação do momento central $m_{\mu,\nu}$ de ordem μ, ν :

$$m_{\mu,\nu}(z) = \frac{\int dt \int d^2\mathbf{x} (x_1 - \bar{x}_1)^\mu (x_2 - \bar{x}_2)^\nu I(\mathbf{x}, z, t)}{\int dt \int d^2\mathbf{x} I(\mathbf{x}, z, t)}, \quad (118)$$

onde x_1, x_2 são as coordenadas transversais de \hat{z} , $I(\mathbf{x}, z, t) \propto |\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)|^2$ é o perfil de irradiância no plano z em um tempo t , \mathcal{E}_0 é o perfil do campo elétrico, e $\bar{x}_k = \int dt \int d^2\mathbf{x} x_k I(\mathbf{x}, z, t) / \int dt \int d^2\mathbf{x} I(\mathbf{x}, z, t)$ corresponde a posição do centroide do feixe ao longo do eixo x_k . Analisando os termos de primeiro e segundo momento, na equação (118), apenas $m_{2,0}(z)$ e $m_{0,2}(z)$ são relevantes para serem avaliados. Seguindo (SIEGMAN, 1991) é possível afirmar que dado um perfil de campo elétrico arbitrário $\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)$, os momentos de segunda ordem em dois planos distintos no vácuo, $m_{2,0}(z)$ e $m_{2,0}(d)$, estão relacionadas da seguinte forma:

$$\frac{m_{2,0}(d)}{m_{2,0}(z)} = 1 + \frac{\int dt \int d^2\mathbf{x} \{-\Delta z B_{-,1}[\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)] + \Delta z^2 D_1[\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)]\}}{m_{2,0}(z) \int dt \int d^2\mathbf{x} |\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)|^2}, \quad (119)$$

$$B_{-,1}[\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)] = \frac{-ix_1}{k_0} \left[\mathcal{E}_0^*(\mathbf{x}, z, t) \frac{\partial}{\partial x_1} \mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t) \pm \mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t) \frac{\partial}{\partial x_1} \mathcal{E}_0^*(\mathbf{x}, z, t) \right]; \quad (120)$$

$$D_1[\mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t)] = \left| \frac{-i}{k_0} \frac{\partial}{\partial x_1} \mathcal{E}_0(\mathbf{x}, z, t) \right|^2; \quad (121)$$

onde $k_0 = 2\pi/\lambda$ é o número de onda do espaço livre e $\Delta z = d - z$.

Novamente considerando uma amostra fina, em que dentro do material NL a intensidade é aproximadamente constante e os efeitos de propagação são desprezíveis dentro da amostra, é possível afirmar que se o perfil de campo inicial antes de uma amostra no plano z é $\mathcal{E}^{(lin)}(\mathbf{x}, z, t)$, então a amplitude do campo após a amostra, $\mathcal{E}^{(NL)}(\mathbf{x}, z, t)$, é dado por (BAHAE, 1990):

$$\mathcal{E}^{(NL)}(\mathbf{x}, z, t) \approx e^{\frac{1}{2}A^{(NL)} - i\Phi^{(NL)}} \mathcal{E}^{(lin)}(\mathbf{x}, z, t), \quad (122)$$

onde $A^{(NL)}$ é a absorvância NL total e $\Phi^{(NL)}$ é a variação de fase NL.

Com o objetivo de discutir feixes de luz mais realistas, o fator de propagação do feixe M_i^2 foi introduzido no perfil do campo inicial:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(lin)}(\mathbf{x}, z, t) &= \mathcal{E}_0^{(lin)} \left(\frac{w_{0,1}}{w_1(z)} \frac{w_{0,2}}{w_2(z)} \right)^{1/2} \\ &\times \exp \left[-i \frac{k_0}{2M_1^2} \frac{x_1^2}{q_1} - i \frac{k_0}{2M_2^2} \frac{x_2^2}{q_2} - \frac{t^2}{\tau_p^2} + i\phi(z, t) \right], \end{aligned} \quad (123)$$

onde τ_p representa a duração do pulso, $1/q_i = 1/R_i(z) - i2M_i^2/k_0 w_i^2(z)$ é o inverso da curvatura do feixe complexo para um feixe multimodo (ALDA, 2003), e $\phi(z, t)$ inclui todos os

termos de fase sem dependência transversal. Para esses tipos de feixes, quando $M_i^2 = 1$ corresponde a um modo gaussiano puro. E para $M_i^2 > 1$, há uma superposição de diferentes modos Hermite-Gauss, levando a uma divergência do feixe, que é M_i^2 vezes maior do que para um feixe gaussiano monomodo. A largura do feixe efetiva é dada por:

$$w_i(z) = w_{0,i} \sqrt{1 + \bar{z}_i^2} \quad (124)$$

e a curvatura do feixe é descrita por:

$$R_i(z) = z_{R,i} \bar{z}_i (1 + 1/\bar{z}_i^2), \quad (125)$$

onde $\bar{z}_i = (z - z_{c,i})/z_{R,i}$. Importante destacar que por meio de $z_{c,i}$ efeitos de astigmatismos são incluídos, pois essas aberrações geométricas padrão são muito comuns em várias fontes de alta potência, como sistemas de laser de Titanio-Safira, que é o laser utilizado neste trabalho.

Após algumas manipulações algébricas e considerações, descritas detalhadamente em (AMARAL et al., 2016), é possível obter uma relação entre os momentos de irradiância transversal (TIM) do feixe nos regimes linear e NL ao longo das principais direções do feixe no campo distante. Na ausência de absorção NL e assumindo que o plano do detector está em $d \gg z$:

$$\frac{m_{2,0}^{(NL)}(d)}{m_{2,0}^{(lin)}(d)} = 1 - \frac{\Phi_0^{(NL)}/\sqrt{2}}{(1+\bar{z}_2^2)^{1/2}} \frac{\bar{z}_1}{(1+\bar{z}_1^2)^{3/2}} + \frac{4}{9} \frac{(\Phi_0^{(NL)})^2/\sqrt{3}}{(1+\bar{z}_2^2)} \frac{1}{(1+\bar{z}_1^2)^2}. \quad (126)$$

No qual, $\Phi_0^{(NL)} = k_0 n_2 I_0 l$ é o deslocamento de fase no eixo para amostras finas e os fatores de $\sqrt{2}$ e $\sqrt{3}$ estão associados com as médias temporais da resposta NL para detectores lentos. A curva para $m_{0,2}^{(NL)}(d)/m_{0,2}^{(lin)}(d)$ é obtida trocando os subíndices 1 e 2 na Equação (126). Outra forma de obter a variação de fase, similar à técnica de varredura Z, para o caso de um feixe com perfil circular, é a partir da análise da variação pico-vale (Δm) para $\Phi_0^{(NL)} \ll 1$:

$$\Delta m = 0,459 \Phi_0^{(NL)}. \quad (127)$$