



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DA ÁGUA EM  $1,56\mu\text{m}$

por

**Hans Anderson García Mejía**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador-UFPE)

Prof. Anderson S. Leônidas Gomes (DF - UFPE)

Prof. Artur das Silva Gouveia Neto (DF - UFRPE)

Recife - PE, Brasil

Junho - 2008

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Mejía, Hans Anderson García  
Estudo de propriedades ópticas não-lineares da  
água em  $1,56\mu\text{m}$  / Hans Anderson García Mejía. -  
Recife : O autor, 2008.  
xi , 76 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal  
de Pernambuco. CCEN. Física, 2008.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Óptica não-linear . 2. Efeitos termo-ópticos. 3.  
Eclipse Z-scan. 4. Difusividade térmica . I. Título.

535.2

CDD (22.ed.)

FQ2009-06



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física – CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

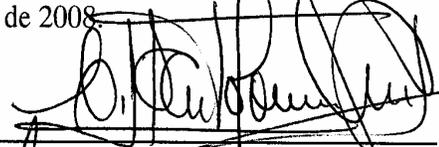
**Hans Anderson García Mejía**

ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO-LINEARES DA ÁGUA EM  $1,56\mu\text{m}$

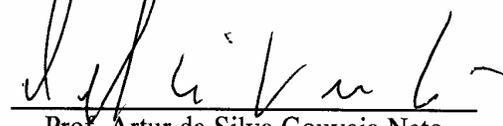
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Anderson S. Leônidas Gomes, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Artur da Silva Gouveia Neto, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, consideram o candidato:

(X) Aprovado                      ( ) Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em dezoito de junho de 2008

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Cid Bartolomeu de Araújo  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Anderson S. Leônidas Gomes

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Artur da Silva Gouveia Neto

# AGRADECIMENTOS

---

*Aos meus pais, Jose García e Oliva Mejía, a minha avó, Blanca García, aos meus dois irmãos, Leandro e Johanna, muito obrigado pela confiança, torcida e carinho. A minha querida Mamasita linda Cristiane Caetano Passos que tornou tudo mais fácil com seu carinho.*

*Agradeço a Recife, e a todo esse povo humilde, em fim ao lindo povo do Brasil.*

*Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq.*

*Aos Professores Sandra Vianna, Rita Zorzenon, Giovanni Vasconcelos, pelos ensinamentos dados durante os cursos. Aos Professores Anderson Gomes e Artur da Silva pela leitura da dissertação.*

*Aos colegas e amigos colombianos e Brasileiros pelos belos momentos vividos : Careliecer, miaľfox, jhon-frema, dangelo, diegorativa, lagomezma, olgapreyes, etc. Aos imperialistas Ernesto Che Guevara, Ramón Ramayo (La feira Humana), Yurizan esposa de la feira Humana, al Che Esteban, sos un boludo. Euclides Cesar, Plínio Ribeiro, Jehan Fonseca, Lucas e a qualquer outro brother do qual não lembre, também obrigado por tudo.*

*Ao meu orientador Professor Cid Bartolomeu de Araujo por sua infinita paciência e profissionalismo, pelos ensinamentos, a confiança, obrigado.*

*Muito Obrigado.*

---

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem e propriedades térmicas da água para excitação de comprimento de onda perto da banda de absorção em 1560 nm. As experiências foram feitas usando um laser com pulsos de femtossegundos, largura temporal de 65 fs e taxa de repetição da ordem de 50MHz. A análise do sinal e da magnitude da não linearidade foi feita usando uma nova técnica (TM-EZ scan: Thermally Managed Eclipse Z-scan). Esta técnica é uma combinação da técnica de varredura Z com eclipse (EZ - scan) com a técnica de varredura Z de controle da não linearidade de origem térmica. A nova técnica com a qual se ganhou em sensibilidade, permite a caracterização simultânea de efeitos não lineares acumulativos e não acumulativos, utilizando intensidade de pico muito baixas. Propriedades térmicas foram estudadas com a técnica Z scan de controle da não linearidade de origem térmica. De nosso estudo, concluímos que um parâmetro relevante que realmente afeta uma medida de varredura Z com taxa de repetição alta é o processo de absorção. O valor do índice de refração não linear  $n_2$ , da ordem de  $10^{-15} \frac{cm^2}{W}$  foi determinado para a água. Experiências complementares com  $CS_2$  e metanol foram também realizadas visando comparações com os resultados obtidos para a água. O valor encontrado para a difusividade térmica da água é da mesma ordem de grandeza que o encontrado na literatura.

Palavras-chave: óptica não linear de terceira ordem, efeitos termo-ópticos, eclipse Z-scan, difusividade térmica.

**ABSTRACT**

In this work, we studied third-order nonlinear optical properties and thermal properties of water for excitation in a wavelength close to the absorption band at 1560 nm. The experiments were performed using a laser with 65 fs pulses and repetition rate of about MHz. The analysis of the sign and magnitude of the nonlinearity was made using new technique (TM-EZ scan: Thermally Managed Eclipse Z-scan). This new technique, allows us the simultaneous characterization of nonlinear cumulative and non-cumulative effects, using low peak intensities. Thermal properties were studied using the conventional Z-scan technique with control of the nonlinearity due to thermal effects.

We found that a relevant parameter that really affects the measurements in a Z-Scan experiment with high repetition rates is the process of absorption. We measured the value of the nonlinear refractive index of water,  $n_2 \sim 10^{-15} \frac{cm^2}{W}$ . Additional experiments with  $CS_2$  and methanol were also performed to make comparisons with the results for water. The value found for the thermal diffusivity of water is the same order of magnitude as that found in the literature, measured by others techniques.

Keywords: third-order nonlinear optics, thermal-optics effects, thermally managed eclipse Z-scan, thermal diffusivity.

# ÍNDICE GERAL

---

INTRODUÇÃO	1
1. CONCEITOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	1
1.1. INTRODUÇÃO À ÓPTICA NÃO LINEAR . . . . .	1
1.1.1. EQUAÇÕES DE MAXWELL E POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR	2
1.1.2. ÍNDICE DE REFRAÇÃO DEPENDENTE DE INTENSIDADE	4
1.2. ORIGEM FÍSICA DAS CONTRIBUIÇÕES AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR . . . . .	6
1.3. PROCESSOS ÓPTICOS NÃO LINEARES DE REFRAÇÃO DE ORI- GEM NÃO ELETRÔNICA . . . . .	9
1.3.1. VARIAÇÕES DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO INDUZIDAS TÉRMI- CAMENTE - PERFIL DE TEMPERATURA . . . . .	9
1.4. TÉCNICA DE VARREDURA - Z . . . . .	17
1.4.1. VARREDURA Z COM ECLIPSE . . . . .	24

---

1.5. VARREDURA Z USANDO LASERS DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO	25
<b>2. PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS NÃO LINEARES DA ÁGUA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO</b>	<b>32</b>
2.1. INTRODUÇÃO . . . . .	32
2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - VARREDURA Z COM ECLÍPSE E CONTROLE TÉRMICO . . . . .	35
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	38
2.3.1. DIFUSIVIDADE TÉRMICA . . . . .	58
2.4. PROPRIEDADES NÃO LINEARES DO $CS_2$ . . . . .	62
<b>CONCLUSÕES</b>	<b>66</b>
<b>APÊNDICE</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>73</b>

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

1.1. a) <i>Distribuição de intensidades de um feixe Gaussiano e b) variação do índice de refração para <math>n_2</math> positivo o qual segue a distribuição de intensidades ao longo do feixe.</i> . . . . .	7
1.2. <i>Perfil temporal característico correspondente à componente acústica do sinal de lente de densidade, mostrando o pico acústico com um tempo de surgimento do ordem de 100 ns. [7]</i> . . . . .	11
1.3. <i>Perfil temporal característico correspondente à componente difusiva do sinal da lente de densidade, mostrando um tempo de surgimento do ordem de <math>10\mu s</math>. [7]</i> 12	
1.4. <i>Diagrama esquemático da configuração Z-scan convencional</i> . . . . .	18
1.5. <i>O máximo de transmitância prefocal (pico), seguido por um mínimo de transmitância postfocal (vale) é representativo de um sinal Z-scan característico para uma não linearidade negativa (<math>n_2 &lt; 0</math>). Uma curva Z-scan inversa (vale seguido de um pico) caracteriza uma não linearidade positiva (<math>n_2 &gt; 0</math>). . . .</i>	19
1.6. <i>Diagrama esquemático da configuração eclipse Z-scan</i> . . . . .	24

1.7. Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de um fóton ( $q=1$ ), $\tau = 0,1$ (cor purpura) é o sinal de menor amplitude, $\tau = 1$ (cor azul claro), $\tau = 10$ (cor vermelho), $\tau = 100$ (cor verde), $\tau = 1000$ (cor azul obscuro) é o sinal de maior amplitude. . . . .	28
1.8. Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de dois ftons ( $q=2$ ), $\tau = 0,1$ (cor purpura), é o sinal de menor amplitude, $\tau = 1$ (cor azul claro), $\tau = 10$ (cor vermelho), $\tau = 100$ (cor verde), $\tau = 1000$ (cor azul obscuro) é o sinal de maior amplitude. . . . .	29
1.9. Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de três ftons ( $q=3$ ), $\tau = 1$ (cor azul claro) é o sinal de menor amplitude, $\tau = 10$ (cor vermelho), $\tau = 100$ (cor verde) é o sinal de maior amplitude. . . . .	30
1.10. Sinal pico-vale $\Delta S_{pv} = \frac{q\Delta T_{pv}}{\vartheta(q)}$ como função do tempo normalizado $\tau$ para $q = 1,2$ e $3$ . Figura retirada de [11] . . . . .	31
1.11. Sinal da distância pico-vale $\Delta\zeta_{pv}$ como função do tempo normalizado $\tau$ para $q = 1,2$ e $3$ . Figura retirada de [11] . . . . .	31
2.1. Medida de autocorrelação de intensidade. . . . .	36
2.2. Arranjo experimental $L1=5cm$ , $L2=10cm$ , $L3=5cm$ , $L4=20cm$ , $L5=5cm$ são lentes, $ch$ é o chopper, $BS$ é o divisor de feixe. Figura retirada de [19] . . . . .	37
2.3. Espectro de absorbância da água (cubeta de 1 mm). . . . .	38
2.4. Evolução no tempo da transmitância para $H_2O$ , medida pelo detector $Pd1$ que coleta a luz eclipsada, utilizando uma intensidade pico de $I = 80 \times 10^7 W/cm^2$ .	39
2.5. Perfís de TM-EZ scan da água em diferentes tempos. . . . .	40

2.6. <i>Medições TM-EZ scan na água para uma intensidade de pico <math>I = 80 \times 10^7 W/cm^2</math>. Evolução temporal das transmitâncias pre-focal <math>T(z = 14,88 mm) = T_{prefocal}</math> e pos-focal <math>T(z = 15,84 mm) = T_{posfocal}</math> . . . . .</i>	42
2.7. $\Delta T_{pv}$ como função do tempo na água para uma intensidade de pico igual a $I = 80 \times 10^7 W/cm^2$ . . . . .	45
2.8. $\Delta T_{pv}$ como função do tempo, $10\mu s < t < 100\mu s$ . As medidas foram feitas para um conjunto de intensidades de pico $I_{minima} = 12,8 \times 10^7 W/cm^2$ até $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$ . Como se observa da figura, as variações de $0 < \Delta T_{pv} < 0,2$ , estão em acordo com o ilustrado por Falconieri [11], figura 1.10, para $t < t_c(\zeta = 0) = 700 \mu s$ . . . . .	46
2.9. $\Delta T_{pv}$ como função da intensidade na água para diferentes intensidades de pico. 47	
2.10. a). <i>Medições de TM-EZ scan no tempo <math>100\mu s</math> para diferentes intensidades. b) <math>\Delta T_{pv}</math> em função de intensidade, correspondente a <math>100\mu s</math>. . . . .</i>	48
2.11. $\frac{\Delta T_{pv}}{I}$ como função da intensidade na água para um conjunto de intensidades de pico. Do modelo de Falconieri é fácil observar que $\Delta T(t) = C I \left[ \tan^{-1}(\zeta_{posfocal}, q = 1, t) - \tan^{-1}(\zeta_{prefocal}, q = 1, t) \right]$ , onde $C = \frac{kLh\nu N\sigma f}{2\pi\kappa} \left( \frac{\pi W^2}{2} \right) \tau_p \sqrt{\pi} \left( \frac{dn}{dt} \right)$ . . . . .	49
2.12. <i>Evolução temporal da transmitância para água, medida pelo detector de fenda aberta Pd2. . . . .</i>	50
2.13. <i>Resultados para <math>S=1</math> em diferentes tempos, correspondente à intensidade <math>I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2</math>. Neste caso <math>T_p - 1 &gt; 0</math> indicando a presença de absorção saturável. . . . .</i>	52
2.14. <i>Variação da transmitância de fenda aberta da água como função do tempo, em diferentes intensidades. As variações de transmitância foram calculadas para cada tempo para uma intensidade determinada, <math>\Delta T(t) _I = T_p(t) - 1</math> . . . . .</i>	53

2.15. <i>Variação da transmitância da água como função da intensidade. As variações de transmitância foram calculadas como função da intensidade para cada tempo, <math>\Delta T(I) _t = T_p(I) - 1</math>.</i> . . . . .	54
2.16. <i>Variação da transmitância da água como função da intensidade.</i> . . . . .	55
2.17. <i>Sinal de varredura Z termo-óptica para a água, medida pelo detector de fenda fechada, como função do tempo. Neste caso o tempo de formação de lente térmica foi <math>t_c(\zeta = 0) = 700\mu s</math>.</i> . . . . .	56
2.18. <i>Separação entre as posições do pico e do vale <math>\Delta\zeta_{pv}(t)</math> como função do tempo e sinal de variação da transmitância pico vale, <math>\Delta T_{pv}(t)</math> como função do tempo. As variações <math>\Delta T_{pv}(t)</math> e <math>\Delta\zeta_{pv}(t)</math> foram calculadas baseadas na figura 2.17, para a intensidade de <math>I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2</math>.</i> . . . . .	57
2.19. <i>Constante de tempo característica para água, extraída das curvas de transmitância de abertura fechada para tempos de medição entre <math>200\mu s &lt; t &lt; 1 ms</math>, utilizando a intensidade pico de <math>37,9 \times 10^7 W/cm^2</math>.</i> . . . . .	59
2.20. <i>Constante de tempo característica para água e tolueno. Pode-se observar que as constantes de tempo de abertura fechada da água e do tolueno seguem o comportamento parabólico descrito por <math>t_c</math>, independente da intensidade de pico utilizada.</i> . . . . .	60
2.21. <i>Constante de tempo de fenda aberta para água extraída do ajuste feito a partir das curvas de evolução temporal das transmitâncias de abertura aberta para <math>200\mu s &lt; t &lt; 1 ms</math>, na intensidade de pico igual a <math>80 \times 10^7 W/cm^2</math>.</i> . . . . .	61
2.22. <i>Espectro de absorbância do <math>CS_2</math> (cubeta 5mm).</i> . . . . .	62
2.23. <i>Resultados de TM-EZ scan: Evolução no tempo para <math>CS_2</math>, utilizando a intensidade de <math>80 \times 10^7 W/cm^2</math>.</i> . . . . .	63

---

2.24. Sinal TM-EZ scan do $CS_2$ , para $t = 800\mu s$ . . . . .	64
25. Perfil de intensidade em campo próximo para um feixe na face de saída da cubeta com água; Foto tirada para amostra de água colocada na posição do mínimo de transmitância. $W_0 = 30\mu m$ , cubeta de 1 mm. . . . .	69
26. Espectro de absorbância do Metanol (cubeta de 1 mm). . . . .	70
27. Perfil de intensidade em campo próximo para um feixe na face de saída da cubeta com Metanol. Foto tirada para amostra de Metanol para quatro posições da amostra localizada antes, próximo e depois da cintura do feixe. $W_0 = 30\mu m$ , cubeta de 1 mm. . . . .	71

# ÍNDICE DE TABELAS

---

2.1. Parâmetros ópticos não lineares calculados em 1560 nm para água . . .	44
----------------------------------------------------------------------------	----

# INTRODUÇÃO

---

O objetivo deste trabalho é estudar efeitos não lineares na água quando é excitada por um laser operando no comprimento de onda de 1560 nm. Este estudo é feito por meio da técnica TM-EZ scan (Thermally Managed Eclipse Z-scan), a qual tem a vantagem de utilizar lasers com alta taxa de repetição e intensidades de pico baixas. Uma motivação importante para estudar a não linearidade da água na região de comunicações, é o interesse que existe de caracterizar a influência das bandas de absorção da água presentes em vidros e fibras ópticas. Para a realização das experiências foi utilizado um laser de femtossegundos (65 fs) e taxa de repetição de 50MHz. As propriedades ópticas não lineares de terceira ordem estudadas estão relacionadas com a resposta eletrônica, e processos lentos tal como resposta nuclear e efeitos termo-acústicos.

A dissertação está dividida em três partes: Na primeira parte são discutidos fundamentos da óptica não linear e apresentados aspectos fundamentais do fenômeno físico implícito em nosso sistema. Também são discutidas as técnicas experimentais utilizadas para entender as propriedades ópticas não lineares e térmicas do sistema. Entre estas é apresentada a técnica de varredura Z usando lasers de alta e baixa taxa de repetição. A segunda parte apresenta a caracterização térmica e óptica não linear da água e a caracterização óptica não linear do  $CS_2$ . Finalmente são resumidas as principais conclusões do trabalho.

# CONCEITOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

---

Neste capítulo serão apresentados aspectos básicos relacionados com o fenômeno de modificação do índice de refração induzido ópticamente. Também são discutidas técnicas experimentais da espectroscopia não linear usadas nesta dissertação para entender as propriedades ópticas não lineares e térmicas da água.

## 1.1 INTRODUÇÃO À ÓPTICA NÃO LINEAR

Nesta seção apresentamos uma introdução sobre efeitos de óptica não linear. O texto focaliza as não linearidades de terceira ordem, especialmente as mudanças no índice de refração induzido pela intensidade da luz.

### 1.1.1. EQUAÇÕES DE MAXWELL E POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR

Uma teoria da propagação da luz em meios dielétricos, envolvendo o tratamento unificado do campo elétrico e do campo magnético, foi desenvolvida por Maxwell em 1860. Suas equações na forma vetorial são

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (1.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (1.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (1.4)$$

onde os símbolos  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{J}$  e  $\rho$  denotam os vetores campo elétrico, deslocamento dielétrico, campo magnético, indução magnética, densidade de correntes livres e de cargas livres no material, respectivamente. Para materiais não magnéticos na ausência de cargas livres e correntes, têm-se:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}, \quad (1.6)$$

$$\rho = 0; \quad \mathbf{J} = 0, \quad (1.7)$$

onde  $\mathbf{P}$  é o vetor de polarização induzida no meio.  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$  são a permissividade e a permeabilidade do espaço livre, respectivamente. A origem da polarização não linear pode ser entendida a nível microscópico considerando que na presença de um campo elétrico externo, os átomos ou moléculas do meio podem responder em duas formas:

1. Uma transição real de uma certa quantidade de átomos ou moléculas a partir de um estado quântico próprio a outro;

2. A perturbação da distribuição normal ou movimento das cargas elétricas internas dentro de um átomo ou molécula sem mudança nas populações dos estados atômicos.

O primeiro é predominante para interações ressonantes e o segundo é predominante para interações fora de ressonância. O momento de dipolo elétrico induzido pelo campo por sua vez atua como uma nova fonte para emitir ondas eletromagnéticas secundárias. Supondo que o número de moléculas em um volume unitário é  $N$  e o momento de dipolo induzido na  $i$ -ésima molécula é  $\mathbf{p}_i$ ; então  $\mathbf{P}$  é determinado por

$$\mathbf{P}(r, t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i(\mathbf{t}) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N q_i r_i(t), \quad (1.8)$$

onde  $q_i$  representa as cargas dentro de um volume  $V$  centrado em  $\mathbf{r}$ . A equação 1.8 mostra que a polarização elétrica de um meio é determinada pelo momento dipolar induzido pelo campo atuando sobre cada molécula individual do meio; Ela representa a media estatística de um grande número de moléculas (média de “ensembles”). O procedimento mais comum para descrever fenômenos ópticos não lineares é baseado em escrever a polarização  $\mathbf{P}$  em termos do campo elétrico aplicado  $\mathbf{E}$ , na forma:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0(\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \chi^{(2)} : \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) + \chi^{(3)} : \mathbf{E}^3(\mathbf{r}, t) + \dots), \quad (1.9)$$

onde  $\chi^{(i)}$  é a susceptibilidade óptica do meio de  $i$ -ésima ordem.

O segundo termo na equação 1.9 é responsável pela geração de segundo harmônico (SHG) e outros processos de misturas não lineares de três ondas que dão origem à geração de soma e diferença de frequências. A polarização não linear quadrática só existe em materiais não centrosimétricos [2].

O terceiro termo, está relacionado com o fenômeno de mistura de quatro ondas, que pode se manifestar como a geração de terceiro harmônico e índice de refração

dependente de intensidade, etc. A polarização de terceira ordem no domínio de frequência é escrita como [3]

$$P_i^{(3)}(\omega) = K \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3), \quad (1.10)$$

onde  $P_i^{(3)}(\omega)$  e  $E_i(\omega)$ , são as componentes na direção- $i$  dos vetores  $\mathbf{P}^{(3)}(\omega)$  e  $\mathbf{E}(\omega)$  respectivamente. O fator  $K$  é o fator de degenerescência cujo valor depende do número de combinações de campos que podem ser feitas para um conjunto dado de campos elétricos [3]. Os índices  $ijkl$  se referem às componentes cartesianas dos campos e às componentes do tensor  $\chi^{(3)}$ .

### 1.1.2. ÍNDICE DE REFRAÇÃO DEPENDENTE DE INTENSIDADE

Nesta seção descreveremos o processo de automodulação do campo devido à sua interação com o meio. Este é um efeito dependente de intensidade causado pela polarização não linear de terceira ordem na frequência do campo. O número de permutações possíveis neste processo é  $K=3$  correspondendo a  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ ,  $\chi^{(3)}(-\omega; -\omega, \omega, \omega)$ ,  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ . Portanto a parte da polarização não linear que influencia a propagação de um feixe de frequência  $\omega$  é

$$P^{NL}(\omega) = 3\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (1.11)$$

onde consideramos que a luz está polarizada linearmente e consideramos  $\chi^{(3)}$  como um escalar. A polarização total do sistema é então descrita por

$$P^{total}(\omega) = \chi^{(1)} E(\omega) + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega), \quad (1.12)$$

e o vetor deslocamento elétrico, equação (1.5), para materiais isotrópicos fica:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2)\mathbf{E}. \quad (1.13)$$

Usando a equação 1.13, as equações de Maxwell 1.5 a 1.7 em 1.1, supondo um campo incidente monocromático com frequência  $\omega$ , e sabendo que  $\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\omega^2 \mathbf{E}$  temos que

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2)\mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}). \quad (1.14)$$

Como o vetor campo elétrico é perpendicular à direção de propagação  $z$ , então  $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ . Portanto temos

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2)\mathbf{E} = \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad (1.15)$$

e sabendo que  $k(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)} = \frac{\omega}{c} n$  encontramos que a constante dielétrica total está dada por

$$\varepsilon(\omega)^* = 1 + 4\pi(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2) = 1 + 4\pi\chi_{eff}, \quad (1.16)$$

e o índice de refração é dado por

$$n^2 = 1 + 4\pi(\chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|\mathbf{E}|^2) = 1 + 4\pi\chi_{eff}. \quad (1.17)$$

Se a não linearidade Kerr é considerada e supondo que a contribuição não linear

---

\*o sistema de unidades usadas neste caso é o cgs

é pequena, a mudança do índice de refração é

$$\Delta n = n_2 |\mathbf{E}|^2.$$

Portanto o índice de refração de um material não linear pode ser descrito pela relação

$$n = n_0 + 2n_2 |\mathbf{E}(\omega)|^2, \quad (1.18)$$

onde  $n_2$  é uma constante óptica que dá a taxa na qual o índice refração varia com o incremento de intensidade óptica. Depois de introduzir 1.18 em 1.17 chegamos à expressão que relaciona o índice refração não linear com a susceptibilidade não linear

$$n_2 = \frac{3\pi\chi^{(3)}}{n_0}. \quad (1.19)$$

Considerando  $\chi^{(3)}$  uma quantidade complexa existe a possibilidade de ocorrer em perdas no meio [4]. Desse modo temos que as relações para o índice de refração não linear e coeficiente de absorção não linear são dadas por [5]

$$n_2 = \frac{3\pi}{n_0} \text{Re}[\chi_{1111}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)], \quad (1.20)$$

$$\alpha_2 = \frac{6\pi\omega}{n_0 c} \text{Im}[\chi_{1111}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)], \quad (1.21)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

## 1.2 ORIGEM FÍSICA DAS CONTRIBUIÇÕES AO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR

Nesta seção serão apresentados aspectos fundamentais dos mecanismos físicos que contribuem para o índice de refração não linear. Como mencionado anteriormente, o

índice de refração de materiais na presença de um laser intenso pode ser descrito pela relação

$$n(\mathbf{r}, t) = n_0(\mathbf{r}, t) + \Delta n[I(\mathbf{r}, t)] = n_0 + n_2 I, \quad (1.22)$$

onde  $n_0$  representa o índice de refração linear e  $n_2$  é o índice de refração não linear.

A figura 1.1 representa a distribuição de intensidades de um feixe Gaussiano. Para um  $n_2$  positivo, o índice de refração experimentado pelo feixe é maior no centro que nas bordas do feixe.

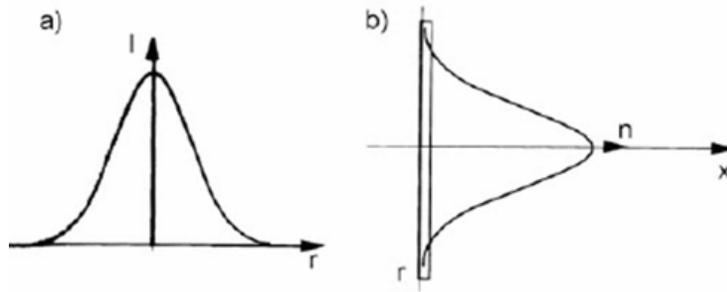


figura 1.1: a) *Distribuição de intensidades de um feixe Gaussiano e b) variação do índice de refração para  $n_2$  positivo o qual segue a distribuição de intensidades ao longo do feixe.*

Fenômenos ópticos podem ser devidos a processos eletrônicos ou não eletrônicos [6]

1. Processos eletrônicos: Referem-se às interações radiativas entre o elétron e o campo elétrico óptico. Como exemplos temos, polarização eletrônica, orientação molecular, etc. Usualmente as escalas de tempo característicos destes processos são da ordem dos picosegundos.
2. Processos não eletrônicos são interações não radiativas, tais como variações de temperatura, variações de densidade ou ainda efeitos vibracionais ou rotacionais, por exemplo.

Vários mecanismos físicos contribuem para o índice de refração não linear  $n_2$ , tais como polarização eletrônica, reorientação molecular, eletrostrição, contribuição térmica, etc. A seguir será feita uma breve descrição destes processos físicos em um líquido devido a nosso interesse particular [7]. Devido à interação das moléculas de um líquido com o campo eletromagnético, o índice de refração do líquido muda devido a vários processos físicos eletrônicos e não eletrônicos, estes últimos relacionados a transições não radiativas que ocorrem depois da absorção de energia do meio; estas mudanças em  $n_2$  podem ser descritas da seguinte forma

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_\rho \Delta T + \left(\frac{\partial n}{\partial V}\right)_T \Delta V + \Delta n_k + \Delta n_{Ok}. \quad (1.23)$$

O primeiro termo da equação 1.23 está relacionado com as mudanças na densidade e é conseqüência da absorção de energia que é convertida em calor *dá origem a uma lente de densidade*. O segundo termo é devido às mudanças de temperatura conseqüência de um processo de transferência de calor *dá origem à lente de temperatura*. O terceiro termo é originado pelas mudanças de volume. O quarto termo  $\Delta n_k$  representa mudanças no índice de refração em conseqüência de mudanças na absorbância (é conhecida como *lente de população*). Esta lente de população descreve mudanças no índice de refração devido à mudança na polarizabilidade entre o estado fundamental e o estado excitado, trazendo como conseqüência mudanças na absorbância da amostra depois da fotoexcitação [7]. O último termo,  $\Delta n_{Ok}$ , representa uma variação no índice refração devido ao efeito Kerr óptico. Neste caso, o campo eletromagnético do laser perturba a distribuição eletrônica da molécula alinhando o eixo mais polarizável com o campo aplicado, portanto originando uma anisotropia do índice de refração, (este processo dá origem à *lente Kerr Óptica*).

## 1.3 PROCESSOS ÓPTICOS NÃO LINEARES DE REFRAÇÃO DE ORIGEM NÃO ELETRÔNICA

Não linearidades ópticas são propriedades importantes do meio que caracterizam sua resposta a um campo eletromagnético externo. Usualmente esta resposta num certo ponto depende só do valor do campo naquele ponto. Entretanto, a resposta de muitos materiais é espacialmente não local. Num meio com resposta não local, a resposta induzida num certo local influencia as regiões vizinhas. A condução de calor em materiais com não linearidade térmica é um exemplo de um processo de resposta não local [8].

### 1.3.1. VARIAÇÕES DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO INDUZIDAS TÉRMICAMENTE - PERFIL DE TEMPERATURA

Quando um pulso laser se propaga através de um meio, são induzidos gradientes de temperatura e de densidade que mudam o perfil do índice de refração; estes gradientes são conseqüência da absorção parcial de energia a qual é convertida em calor. Este processo é conhecido como efeito de lente térmica, já que a variação no índice de refração segue aproximadamente o perfil espacial do feixe, portanto formando uma lente dentro do meio.

A contribuição ao índice de refração devido aos efeitos térmicos consiste de duas partes:

*Lente de densidade.* Processo rápido de propagação de onda acústica. Este processo rápido causa variações de densidade de matéria devido a sua propagação através da área da cintura do feixe depois do aquecimento local. O tempo necessário para observar as variações de densidade e conseqüentemente as

variações do índice de refração é determinado pela razão do raio da cintura do feixe no ponto focal e a velocidade do som no meio [7, 9].

Em geral, o tempo de surgimento da não linearidade acústica num líquido para um feixe com cintura mínima de  $30\mu m$  é:

$$\tau_a = \frac{W_0}{V_s} = \frac{30\mu m}{1500\frac{m}{s}} = 20ns, \quad (1.24)$$

onde  $V_s$  é velocidade do som no meio [23]. Dependendo da escala de tempo do sinal, se pode observar que a lente de densidade tem duas componentes de características diferentes [7]. A mudança de densidade pode ser separada em uma componente acústica, como se observa na figura 1.2, e uma componente difusiva dominando a parte lenta do sinal de lente de densidade, como se observa na figura 1.3. As técnicas fotorefrativas de lente térmica transiente (TL) e deflexão fototérmica de feixe (PDB), utilizadas para encontrar estes sinais de dinâmica lenta e rápida, são apresentadas com maior profundidade nas referências [7, 10].

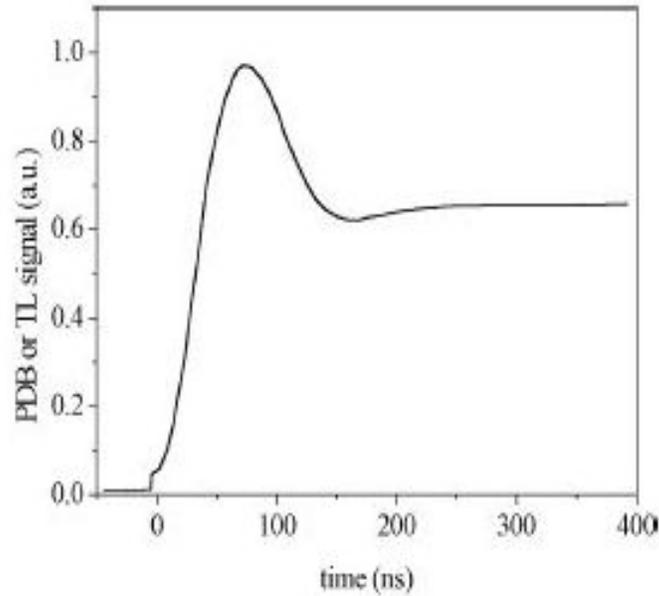


figura 1.2: Perfil temporal característico correspondente à componente acústica do sinal de lente de densidade, mostrando o pico acústico com um tempo de surgimento do ordem de 100 ns. [7]

Quando a duração do pulso óptico ou o espaçamento entre os pulsos é comparável com o transiente acústico os efeitos acústicos são importantes [11]. Para nosso sistema experimental onde a taxa de repetição do laser é 50MHz esta condição é satisfeita quando o tempo transiente acústico é maior que a separação entre pulsos.

A outra contribuição ao índice de refração devido aos efeitos térmicos é devida a

*Lente de temperatura.* O processo de formação desta lente é descrito pelo segundo termo da equação 1.23, onde se observa que a variação no índice de refração com a temperatura ocorre para densidade constante [7].

O sinal de lente de temperatura também tem duas componentes (acústica e difusiva) como no caso da lente de densidade. Neste caso a componente acústica é muito pequena e não influencia essencialmente o tempo de surgimento da lente de temperatura [7].

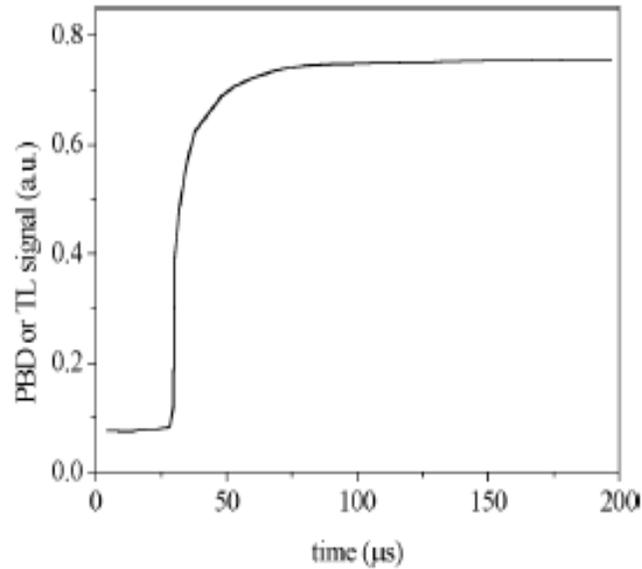


figura 1.3: Perfil temporal característico correspondente à componente difusiva do sinal da lente de densidade, mostrando um tempo de surgimento do ordem de  $10\mu s$ . [7]

Usualmente a lente de temperatura é devido a um processo de resposta lenta, induzido por taxa de repetição baixa e/ou condutividade térmica baixa. O tempo requerido para efeitos de condução térmica é definido como [9, 18]

$$t_c = \frac{W_0^2 \rho c_p}{4k}, \quad (1.25)$$

onde  $W_0$  é a cintura mínima do feixe,  $\rho$  é a densidade,  $c_p$  é o calor específico a pressão constante, e  $k$  é a condutividade térmica.

Se a amostra for iluminada por um trem de pulsos cujo espaçamento é mais curto que o tempo característico térmico, então neste regime (onde a taxa de repetição laser é da ordem dos MHz) a amostra não retorna à temperatura de equilíbrio no intervalo de tempo entre pulsos. Portanto, o início do campo de temperatura é governado por efeitos difusivos induzidos por aquecimento acumulativo [11]. Estes efeitos são

descritos pela equação de transferência de calor [12].

$$\rho c_p \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} - k \frac{\partial^2 \Delta T(r, t)}{\partial^2 r} = Q(r, z), \quad (1.26)$$

onde  $\rho$ ,  $c_p$ ,  $k$ , denotam densidade, calor específico, e condutividade térmica da amostra, respectivamente, enquanto  $Q$  é o calor que resulta da absorção de energia do feixe laser.

Para calcular o gradiente de temperatura induzido por um processo de absorção de ordem arbitrária, seguiremos essencialmente o trabalho de Twarowski e Kliger [13], com a modificação adicional feita por Falconieri [11], que generalizou o perfil de temperaturas para ter em conta um laser de alta taxa de repetição .

Supondo um meio iluminado por um laser cuja taxa de repetição  $f$  é suficiente alta para satisfazer a condição de aquecimento cumulativo, temos que para um processo de absorção de  $q$  fótons, o número de fótons absorvidos por segundo é dado por

$$F = qNV\sigma I^q(r, t) \quad (1.27)$$

onde  $N$  é o número de moléculas por  $cm^3$  na amostra,  $V$  é o volume irradiado ( $cm^3$ ),  $I(r, t)$  é o fluxo de fótons incidente ( $cm^{-2}s^{-1}$ ), e  $\sigma$  é a seção transversal para absorção de  $q$  fótons ( $cm^2q s^{q-1} molecules^{-1} foton^{1-q}$ ). A fração de luz absorvida por uma amostra por unidade de comprimento através de um processo de absorção de  $q$  fótons é

$$\alpha = qN\sigma [I(r, t)]^{q-1}. \quad (1.28)$$

Para um laser operando no modo  $TEM_{00}$  a distribuição de fótons dentro da amostra é

$$I(r, t) = \left[ \frac{2P(t)}{\pi W^2(z)} \right] \exp\left(\frac{-2r^2}{W^2(z)}\right), \quad (1.29)$$

onde  $P(t)$  ( $s^{-1}$ ) é proporcional à potência do pulso,  $W$  é o raio do feixe (cm), e  $r$  é a distância radial medida a partir do centro do feixe (cm). O calor por unidade de comprimento gerado pelo pulso laser entre  $r$  e  $r + dr$  em uma amostra no intervalo de tempo entre  $t$  e  $t + dt$  é

$$Q(r, t)drdt = \alpha h\nu f I(r, t) 2\pi r dr dt, \quad (1.30)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton (J) e  $f$  é a taxa de repetição do laser. Usando as equações 1.28, 1.29, e 1.30 obtemos

$$Q(r, t)drdt = qN\sigma h\nu f 2\pi r dr dt \left[ \frac{2P(t)}{\pi W^2(z)} \right]^q \exp\left(\frac{-2qr^2}{W^2(z)}\right). \quad (1.31)$$

A integração da equação 1.31 na duração do pulso laser  $\tau_p$  dá o calor total por unidade de comprimento gerado entre  $r$  e  $r + dr$  na amostra,

$$Q(r, z)dr = qN\sigma h\nu f 2\pi r dr \left[ \frac{2}{\pi W^2(z)} \right]^q \exp\left(\frac{-2qr^2}{W^2(z)}\right) H(q) \quad (1.32)$$

onde,  $H(q)$  é definido por [13]

$$H(q) = \int_0^{\tau_p} P(t)^q dt, \quad (1.33)$$

e a integração é feita na duração do pulso. O crescimento da temperatura no intervalo de tempo  $t$  depois de que o pulso laser passa através da amostra é

$$\Delta T(r, t) = \int_0^\infty \int_0^t Q(r') G(r, r', t') dr' dt', \quad (1.34)$$

onde  $G(r, r', t')$  é a função de Green. A função de Green em coordenadas cilíndricas para a equação de calor é [13]

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi k t'} \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4D t'}\right) I_0\left(\frac{r r'}{2D t'}\right), \quad (1.35)$$

onde  $D = \frac{k}{\rho c}$  é a difusividade térmica e  $I_0$  é função de Bessel modificada. Substituindo 1.32, 1.35 em 1.34, temos

$$\Delta T(r, t) = C \int_0^\infty \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(\frac{-2q r'^2}{W^2(z)}\right) \exp\left(-\frac{r^2 + r'^2}{4D t'}\right) I_0\left(\frac{r r'}{2D t'}\right) r' dr' dt', \quad (1.36)$$

onde

$$C = \frac{2\pi q h \nu N \sigma f}{4\pi k} \left[\frac{2}{\pi W^2(z)}\right]^q H(q),$$

é uma constante. Usando a formula integral

$$\int_0^\infty I_0(\alpha r') \exp(-p^2 r'^2) r' dr' = \frac{1}{2p^2} \exp\left(\frac{\alpha^2}{4p^2}\right), \quad (1.37)$$

se pode calcular a integral em  $r'$  da equação 1.36 por meio da seguinte mudança de variável  $\alpha = \frac{r}{2D t'}$  e  $p^2 = \left[\frac{2q}{W^2(z)} + \frac{1}{4D t'}\right]$ . Após algumas simplificações, temos que

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{r^2}{4D t'}\right) \int_0^\infty \exp\left(\frac{-2q r'^2}{W^2(z)}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4D t'}\right) I_0\left(\frac{r r'}{2D t'}\right) r' dr' = \\ \frac{2D t'}{\frac{8D q t'}{W^2(z)} + 1} \exp\left[\frac{r^2}{4D t' \left(1 + \frac{8D q t'}{W^2(z)}\right)}\right] \exp\left(-\frac{r^2}{4D t'}\right). \end{aligned} \quad (1.38)$$

Substituindo a equação 1.38 em 1.36 passamos a integrar a componente de tempo, a qual depois de fazer algumas simplificações fica,

$$\begin{aligned} \Delta T(r, z, t) = C' \int_0^t \frac{1}{\frac{8Dqt'}{W^2(z)} + 1} \exp\left[\frac{r^2}{4Dt'(1 + \frac{8Dqt'}{W^2(z)})} - \frac{r^2}{4Dt'}\right] dt' = \\ C' \int_0^t \frac{1}{\frac{8Dqt'}{W^2(z)} + 1} \exp\left[\frac{-2qr^2}{W^2(z)[1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)}]}\right] dt', \end{aligned} \quad (1.39)$$

onde

$$C' = \frac{2\pi q h \nu N \sigma f}{4\pi k} \left[\frac{2}{\pi W^2(z)}\right]^q H(q) 2D.$$

Fazendo a seguinte mudança de variável

$$y = \left[1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)}\right]^{-1} \quad dy = -\frac{8Dq}{W^2} y^2 dt'$$

na integral da equação 1.39 obtemos

$$\int_0^t \frac{1}{\frac{8Dqt'}{W^2(z)} + 1} \exp\left[\frac{-2qr^2}{W^2(z)[1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)}]}\right] dt' = -\frac{W^2}{8Dq} \int_1^{\frac{1}{1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)}}} \frac{\exp(-\frac{2r^2}{W^2}y)}{y} dy, \quad (1.40)$$

a partir da equação 1.40, depois utilizar a função integral exponencial [14]

$$Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{\exp^{-u}}{u} du,$$

e sabendo que

$$-\int_x^a = -\int_x^\infty + \int_a^\infty,$$

obtemos que

$$\int_0^t \frac{1}{\frac{8Dqt'}{W^2(z)} + 1} \exp\left[\frac{-2qr^2}{W^2(z)[1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)}]}\right] dt' = \frac{W^2}{8Dq} \left[ Ei\left(-\frac{2qr^2}{W^2}\right) - Ei\left(-\frac{2qr^2}{W^2(1 + \frac{8Dt'q}{W^2(z)})}\right) \right]. \quad (1.41)$$

Então o perfil de surgimento de temperatura como dado por Falconieri [11] depois de simplificar a equação 1.39, fica

$$\Delta T(r, z, t) = q h \nu N \sigma f \left[ \frac{2}{\pi W^2(z)} \right]^{q-1} \frac{H(q)}{4 \pi k q} \left[ Ei\left(-\frac{2 q r^2}{W^2}\right) - Ei\left(-\frac{2 q r^2}{W^2\left(1 + \frac{8 D t q}{W^2(z)}\right)}\right) \right]. \quad (1.42)$$

Se observa da equação 1.42, que o perfil de temperatura tem uma dependência radial não Gaussiana, o que poderia trazer complicações em entender os efeitos termo - ópticos, contrariamente à Gaussiana simples que reflete o perfil do feixe laser incidente no caso de não linearidades ópticas de terceira ordem [11].

## 1.4 TÉCNICA DE VARREDURA - Z

Nesta seção serão apresentados aspectos fundamentais de uma das técnicas experimentais utilizadas para entender as propriedades ópticas não lineares e térmicas do sistema quando é utilizado um laser de alta taxa de repetição.

Várias técnicas têm sido desenvolvidas para medir o índice de refração não linear tais como interferometria não linear, mistura de quatro ondas, entre outras. Estas técnicas são sensíveis, mas usualmente requerem arranjos experimentais complexos. A técnica de varredura-Z de feixe único, por sua simplicidade experimental e sensibilidade, é usualmente usada. O método de varredura-Z (*Z-scan*) proporciona um modo simples para medir propriedades não lineares de materiais ópticos. Uma vantagem da técnica é que indica o sinal e a magnitude da não linearidade.

Na técnica *Z-scan*, um feixe Gaussiano é focalizado por uma lente, obtendo uma intensidade alta e cintura do feixe suficientemente pequena no foco. A amostra é colocada na região da cintura do feixe sendo deslocada ao longo do eixo óptico

(direção  $z$ ) passando através do foco da lente. Para cada posição da amostra observa-se mudanças na intensidade transmitida através de uma abertura localizada na região do campo distante, figura 1.4.

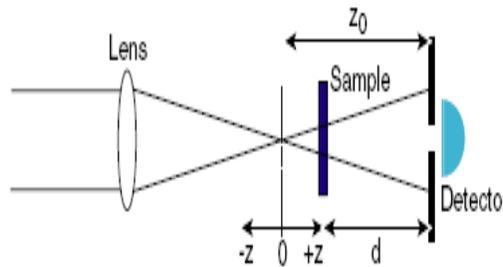


figura 1.4: Diagrama esquemático da configuração Z-scan convencional

Quando a amostra está localizada longe da cintura mínima do feixe, onde a intensidade do feixe é baixa, a transmissão através da abertura é normalizada a unidade. À medida que a amostra se aproxima da região confocal, a absorção não linear induzida e o índice de refração não linear exercem uma influência forte sobre o feixe, induzindo uma mudança na fase do campo elétrico que origina uma distorção da frente de onda do feixe e, portanto, modifica a intensidade detectada. A curva de transmitância normalizada característica é mostrada na figura 1.5.

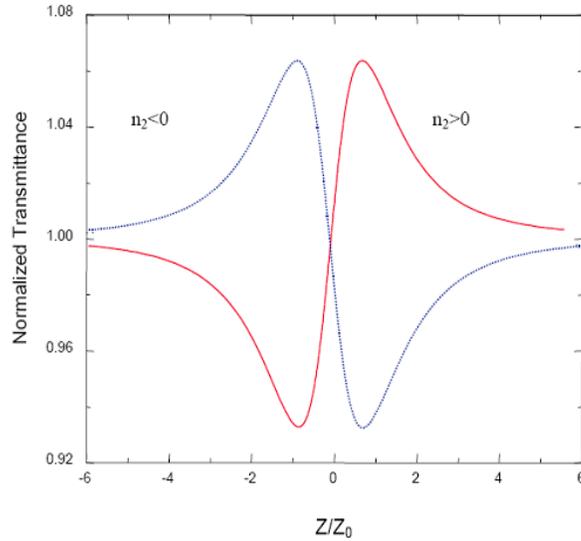


figura 1.5: O máximo de transmitância prefocal (pico), seguido por um mínimo de transmitância postfocal (vale) é representativo de um sinal Z-scan característico para uma não linearidade negativa ( $n_2 < 0$ ). Uma curva Z-scan inversa (vale seguido de um pico) caracteriza uma não linearidade positiva ( $n_2 > 0$ ).

A descrição matemática feita a seguir foi apresentada na referência [15]. Considerando um feixe Gaussiano  $TEM_{00}$  com cintura mínima  $W_0$  se propagando na direção  $+z$ , o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(r, z, t) = E_0(t) \frac{W_0}{W(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{W^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)}, \quad (1.43)$$

onde  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  é a coordenada radial,  $E_0(t)$  é a amplitude do campo na cintura do feixe  $z = 0$  e contém a informação referente à envoltória do campo,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  é o número de onda,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $W^2(z) = W_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)$  é a cintura do feixe,  $R(z) = z \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)$  é o raio de curvatura da frente de onda em  $z$ ,  $z_R = \frac{kW_0^2}{2}$  é o comprimento de Rayleigh, e o termo  $\phi(z)$  contém as variações de fase radialmente uniformes ao longo do eixo  $z$ . Como nós estamos interessados nas variações de fase radial, a aproximação da envoltória variando lentamente é chamada SVEA (Slowly

Varying Envelope Approximation); todas as outras mudanças de fase que são uniformes em  $r$  são ignoradas [15]. No limite de amostra fina, a espessura da amostra é suficientemente pequena tal que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido a difração ou refração não linear podem ser desprezados [15]. Isto é válido quando  $L < n_0 z_R$ , onde  $n_0$  é o índice de refração linear. Em consequência de tais suposições, a evolução da intensidade  $I$  e da fase  $\phi$  do campo elétrico como função de  $z'$  (coordenada dentro da amostra) são governados na aproximação SVEA pelo seguinte par de equações:

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (1.44)$$

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k_0, \quad (1.45)$$

onde  $\Delta n(I) = n_2 I$  (não linearidade Kerr),  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_I I = \alpha_0 + \alpha_2 |E|^2$ ,  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear, e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear.

No caso de um meio com refração não linear e absorção não linear desprezível, temos que a solução das equações 1.44, 1.45, é dada por

$$\frac{dI(r, z')}{dz'} = -\alpha_0 I(r, z') \Rightarrow I(r, z') = I(r, z) e^{-\alpha_0 z'},$$

e para a mudança de fase  $\Delta\phi(r, z)$  no meio não linear, dado na aproximação paraxial como:

$$\begin{aligned} \Delta\phi(r, z) &= \int_z^{z+l} kn_2 I(r, z') dz' = \int_z^{z+l} kn_2 I(r, z) e^{-\alpha_0 z'} dz' = \\ &kn_2 I(r, z) \left[ \frac{e^{\alpha_0 z} - e^{\alpha_0(z+l)}}{\alpha_0} \right], \end{aligned} \quad (1.46)$$

supondo  $z \ll L$  e utilizando a irradiância de um feixe Gaussiano dada por

$$I(r, z) = \frac{I_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}}}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2}$$

temos que

$$\Delta\phi(r, z) = \frac{kn_2 I_0(t) L_{eff}}{1 + \frac{z^2}{z_R^2}} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (1.47)$$

onde  $\Delta\phi_0(t)$  é definido como a mudança de fase sob o eixo no foco,  $I_0(t)$  é a irradiância sob o eixo no foco ( $z=0$ )

$$\Delta\phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}$$

e

$$L_{eff} = \left[ \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right],$$

onde  $L$  é o comprimento da amostra e  $L_{eff}$  é o comprimento efetivo.

O campo elétrico na saída da amostra (incluindo o efeito da não linearidade que corresponde à mudança de fase) tem então a seguinte forma,

$$E_e(r, z, t) = E(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (1.48)$$

Para obter o perfil espacial do feixe na região de campo distante no plano da abertura, seguimos o método de decomposição Gaussiana dado por Weaire et al. [15]. Neste método o campo elétrico é decomposto no plano de saída da amostra num somatório de feixes Gaussianos com o mesmo raio de curvatura  $R(z)$  e raios diferentes  $W_m(z) = \frac{W(z)}{\sqrt{2m+1}}$ :

$$E_e(r, z, t) = e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} E_0(t) \frac{W_0}{W(z)} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \exp\left[-\frac{r^2}{W_m^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right], \quad (1.49)$$

onde para obter a equação 1.49 foi utilizada a equação 1.43 e a expansão em serie de Taylor do termo de fase não linear  $e^{i\Delta\phi(z,r,t)}$ , dado por

$$e^{i\Delta\phi(z,r,t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-2mr^2/W^2(z)}.$$

Cada feixe Gaussiano pode ser propagado até o plano da abertura onde eles interferem para definir a transmissão através da abertura. O campo assume a forma

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{W_{m0}}{W_m} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \exp\left[-\frac{r^2}{W_m^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right], \quad (1.50)$$

onde  $d$  é o comprimento de propagação no espaço livre e

$$\begin{aligned} g &= 1 + d/R(z) \\ d_m &= \frac{kW_{m0}^2}{2} \\ W_m^2 &= W_{m0}^2 \left[ g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \\ R_m &= d \left[ 1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right]^{-1} \\ \theta_m &= \arctan \left[ \frac{d/d_m}{g} \right]. \end{aligned}$$

A transmitância *Z-scan* normalizada, incluindo variação temporal do pulso, é dada por [15]

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_a(r, z, \Delta\phi_0(t))|^2 r dr dt}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_a(r, z, \Delta\phi_0(t) = 0)|^2 r dr dt} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{r_a} |E_a(r, z, \Delta\phi_0(t))|^2 r dr dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt} \quad (1.51)$$

onde  $P_i(t) = \pi W_0^2 I_0(t)/2$  é a potência instantânea de entrada,  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/W_a^2)$  é a transmitância linear da abertura (razão da energia do pulso passando através da abertura e a energia total do pulso), com  $W_a$  indicando a cintura do feixe no plano da abertura e  $r_a$  o raio da íris. Se a abertura da íris é muito pequena e a fase não linear introduzida for suficientemente pequena  $\Delta\phi_0 < \pi$ , pode-se descartar termos de segunda ordem e maiores na soma da equação 1.50, e calcular o campo elétrico em  $r = 0$ . Com estas aproximações a transmitância normalizada dada [15] é

$$T(z) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{(x^2 + 1)(x^2 + 9)}, \quad (1.52)$$

onde  $x = \frac{z}{z_R}$ . Com estas aproximações a variação da transmitância entre pico e o vale,  $\Delta T_{pv}$ , e a distância entre o pico e o vale,  $\Delta Z_{pv}$ , são dadas por:

$$\Delta T_{pv} = 0,406 |\Delta\phi_0|, \quad (1.53)$$

$$\Delta Z_{pv} = 1,72 z_R. \quad (1.54)$$

Com base num ajuste numérico, Sheik-Bahae [15] encontrou uma relação para  $\Delta T_{pv}$  incluindo  $S$  que pode ser escrita como:

$$\Delta T_{pv} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0| \quad \Delta\phi_0 \leq \pi. \quad (1.55)$$

Desenvolvendo o conjunto de equações 1.44, 1.45, considerando o coeficiente de absorção não linear diferente de zero,  $\alpha_2 \neq 0$ , observamos que ao fazer uma análise

similar à anterior, a absorção não linear pode ser medida eliminando a abertura no campo distante e medindo a potência total transmitida pelo meio não linear. Nesta situação o resultado para a variação de transmitância com  $S = 1$  em  $z = 0$ , é [15]

$$\Delta T(S = 1) = \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{2^{3/2}}. \quad (1.56)$$

### 1.4.1. VARREDURA Z COM ECLIPSE

Uma variação da configuração original de (*Z-scan*), com a qual se ganha maior sensibilidade é a varredura Z com eclipse (*eclipse Z-scan*) [16]. A sensibilidade às variações de fase é aumentada detectando-se as partes mais externas do feixe e não as partes centrais do feixe como na técnica de Varredura Z convencional. Esta técnica utiliza um disco na frente do detector (ao invés de uma abertura), tal que o feixe eclipsado coletado pela lente é dirigido para o detector, como ilustrado na figura 1.6.

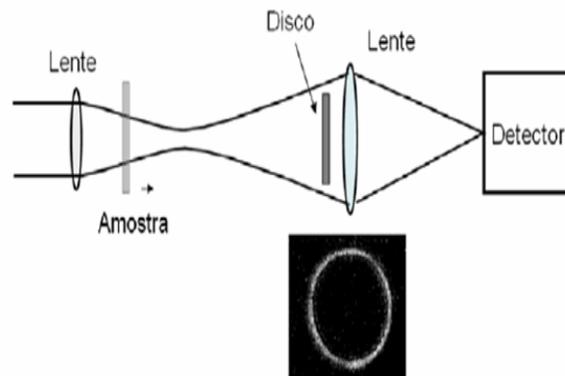


figura 1.6: Diagrama esquemático da configuração eclipse Z-scan

Para um disco grande e mudança de fase não linear pequena  $\Delta\phi_0 < 2$  uma relação linear entre  $\Delta T_{pv}$  incluindo  $S$  pode ser escrita como:

$$\Delta T_{pv}^{eclipse} = 0,68(1 - S_d)^{-0,44} |\Delta\phi_0|, \quad (1.57)$$

onde  $S = 1 - \exp(-2r_d^2/W_d^2)$ , com  $r_d$  denotando o raio do disco e  $W_d$  o raio do feixe no disco. Com esta variação da técnica pode-se obter aumentos de até 13 vezes no valor  $\Delta T_{pv}$  obtido pela técnica de Varredura Z convencional.

Falconieri e Gnoli [11, 17] introduziram uma variação no método de *Z-scan*, a qual permite diferenciar entre não linearidades de caráter térmico e não térmico quando se utiliza um laser de alta taxa de repetição. A seguir será feita uma descrição das principais características desta nova técnica de controle dos efeitos térmicos usando um laser de taxa de repetição alta.

## 1.5 VARREDURA Z USANDO LASERS DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO

A descrição dada a seguir é baseada na referência [11]. Em princípio o objetivo da técnica desenvolvida por Falconieri, é discriminar as curvas de *Z-scan* de abertura fechada, devido a não linearidades difusivas termo-ópticas e não linearidades puramente instantâneas através do controle dos efeitos térmicos.

A mudança no índice de refração gerada pelo aumento da temperatura devido a absorção de luz (lente térmica), influencia bastante a propagação de um feixe laser. Supondo que a construção da lente térmica seja dominada por efeitos de condução térmica ao invés de variações de densidade acústica, temos que

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t). \quad (1.58)$$

Vamos supor que a espessura da amostra  $L$  é suficientemente pequena para desprezarmos os efeitos de refração linear e não linear dentro da amostra. Esta

condição é satisfeita quando  $L \ll z_R$  e  $L \ll z_R/\Delta\phi$ . A seguir vamos calcular o efeito da mudança de fase termo-óptica sob a propagação do feixe laser depois da amostra para determinarmos a intensidade na região de campo distante sobre o eixo de propagação.

O perfil da variação de temperatura dado pela equação 1.42

$$\Delta T(r, z, t) = q h \nu N \sigma f \left[ \frac{2}{\pi W^2(z)} \right]^{q-1} \frac{H(q)}{4 \pi k q} \left[ Ei\left(-\frac{2 q r^2}{W^2}\right) - Ei\left(-\frac{2 q r^2}{W^2\left(1 + \frac{8 D t q}{W^2(z)}\right)}\right) \right],$$

produz um perfil de índice de refração através do coeficiente termo-óptico ( $\frac{dn}{dt}$ ) da amostra. Como o efeito da distribuição de índice de refração é induzir uma mudança de fase termo-óptica, então temos para a propagação do feixe laser na amostra que, se  $G_i$  é a amplitude do feixe Gaussiano no plano de entrada da amostra, a amplitude no plano de saída  $G_o$  é dado por:

$$G_o(z, r, t) = G_i(z, r) \exp\left[-ik \frac{dn}{dt} \Delta T(r, z, t) L\right]. \quad (1.59)$$

O campo elétrico sobre o eixo ( $r = 0$ ) resultado da propagação do campo descrito por 1.59 até o plano do detetor em  $z = d$ , pode ser calculado por meio da integral de difração [11]

$$E(0, z, t) = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} J_0(0) \int_0^\infty r' G_o(z, r', t) \exp\left[\frac{i\pi r'^2}{\lambda(d-z)}\right] dr' \quad (1.60)$$

onde  $J_0(0)$  é a função de Bessel na origem. Para solucionar esta equação se utiliza a aproximação feita por Sheldon et al.[18], que consiste em linearizar o fator de fase termo - óptico através de uma expansão em série de potências de primera ordem da exponencial em 1.59. Considerando-se que  $z=d$  está na região de campo distante, temos que a solução para o campo elétrico sobre o eixo, na posição do detector, pode ser escrita como:

$$E(0, \zeta, t) = const \times \left[ 1 - i \frac{\vartheta(q)}{2q(1 + \zeta^2)^{q-1}} \ln \frac{(1 + i\zeta)(1 + 2qt/t_c) + 2q}{1 + 2q + i\zeta} \right], \quad (1.61)$$

onde  $\zeta = \frac{z}{z_R}$  e

$$\vartheta(q) = kL \frac{qh\nu H(q) N \sigma f}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left( \frac{2}{\pi W_0^2} \right)^{q-1}.$$

Então a intensidade normalizada gerada por efeitos termo-ópticos, desprezando-se termos de ordem  $\vartheta^2$ , é

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = \left[ 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{(1 + \zeta^2)^{q-1}} \right] \times \arctan \left[ \frac{2q\zeta}{[(2q + 1)^2 + \zeta^2] \frac{t_c(\zeta)}{2qt} + 2q + 1 + \zeta^2} \right], \quad (1.62)$$

$I(\zeta, 0)$  é a intensidade calculada para  $t = 0$  onde não existem efeitos térmicos, e  $t_c$  é dado por 1.25

$$t_c(\zeta) = \frac{W^2(z)}{4D} = \frac{W_0^2}{4D} \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_R} \right)^2 \right] = \frac{W_0^2}{4D} [1 + \zeta^2].$$

Nas figuras 1.7, 1.8, 1.9 os sinais descritos pela equação 1.62, em função da posição da amostra  $\zeta = \frac{z}{z_R}$ , correspondentes a processos termo-ópticos devidos à absorção de um fóton ( $q = 1$ ), dois fótons ( $q = 2$ ), e três fótons ( $q = 3$ ), respectivamente, são mostrados para um valor de potência de lente térmica,  $\vartheta(q) = 1$  e valores do tempo normalizado dado por  $\tau = \frac{t}{t_c(\zeta=0)}$ . Nas figuras se observa que quanto maior for o tempo de medida  $t > t_c(\zeta = 0)$  maior é a amplitude da transmitância relacionada com o efeito térmico, onde  $t_c(\zeta = 0)$  é o tempo de formação da lente térmica. Como se observa das figuras 1.7, 1.8, e 1.9, a amplitude pico - vale,  $\Delta T_{pv}$ , e a diferença entre as distâncias do pico e do vale,  $\Delta \zeta_{pv}$ , dependem do processo de absorção e de  $\tau$ . Os resultados de Falconieri [11] são ilustrados nas figuras 1.10 e 1.11

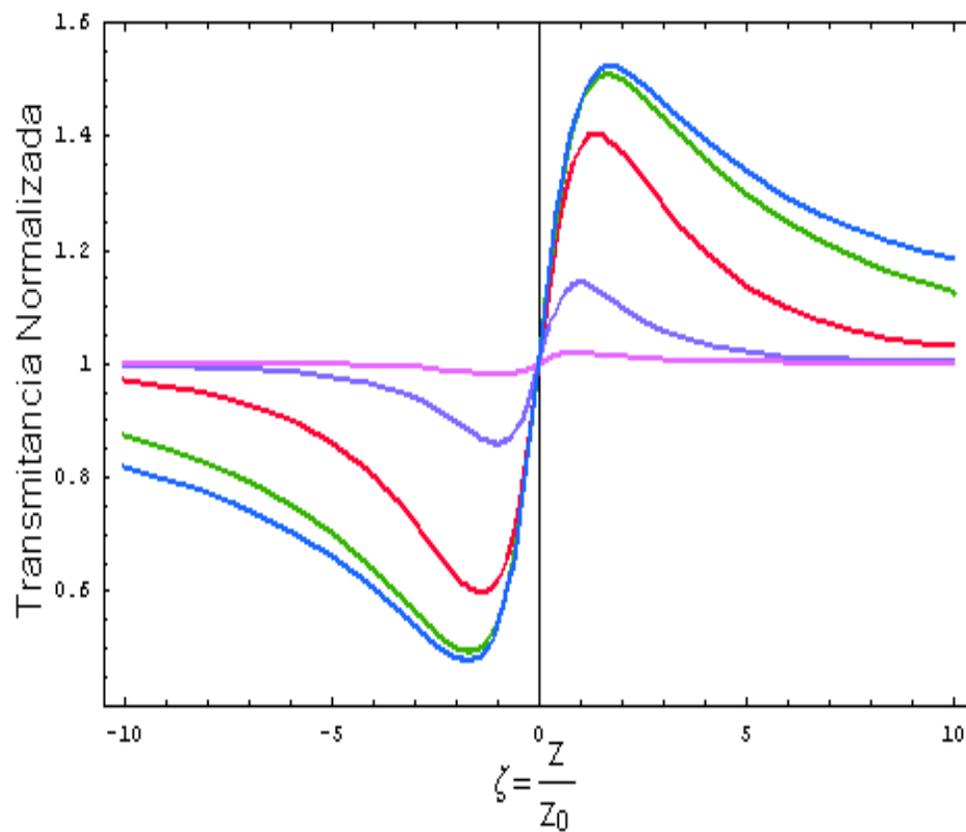


figura 1.7: Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de um fóton ( $q=1$ ),  $\tau = 0,1$  (cor purpura) é o sinal de menor amplitude,  $\tau = 1$  (cor azul claro),  $\tau = 10$  (cor vermelho),  $\tau = 100$  (cor verde),  $\tau = 1000$  (cor azul escuro) é o sinal de maior amplitude.

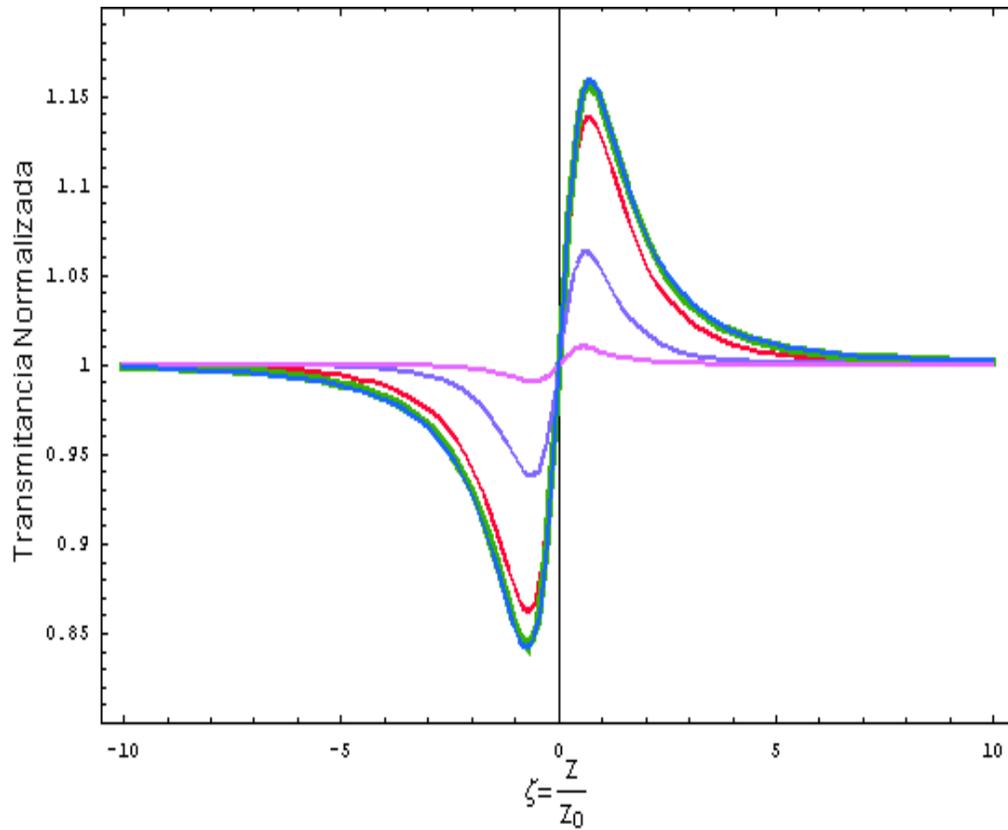


figura 1.8: Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de dois fótons ( $q=2$ ),  $\tau = 0,1$  (cor púrpura), é o sinal de menor amplitude,  $\tau = 1$  (cor azul claro),  $\tau = 10$  (cor vermelho),  $\tau = 100$  (cor verde),  $\tau = 1000$  (cor azul escuro) é o sinal de maior amplitude.

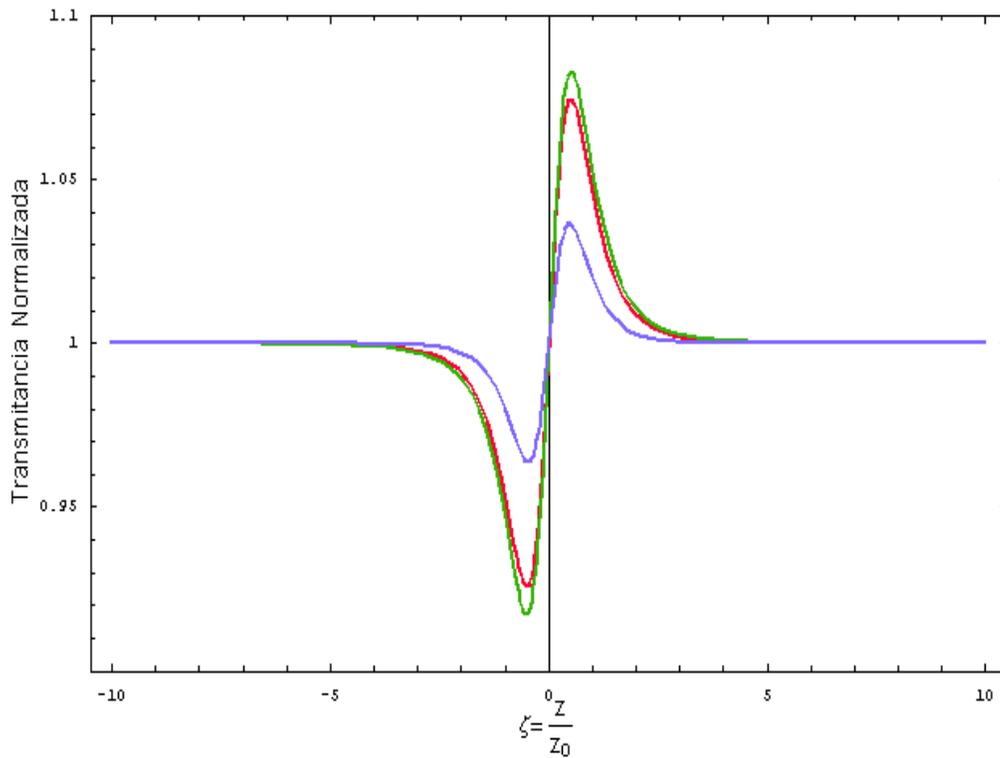


figura 1.9: Sinal Z-scan termo-óptico para absorção de três fótons ( $q=3$ ),  $\tau = 1$  (cor azul claro) é o sinal de menor amplitude,  $\tau = 10$  (cor vermelho),  $\tau = 100$  (cor verde) é o sinal de maior amplitude.

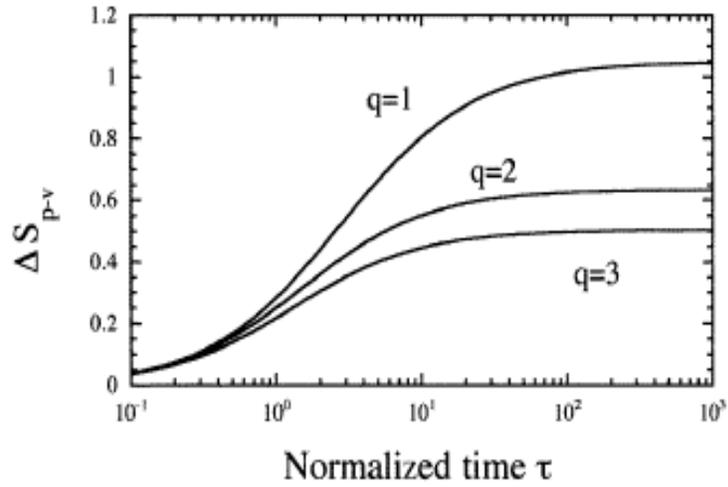


figura 1.10: Sinal pico-vale  $\Delta S_{pv} = \frac{q\Delta T_{pv}}{\vartheta(q)}$  como função do tempo normalizado  $\tau$  para  $q = 1, 2$  e  $3$ . Figura retirada de [11]

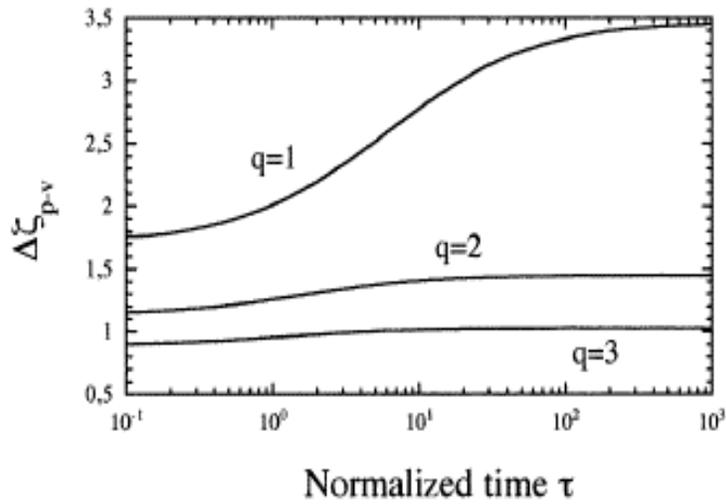


figura 1.11: Sinal da distância pico-vale  $\Delta \zeta_{pv}$  como função do tempo normalizado  $\tau$  para  $q = 1, 2$  e  $3$ . Figura retirada de [11]

---

# PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS NÃO LINEARES DA ÁGUA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

---

## 2.1 INTRODUÇÃO

O método de varredura  $Z$  como dito anteriormente é usado para medir propriedades ópticas não lineares de materiais devido à sua alta sensibilidade e à sua simplicidade. Quando se utiliza um laser de femtossegundos como fonte para os estudos das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem, os resultados obtidos são devidos à resposta eletrônica a aos processos lentos tais como resposta nuclear e efeitos termo-acústicos. Estes últimos efeitos podem ser eliminados quando as medidas são feitas com um laser de baixa taxa de repetição (frequência de poucos Hertz). O uso de um laser de femtossegundos (mode-locked) de alta taxa de repetição pode causar efeitos térmicos acumulados (ou seja: pode ocorrer uma mudança térmica do índice de refração induzido pelo pulso precedente, afetando a medição do pulso seguinte). Entretanto existe interesse no uso de lasers de alta taxa de repetição pois eles permitem a realização de medidas com alta relação sinal/ruído.

Vários autores têm estudado o efeito de lente térmica com laser de taxa de repetição alta [9], [11], [17], [20], [21].

Kawazoe et al.[20] mostrou usando uma técnica de varredura Z resolvida no tempo, na qual se utilizam pulsos mode-locked de 100 fs com taxa de repetição de 80MHz com polarizações ortogonais, que os tempos de relaxação do índice de refração não linear do  $CS_2$  em 800 nm consiste de duas componentes. Uma componente rápida cujo tempo de relaxação foi de 200 fs, cujas origens são a interação intermolecular (I-I) e transições eletrônicas, e uma componente de relaxação lenta da ordem de milissegundos, cuja origem está relacionada ao efeito térmico.

Ganeev et al.[9] mostrou que o valor do índice de refração não linear do  $CS_2$  aumenta com a duração do pulso como resultado da influência de efeitos físicos com diferentes constantes de tempo, tal como o efeito reorientacional no caso de pulsos de picossegundos e nanossegundos, além de processos relacionados com ondas acústicas que induzem refração não linear negativa no  $CS_2$ .

Kamada [21] fez um estudo sobre o efeito térmico acumulado, o qual pode contribuir como artefato nas medidas de varredura Z de abertura fechada, variando a taxa de repetição do laser para uma solução de corante em clorofórmio ( $CHCl_3$ ). Foram utilizadas as técnicas de varredura Z e lente térmica resolvida no tempo.

Falconieri [11] introduziu uma variação no método de varredura Z, a qual permite diferenciar entre não linearidades de caráter térmico e não térmico, quando se utiliza um laser de alta taxa de repetição. Basicamente desenvolveu uma teoria para calcular curvas de varredura Z de abertura fechada devido à não linearidade termo-óptica difusiva causada pela absorção de ordem arbitrária, distinguindo com este modelo as duas classe de não linearidades: termo-ópticas e instantâneas.

Gnoli [17] utilizou o método da referência [11] para estudar o  $CS_2$ , e observou a possibilidade de utilizar uma equação exponencial simples, a qual reproduz satisfatoriamente o perfil temporal do modelo de Falconieri. Em um trabalho posterior

Razzari et al.[22], aplicaram esta equação de ajuste satisfatoriamente obtendo os coeficientes de absorção não linear representativos de pulso único  $\alpha_2(t = 0)$ , coeficiente de absorção não linear acumulativo  $\alpha_2(t = \infty)$  e o coeficiente de refração não linear de pulso único  $\gamma(t = 0)$  em nanocristais de Ge embebidos em uma matriz de sílica, além do coeficiente de difusão térmica da amostra. Este coeficiente de difusão térmica é encontrado a partir do ajuste feito com as constantes de tempo extraídas do traço de evolução temporal das transmitâncias de abertura fechada para cada posição  $z$  da amostra com relação às posições pre-focal e pos-focal. Razzari et al.[22] também encontraram que a constante de tempo extraída da evolução temporal das transmitâncias de abertura aberta para cada posição  $z$  da amostra com relação às posições pre-focal e pos-focal é constante. Confirmaram então que a variação temporal observada no processo de absorção não linear não está relacionada ao efeito térmico, como acontece com a evolução temporal da transmitância da curva de abertura fechada. Isto implica a variação da constante de tempo característico  $t_c = \frac{\omega^2(z)}{4D}$  com a posição  $z$ .

Em todos os estudos anteriores independentemente da largura temporal do pulso  $\tau_p$ , os efeitos de difusão térmica tem um papel primordial, devido à excitação da amostra pelo trem de pulsos cujo espaçamento entre eles é mais curto que o tempo de difusão térmica  $t_c$ .

Brochard et al. [23] investigaram a influência da seção transversal do feixe e da duração do pulso sob os efeitos não lineares térmicos no regime de nanossegundos. Experimentalmente foi mostrado que no regime transiente  $\tau_p \leq \tau_a < t_c$ , o efeito da onda acústica gerada pelo impacto térmico e o aquecimento da solução que relaxa com o tempo característico de difusão térmica, devem ser considerados.

Recentemente foi desenvolvida uma variação do método de Falconieri, que combina o método de varredura  $z$  com eclipse [16] com o método de varredura  $Z$  com controle térmico [11], melhorando a sensibilidade para medições da susceptibilidade de terceira ordem de materiais com aplicações usando intensidades relativamente baixas. Esta

nova técnica se chama “varredura Z com eclípe e manejo térmico” (em ingles: Thermally managed eclipse z-scan - TM-EZ scan) [19].

Nesta dissertação é feito um estudo das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem da  $H_2O$  através da técnica TM-EZ scan e o cálculo da difusividade térmica, importante para entender as propriedades de transporte de calor na água. Em Biologia é grande o interesse por este coeficiente devido à necessidade de entendimento do transporte térmico em proteínas. As proteínas servem como um meio para reações químicas em células, e como tal devem conduzir calor eficientemente para manter uma temperatura definida na qual elas funcionam. Modos vibracionais acessíveis termicamente de proteínas que transportam calor são tipicamente acoplados as vibrações da hidratação da água [26]. Na seção 2.4 é feito um estudo comparativo entre a água e o  $CS_2$  para ilustrar o efeito da absorção linear nas medidas de TM-EZ scan.

## **2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL - VARREDURA Z COM ECLÍPSE E CONTROLE TÉRMICO**

Para caracterizar as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem foi utilizado um laser de fibra dopada com érbio, mode-locked (IMRA Inc), operando numa taxa de repetição de 50 MHz, com largura temporal de 65 fs (medido a partir do espectro de autocorrelação, figura 2.1), comprimento de onda de 1560 nm e potência média CW de 70 mW.

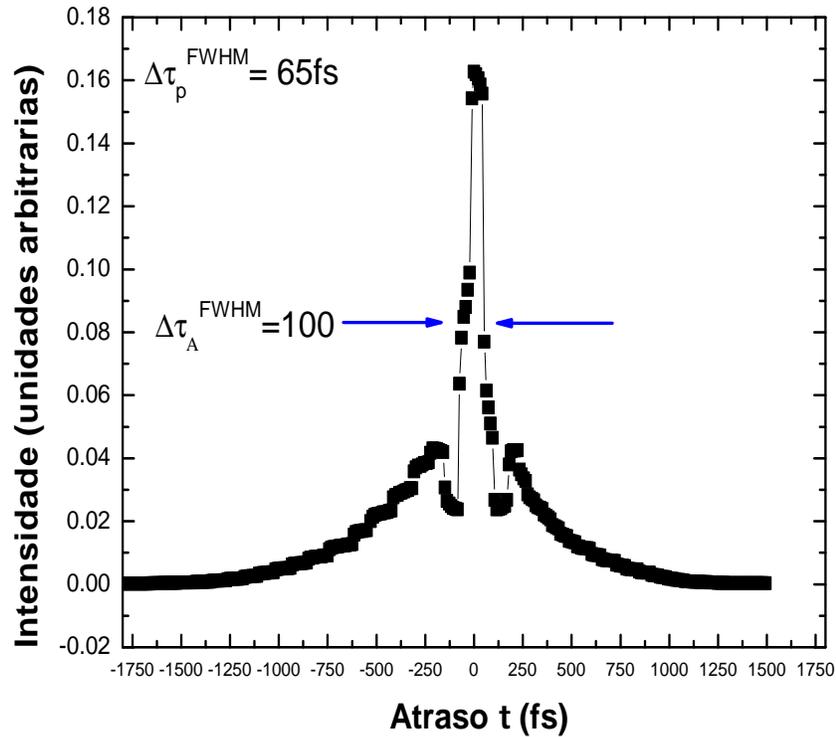


figura 2.1: Medida de autocorrelação de intensidade.

A seguir é apresentado o sistema experimental usado nas medidas e ilustrado na figura 2.2.

O feixe transmitido por um telescópio formado pelas lentes L1 e L2 é focalizado pela lente L3 sobre a amostra. É introduzido um “chopper” colocado no foco do telescópio para modular a intensidade do laser. A frequência do “chopper” foi estabelecida em 17 Hz. Devido ao tamanho finito do raio do feixe sobre a roda do “chopper”, o tempo de subida do sinal modulado foi  $\approx 15\mu s$ . A amostra é deslocada na direção de propagação do feixe usando um sistema de translação controlado por computador. O feixe depois de passar pelo disco com diâmetro de 1.22 cm (correspondendo a

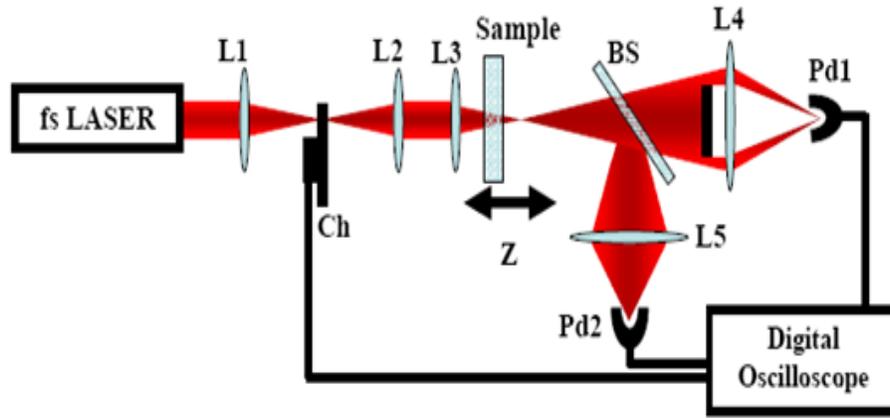


figura 2.2: Arranjo experimental  $L1=5\text{cm}$ ,  $L2=10\text{cm}$ ,  $L3=5\text{cm}$ ,  $L4=20\text{cm}$ ,  $L5=5\text{cm}$  são lentes, *ch* é o chopper, *BS* é o divisor de feixe. Figura retirada de [19]

$S_d = 0,9$ ) passa através de uma lente de distância focal 20 cm ( $L4$ ) cujo objetivo é coletar toda a luz eclipsada no detector  $Pd1$ . O feixe dirigido para o detector  $Pd2$  dá informação referente à absorção não linear. Os detectores são dois fotodiodos de InGaAs com tempo de resposta de  $5\text{ ns}$ . O sinal dos dois detectores são levados ao osciloscópio (Tektronix TDS 220), onde se pode observar a evolução temporal das transmitâncias de abertura aberta e fechada para cada posição  $z$  da amostra com relação às posições pre-focal e pós-focal. Finalmente esta informação é levada para o computador e processada. Esta configuração experimental permite adquirir a evolução temporal das transmitâncias de fenda aberta e fechada para cada posição  $z$  da amostra com relação às posições pre-focal e pos-focal.

Por último, cabe mencionar que a técnica de manejo térmico em princípio surgiu como uma mistura entre o método de varredura  $Z$  e o método de medição de lente térmica de feixe único, [24].

### 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O espectro de absorbância da água, na região de infravermelho próximo é mostrado na figura 2.3. A molécula de água pode vibrar de muitas formas. As principais vibrações são a elástica ( $\nu_1$ ), inelástica ( $\nu_3$ ), bend ( $\nu_2$ ). As vibrações da molécula de água correspondente as bandas no infravermelho próximo especificamente em 1470 nm e 1900 nm estão relacionadas a combinações das vibrações fundamentais;  $a\nu_1 + b\nu_2$ ,  $a + b = 2$  no caso de 1470 nm ( $6800\text{cm}^{-1}$ ) e  $a\nu_1 + \nu_2 + b\nu_3$ ,  $a + b = 1$  no caso de 1900 nm ( $5260\text{cm}^{-1}$ ) [25]

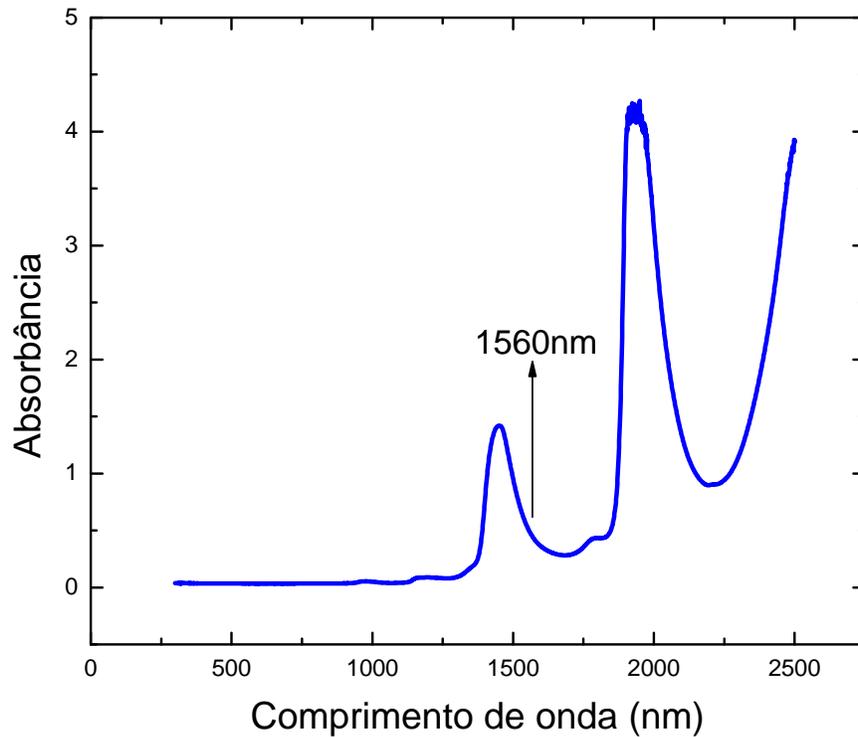


figura 2.3: *Espectro de absorbância da água (cubeta de 1 mm).*

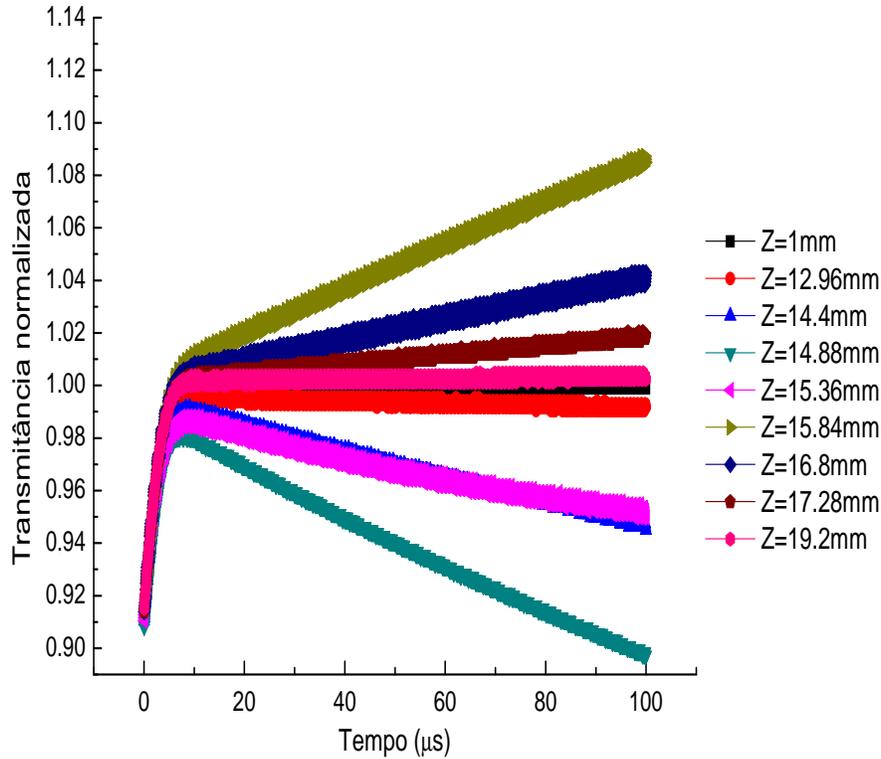


figura 2.4: Evolução no tempo da transmitância para  $H_2O$ , medida pelo detector Pd1 que coleta a luz eclipsada, utilizando uma intensidade pico de  $I = 80 \times 10^7 W/cm^2$ .

Na figura 2.4 se mostra a evolução temporal da transmitância da água, obtida com a técnica TM-EZ scan em diferentes posições  $z$  da amostra ao longo da região focal, para posições pre-focal e pós-focal, medido pelo detector Pd1. No caso do detector Pd2, que fornece informação referente a absorção não linear, não foi mensurável nenhuma variação na janela de tempo  $10\mu s < t < 100\mu s$ . O contrário ocorreu quando foi analisada a absorção saturada nas janelas de tempo  $t > 100\mu s$ . Neste caso o sinal é afetado pela evolução temporal do sinal de transmitância medido pelo detector de fenda aberta. As medidas neste caso foram feitas com um valor de cintura mínima do laser na posição focal de  $\omega_0 = 20\mu m$ . Para medir a cintura mínima do feixe óptico na

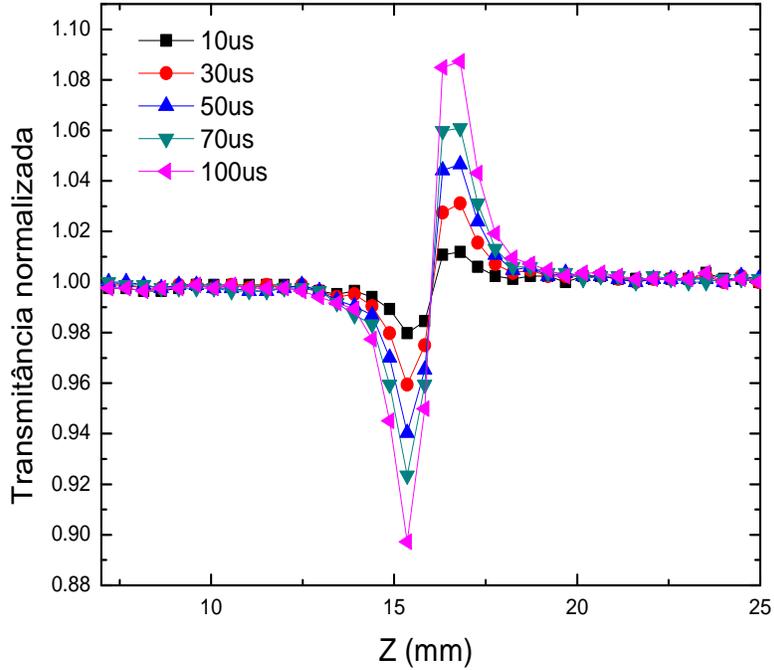


figura 2.5: Perfís de *TM-EZ scan* da água em diferentes tempos.

posição do plano focal, foi utilizada a técnica da borda de faca, a qual funciona variando-se a posição transversal de uma lâmina em frente ao feixe óptico até que a propagação do mesmo seja interrompida. O correspondente parâmetro de Rayleigh é  $z_R = 0,9 \text{ mm}$  e o comprimento de trajetória óptica de  $L = 1 \text{ mm}$ .

Como dito anteriormente, na figura 2.4 se observa a evolução da transmitância em diferentes posições pre-focal  $z < 0$ ,

( $z = 1 \text{ mm}$ ,  $z = 12,96 \text{ mm}$ ,  $z = 14,4 \text{ mm}$ ,  $z = 14,88 \text{ mm}$ ,  $z = 15,36 \text{ mm}$ ), e pós-focal  $z > 0$ , ( $z = 15,84 \text{ mm}$ ,  $z = 16,8 \text{ mm}$ ,  $z = 17,28 \text{ mm}$ ,  $z = 19,2 \text{ mm}$ ). As posições  $z = 14,88 \text{ mm}$  e  $z = 15,84 \text{ mm}$  correspondem às transmitância mínima e máxima, denotadas como  $T(z = 14,88 \text{ mm}) = T_{prefocal}$  e  $T(z = 15,84 \text{ mm}) = T_{posfocal}$

respectivamente. Na figura 2.5 se observa de outra forma os resultados da figura 2.4. A evolução da transmitância observada na figura 2.4, evidencia o efeito de lente térmica, e implica que o sinal de TM-EZ scan está evoluindo com o tempo, como se observa na figura 2.5 para diferentes tempos de medida. As curvas da figura 2.5 são caracterizadas por um vale pre-focal seguido por um pico pós-focal revelando uma não linearidade auto-desfocalizante,  $n_2 < 0$ , a qual é atribuída ao efeito térmico acumulado. O caso de um pico pre-focal seguido por um vale pós-focal é característico de uma não linearidade auto-focalizante,  $n_2 > 0$ . Como dito anteriormente o modelo de Falconieri permite entender os processos físicos subjacentes aos efeitos termo-ópticos difusivos implícitos nas medidas de varredura Z com taxa de repetição alta. Em essência o par de equações 2.1 e 2.2

$$T_{prefocal}(t) = A_{prefocal}e^{-t/\tau_{prefocal}} + T_{prefocal}(\infty) \quad (2.1)$$

$$T_{posfocal}(t) = A_{posfocal}e^{-t/\tau_{posfocal}} + T_{posfocal}(\infty), \quad (2.2)$$

é utilizado para ajustar as curvas experimentais dadas na figura 2.6, onde T denota transmitância, A e  $\tau$  são parâmetros de ajuste. Ademais  $\tau_{prefocal}$  e  $\tau_{posfocal}$  são constantes de tempo relacionadas com a constante de tempo característica de efeitos de condução térmica  $t_c = \frac{\omega^2(z)}{4D}$ .

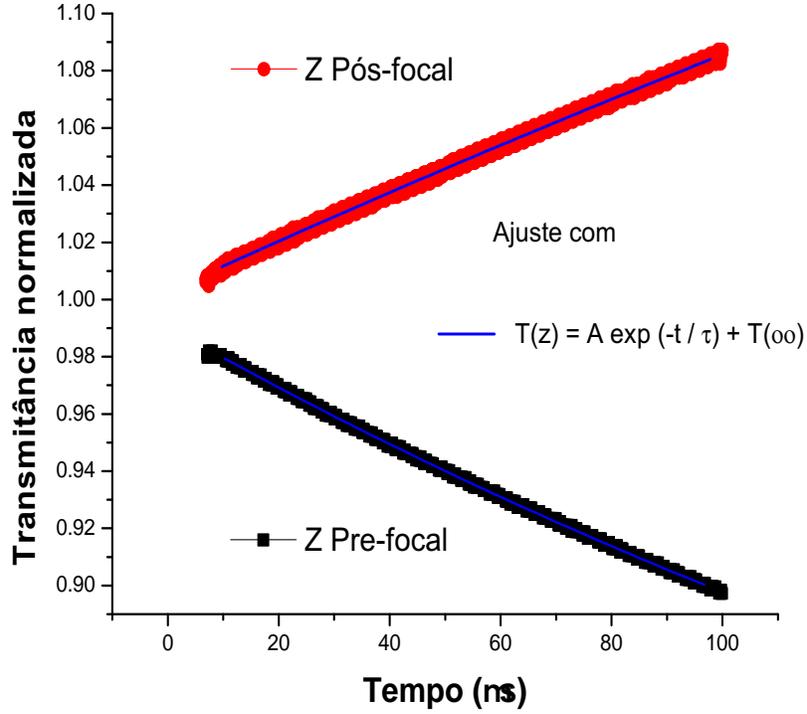


figura 2.6: Medições *TM-EZ scan* na água para uma intensidade de pico  $I = 80 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ . Evolução temporal das transmitâncias pre-focal  $T(z = 14,88 \text{ mm}) = T_{\text{prefocal}}$  e pos-focal  $T(z = 15,84 \text{ mm}) = T_{\text{posfocal}}$ .

Este conjunto de equações de ajuste, utilizado para encontrar a transmitância de pulso único em  $t=0$  mimifica bem o comportamento temporal do modelo de Falconieri 1.62 dado por

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

o qual requer um esforço computacional maior que nossas equações de ajuste.

Extrapolando para  $t = 0$  as curvas de evolução temporal da figura 2.6 por meio das equações de ajuste 2.1 e 2.2, eliminamos toda contribuição de processos cumulativos. Desta forma se pode inferir a transmitância normalizada em  $t=0$ , a qual é representativa de transmitâncias de pulso único. Portanto, a transmitância de pico-vale  $\Delta T_{pv}(t = 0)$  encontrada para intensidade de  $I = 80 \times 10^7 W/cm^2$ , utilizando o conjunto de equações 2.1, 2.2, é dado por

$\Delta T_{pv}(t = 0) = T_{posfocal}(t = 0) - T_{prefocal}(t = 0) = 0,013 \pm 0,002$ . Como se vê na figura 2.6 não existe cruzamento das curvas de evolução temporal nas posições pre-focal e pós-focal, sugerindo a dominância da não linearidade térmica sobre a contribuição não térmica em toda a janela de tempo. O valor calculado do índice de refração não linear de um único pulso  $n_2(t = 0) = (-3,6 \pm 0,6) \times 10^{-15} \frac{cm^2}{W}$  tem sinal negativo. Este sinal negativo do índice de refração não linear eletrônico,  $n_2 < 0$ , é uma consequência do fato que a frequência óptica do campo laser está localizada para o lado vermelho da ressonância, como indicado na figura 2.3. Conforme discutido na referência [27], este resultado é esperado sempre que  $\Delta = w_{laser} - w_0 < 0$ , desde que as outras bandas de absorção estejam distantes da frequência do laser. Neste caso devido à forte absorção linear da água,  $\alpha_0 = 10.6 cm^{-1}$ ,  $n_2$  e  $\alpha_2$  são acoplados com a parte real e imaginária das susceptibilidades de terceira e primeira ordem surgindo da natureza complexa do índice de refração linear [28, 29]

$$\tilde{n} = n + i \frac{\lambda \alpha}{4 \pi}$$

e os valores de  $Re \chi^{(3)}$ , e  $Im \chi^{(3)}$ , podem ser avaliados através das seguintes expressões [28]:

$$\begin{aligned} Re \chi^{(3)} &= \frac{4 n_0 \epsilon_0 c}{3} (n_0 n_2 - k_0 k_2). \\ Im \chi^{(3)} &= \frac{4 n_0 \epsilon_0 c}{3} (n_0 k_2 + k_0 n_2), \end{aligned} \tag{2.3}$$

onde  $k_0 = \frac{\lambda \alpha_0}{4 \pi}$ ,  $k_2 = \frac{\lambda \alpha_2}{4 \pi}$  e  $n_0$ ,  $\epsilon_0$ , e  $\lambda$ , denotam, respectivamente, índice de refração linear do material, permissividade elétrica do espaço livre e comprimento de onda. Os

valores de  $\text{Re } \chi^{(3)}$  e  $\text{Im } \chi^{(3)}$ , calculados do conjunto de equações 2.3 são mostrados na seguinte tabela 2.1

$\chi^{(3)}$	eq (2.3)	eq (2.4)
$\text{Re } \chi^{(3)}_{(SI)}$	$-2,3 \times 10^{-21} \frac{m^2}{V^2}$	$-2,3 \times 10^{-21} \frac{m^2}{V^2}$
$\text{Im } \chi^{(3)}_{(SI)}$	$-7,1 \times 10^{-29} \frac{m^2}{V^2}$	0

Tabla 2.1: Parâmetros ópticos não lineares calculados em 1560 nm para água

No caso de um sistema com absorção linear insignificante  $\alpha_0 \approx 0$  ( $k_0 = 0$ ), é claro que a parte real da susceptibilidade de terceira ordem,  $\text{Re } \chi^{(3)}$ , se manifesta através de efeitos não lineares puramente refrativos, enquanto que a susceptibilidade puramente imaginaria,  $\text{Im } \chi^{(3)}$ , conduz unicamente a efeitos de absorção não linear, expressos através das seguintes relações, no sistema internacional (SI) de unidades [15]:

$$\begin{aligned} \text{Re } \chi^{(3)} &= \frac{4}{3} n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \\ \text{Im } \chi^{(3)} &= \frac{n_0^2 \epsilon_0 c \lambda}{3 \pi} \alpha_2. \end{aligned} \tag{2.4}$$

Observa-se na figura 2.7 o aumento linear da transmitância pico-vale  $\Delta T_{pv}(t)$  em função do tempo para intensidade de pico  $I = 80 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$ . Para tempos de medida posteriores à janela de tempo  $10 \mu s < t < 100 \mu s$ , ou seja para  $t \sim t_c$ , ainda temos uma dependência linear da transmitância pico-vale com o tempo, existindo um pequeno desvio deste comportamento para tempos de medida  $t > t_c$ , devido à assimetria da curva de eclipse z-scan, conseqüência do forte efeito térmico para estes tempos de medida.

As variações da transmitância pico-vale,  $\Delta T_{pv}$ , em função do tempo, correspondente a janela de tempo  $10 \mu s < t < 100 \mu s$ , foram analisadas para diferentes intensidades como se ilustra na figura 2.8.

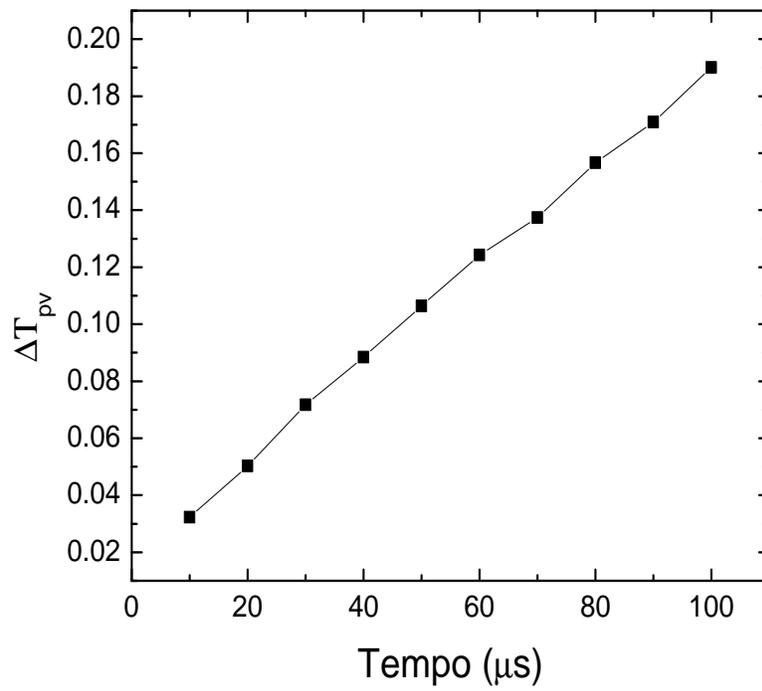


figura 2.7:  $\Delta T_{pv}$  como função do tempo na água para uma intensidade de pico igual a  $I = 80 \times 10^7 W/cm^2$ .

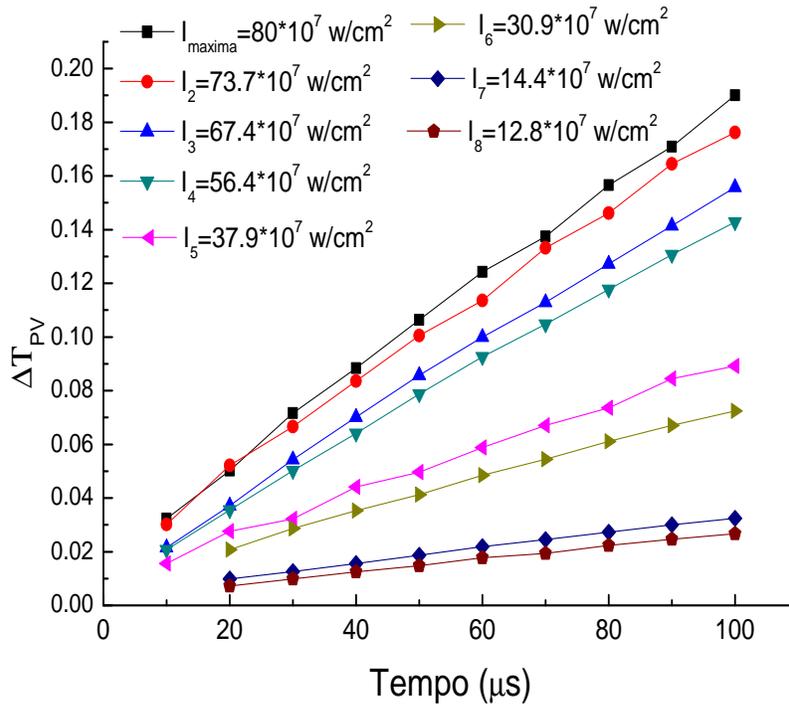


figura 2.8:  $\Delta T_{pv}$  como função do tempo,  $10\mu s < t < 100\mu s$ . As medidas foram feitas para um conjunto de intensidades de pico  $I_{minima} = 12,8 \times 10^7 W/cm^2$  até  $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$ . Como se observa da figura, as variações de  $0 < \Delta T_{pv} < 0,2$ , estão em acordo com o ilustrado por Falconieri [11], figura 1.10, para  $t < t_c(\zeta = 0) = 700 \mu s$ .

Como ilustrado na figura 2.9 a diferença entre as transmitâncias de pico e do vale,  $\Delta T_{pv}$ , depende linearmente da intensidade do laser para quaisquer tempo de medida. Como exemplo, no caso específico do tempo de medida de  $100\mu s$ , se ilustra a dependência linear da transmitância pico-vale com a intensidade, como ilustrado na figura 2.10. Em consequência do comportamento da transmitância pico-vale com a intensidade, se poderia pensar que a água na região de infravermelho próximo, especificamente em  $1560\text{ nm}$ , com forte absorção neste comprimento de onda, é um meio que se comporta como quasi-Kerr.

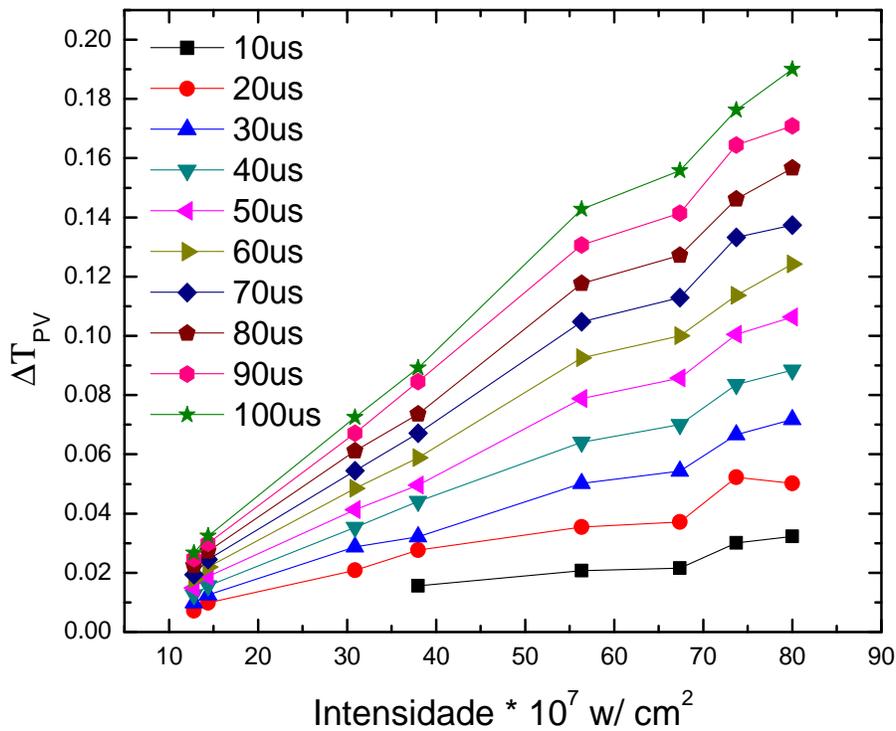


figura 2.9:  $\Delta T_{pv}$  como função da intensidade na água para diferentes intensidades de pico.

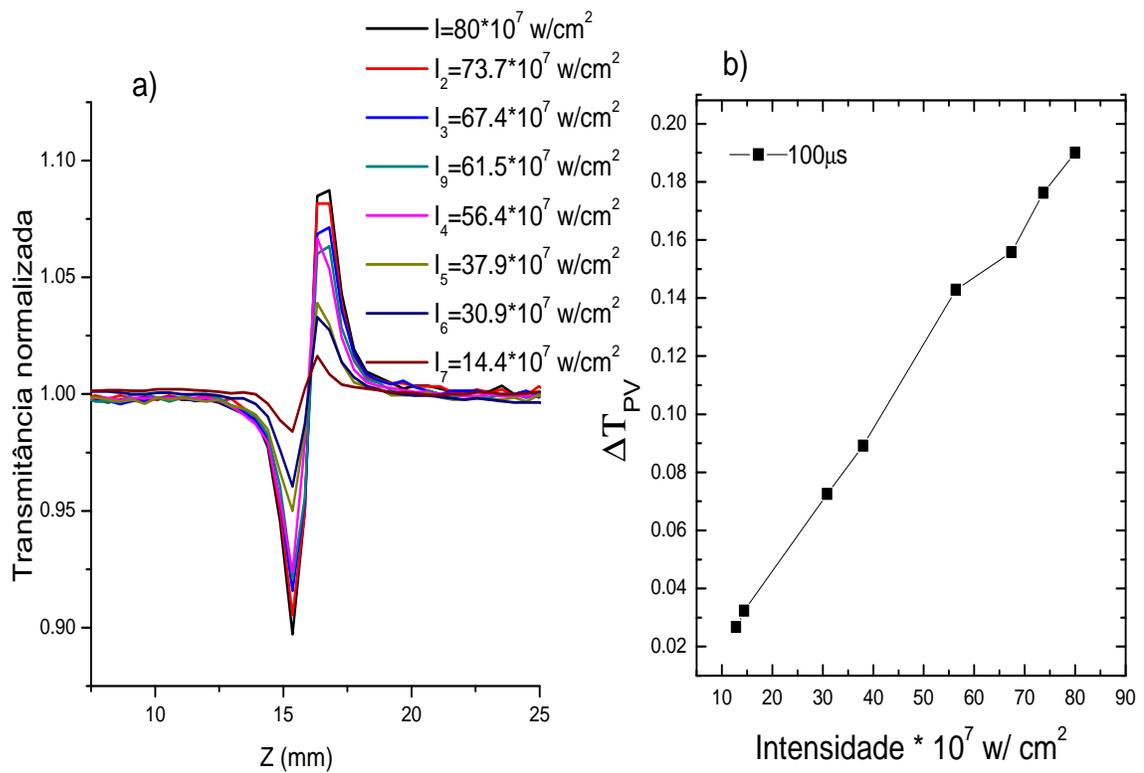


figura 2.10: a). Medições de TM-EZ scan no tempo  $100 \mu\text{s}$  para diferentes intensidades. b)  $\Delta T_{pv}$  em função de intensidade, correspondente a  $100 \mu\text{s}$ .

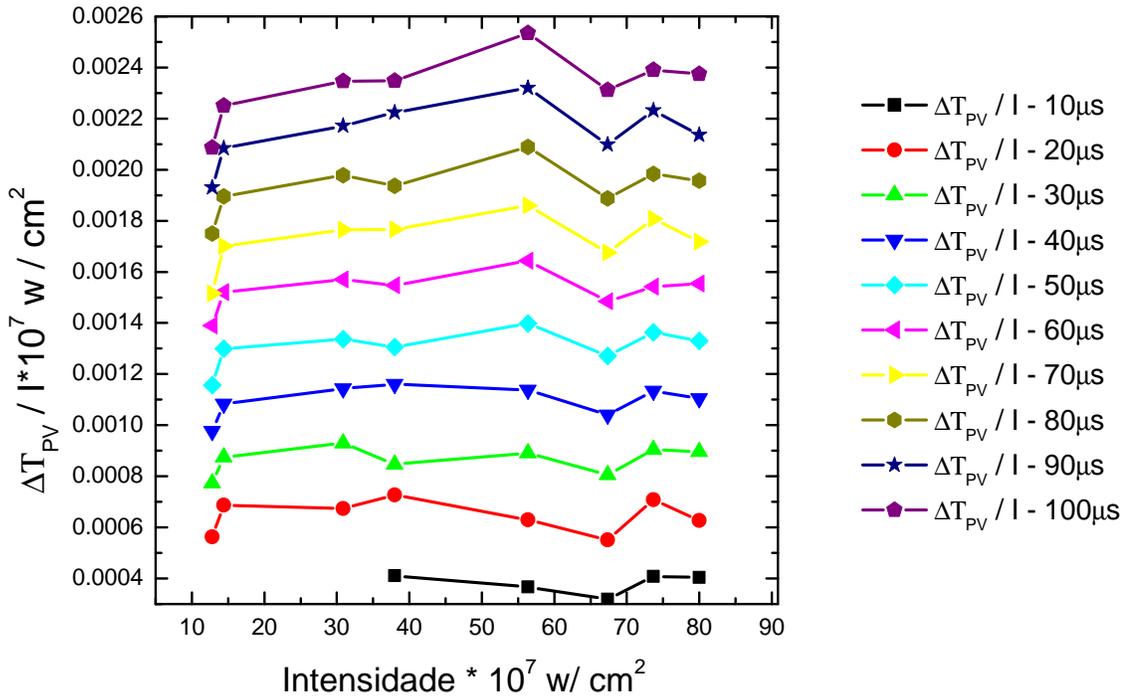


figura 2.11:  $\frac{\Delta T_{pv}}{I}$  como função da intensidade na água para um conjunto de intensidades de pico. Do modelo de Falconieri é fácil observar que  $\Delta T(t) = C I \left[ \tan^{-1}(\zeta_{posfocal}, q = 1, t) - \tan^{-1}(\zeta_{prefocal}, q = 1, t) \right]$ , onde  $C = \frac{kLh\nu N\sigma f}{2\pi\kappa} \left( \frac{\pi W^2}{2} \right) \tau_p \sqrt{\pi} \left( \frac{dn}{dt} \right)$ .

Um estudo similar ao anterior foi feito no caso de medições de fenda aberta ( $S=1$ ) na janela temporal correspondente a  $50\mu s < t < 480\mu s$ . Na figura 2.12 se observa a evolução no tempo da transmitância de fenda aberta, a qual dá informação referente a absorção não linear do material, medido pelo detector Pd2.

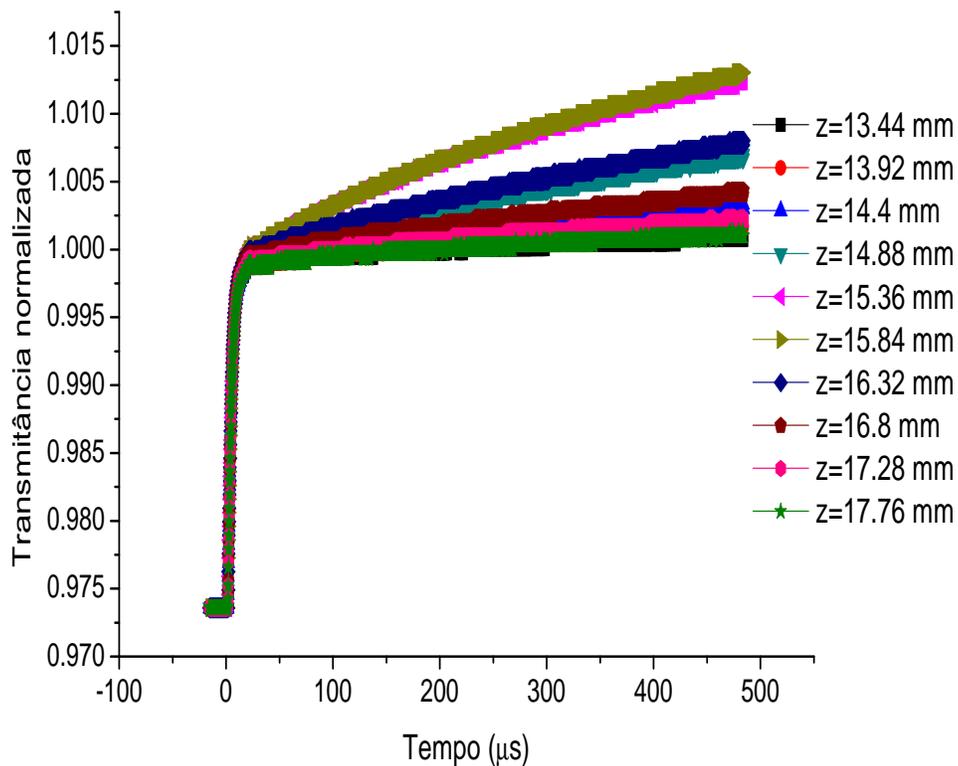


figura 2.12: *Evolução temporal da transmitância para água, medida pelo detector de fenda aberta Pd2.*

Na figura 2.13 se observa de outra forma os resultados da figura 2.12. Na figura 2.13 se observa que a transmitância cresce com o tempo, devido ao decrescimento da absorção. Esta evolução da sinal de fenda aberta, leva a pensar que a absorção está sendo influenciada pelos efeitos de variação da temperatura.

Por meio de uma análise similar à análise feita para obter o valor do índice de refração não linear,  $n_2$ , representativo de pulso único, foi feito um estudo para obter o coeficiente de absorção não linear  $\alpha_2(t = 0)$ , representativo de efeitos não acumulativos, encontrando-se um valor menor que a resolução de detecção do sinal.

Variações da transmitância pico-vale,  $\Delta T = T_p(t) - 1$  \*, em função do tempo, para curvas de fenda aberta correspondente a janela de tempo  $50\mu s < t < 480\mu s$ , foram analisadas para diferentes intensidades. As medições foram feitas para um conjunto de intensidades desde  $I_{minima} = 37,9 \times 10^7 W/cm^2$  até  $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$  como ilustrado na figura 2.14.

Da figura 2.14 se observa que o comportamento das variações da transmitância pico-vale,  $\Delta T = T_p - 1$ , em função do tempo, para as curvas de fenda aberta, não chega a um valor assintótico com o tempo, indicativo que nestes tempos não existe uma forte absorção saturável.

A figura 2.15 mostra  $T_p - 1$  como função da intensidade. Observa-se que  $T_p - 1$  parece depender linearmente da intensidade para quaisquer tempo de medida, mas observando a figura 2.16, sem o último conjunto de medidas referentes a intensidade  $I_{maxima} = 37,9 \times 10^7 W/cm^2$ , observa-se que as variações de  $T_p - 1$  com a intensidade são pequenas, variando muito pouco para tempos de medida entre  $50\mu s < t < 150\mu s$ . A medida que o tempo de medição aumenta, a variação de  $T_p - 1$  com a intensidade aumenta, como ilustrado para tempos maiores como  $t = 480\mu s$ .

---

\*diferença medida entre a transmitância pico encontrada no plano focal e transmitância linear medida longe do foco, a qual é normalizada a 1

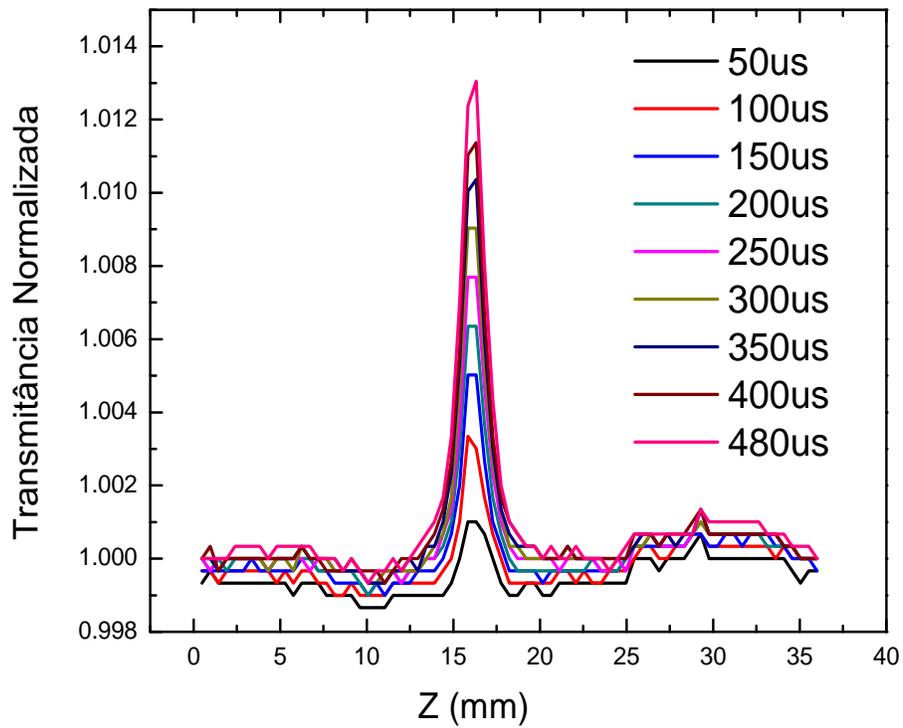


figura 2.13: Resultados para  $S=1$  em diferentes tempos, correspondente à intensidade  $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$ . Neste caso  $T_p - 1 > 0$  indicando a presença de absorção saturável.

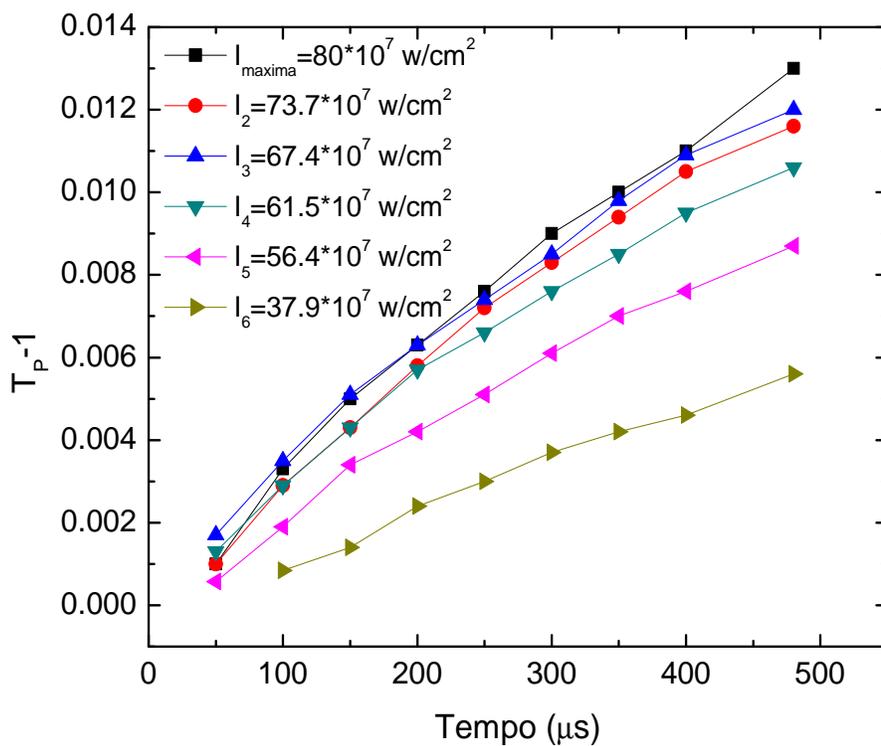


figura 2.14: Variação da transmitância de fenda aberta da água como função do tempo, em diferentes intensidades. As variações de transmitância foram calculadas para cada tempo para uma intensidade determinada,  $\Delta T(t)|_I = T_p(t) - 1$ .

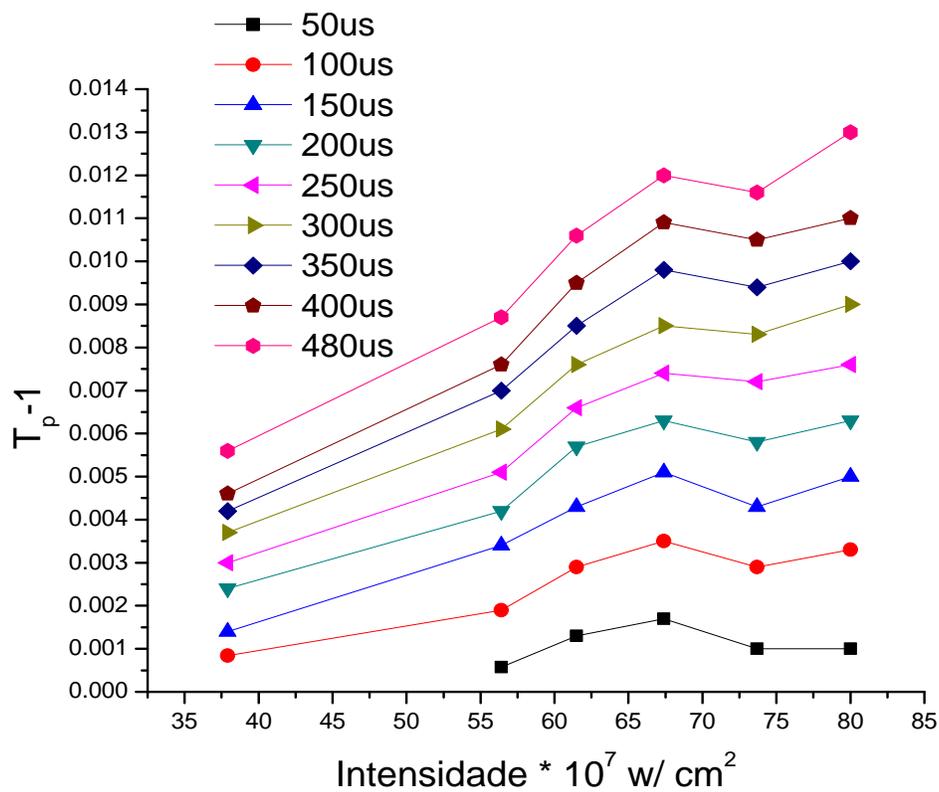


figura 2.15: Variação da transmitância da água como função da intensidade. As variações de transmitância foram calculadas como função da intensidade para cada tempo,  $\Delta T(I)|_t = T_p(I) - 1$ .

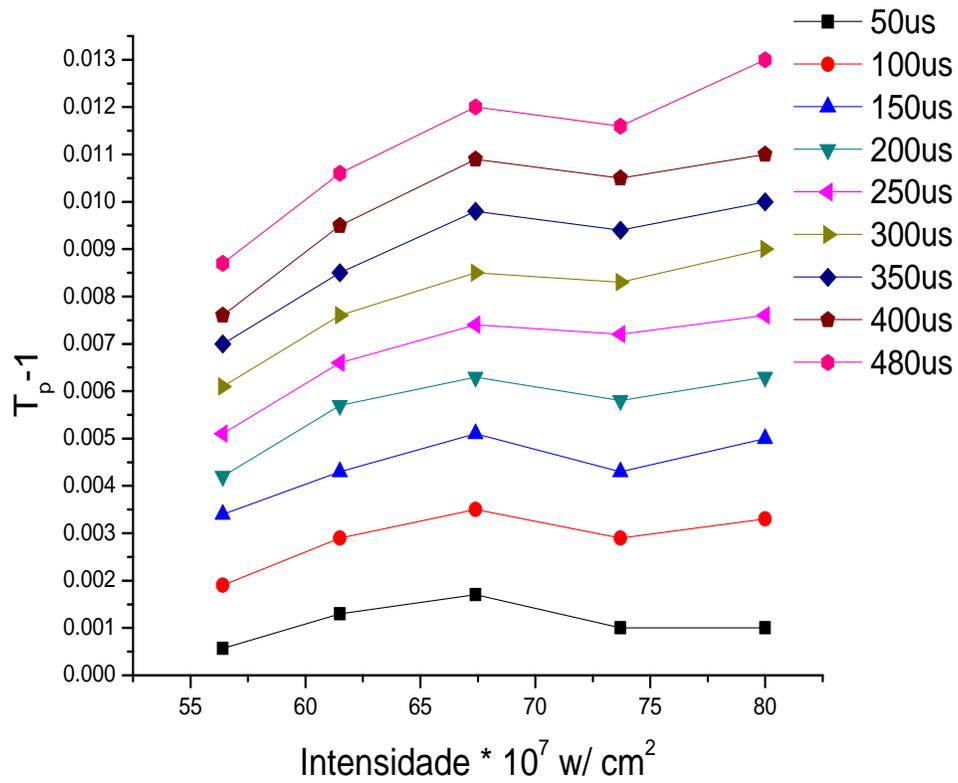


figura 2.16: Variação da transmitância da água como função da intensidade.

Como reportado previamente por Falconieri (ver figura 1.7), os efeitos térmicos conectados com absorção linear ( $q=1$ ) apresentam um deslocamento das posições de transmitância máxima e posições de transmitância mínima com o tempo. Esta evolução temporal é mais acentuada nos tempos de medida maiores que o tempo de formação de lente térmica,  $t > t_c(\zeta = 0)$ . Em nosso caso o tempo de formação da lente térmica é  $t_c(\zeta = 0) = 700\mu s$ , isto é ilustrado na figura 2.17.

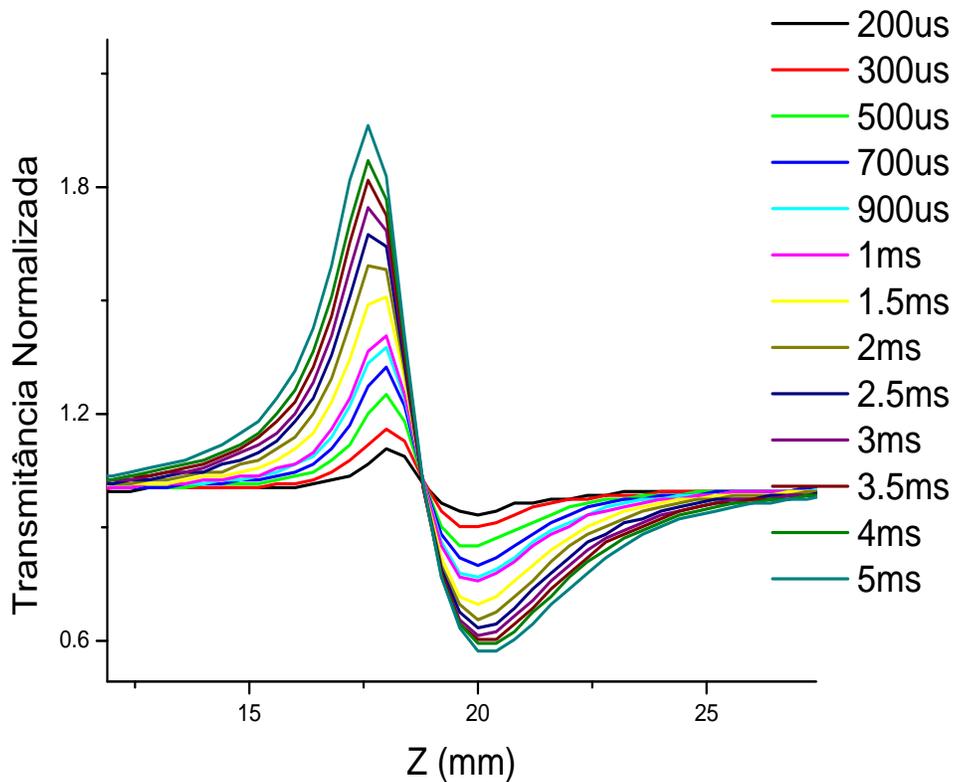


figura 2.17: Sinal de varredura  $Z$  termo-óptica para a água, medida pelo detector de fenda fechada, como função do tempo. Neste caso o tempo de formação de lente térmica foi  $t_c(\zeta = 0) = 700\mu s$ .

Na figura 2.17 se observa uma assimetria do sinal de  $Z$ -scan, que tem origem nos efeitos de lente térmica. A evolução com o tempo da amplitude pico - vale,  $\Delta T_{pv}$ , e a

separação entre as posições do pico e do vale,  $\Delta\zeta_{pv}$ , correspondente a medições feitas na água em 1560 nm são ilustradas na figura 2.18, para intensidade  $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$ .

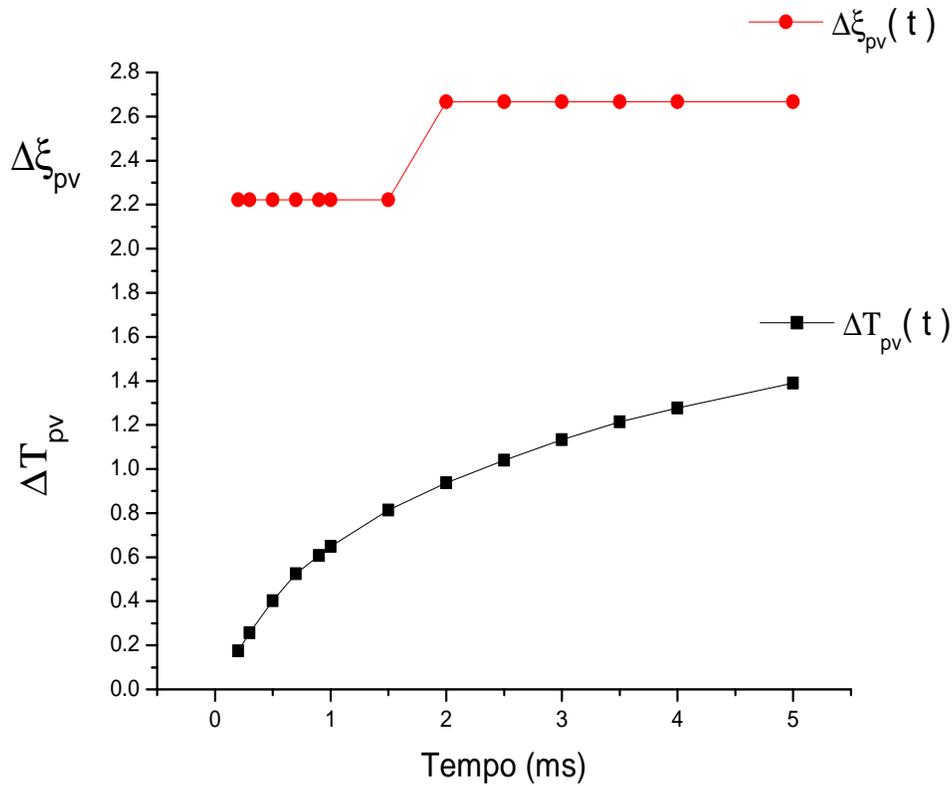


figura 2.18: Separação entre as posições do pico e do vale  $\Delta\zeta_{pv}(t)$  como função do tempo e sinal de variação da transmitância pico vale,  $\Delta T_{pv}(t)$  como função do tempo. As variações  $\Delta T_{pv}(t)$  e  $\Delta\zeta_{pv}(t)$  foram calculadas baseadas na figura 2.17, para a intensidade de  $I_{maxima} = 80 \times 10^7 W/cm^2$ .

### 2.3.1. DIFUSIVIDADE TÉRMICA

Uma propriedade termodinâmica importante que foi determinada experimentalmente foi a difusividade térmica da água. A difusividade térmica é uma medida de quanto um corpo pode variar rapidamente sua temperatura. Difusividade térmica é diretamente proporcional à condutividade térmica  $k$  do material e inversamente proporcional à quantidade de calor necessária para variar a temperatura de um corpo,  $\rho C_p$ . A difusividade é definida como:

$$D = \frac{k}{\rho C_p}.$$

Na figura 2.19 são apresentadas as constantes de tempo extraídas do ajuste feito a partir das curvas de evolução temporal das transmitâncias de abertura fechada, para cada posição  $z$  da amostra com relação às posições pre-focal e pós-focal. As constantes de tempo encontradas do ajuste,  $\tau_{prefocal}(z)$  e  $\tau_{posfocal}(z)$ , são constantes de tempo de efeitos de condução térmica, descrito pela equação:

$$t_c(\zeta) = \frac{\omega^2(z)}{4D} = \frac{\omega_0^2}{4D} \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_R} \right)^2 \right] = \frac{\omega_0^2}{4D} [1 + \zeta^2].$$

A concordância entre o modelo teórico e dados experimentais ilustrada pela figura 2.19 não é bom para os dados referentes a região pos-focal. Esta assimetria da curva da figura 2.19 se deve à assimetria da curva de varredura  $Z$  consequência do efeito térmico.

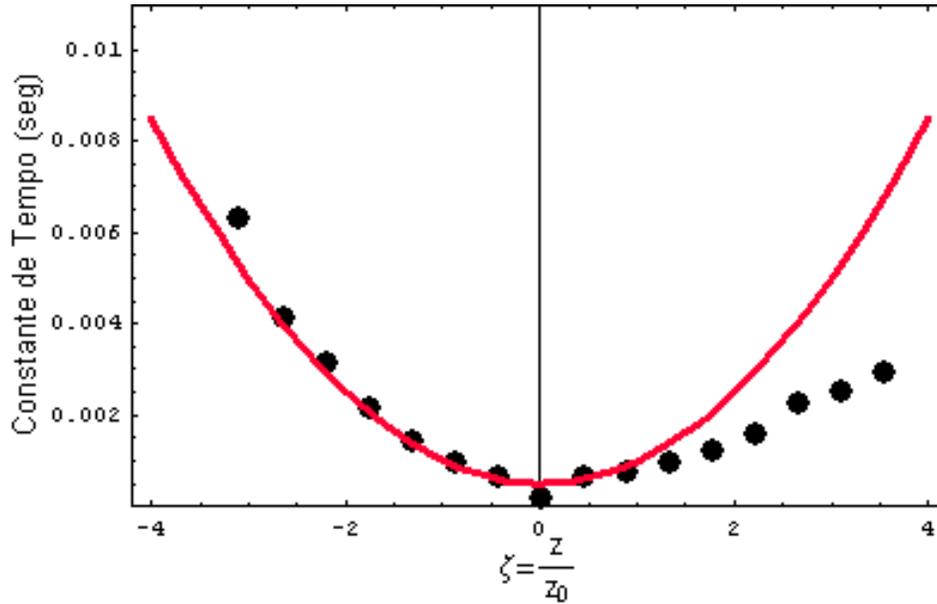


figura 2.19: Constante de tempo característica para água, extraída das curvas de transmitância de abertura fechada para tempos de medição entre  $200\mu s < t < 1 ms$ , utilizando a intensidade pico de  $37,9 \times 10^7 W/cm^2$ .

Das curvas na figura 2.20 se observa uma maior concavidade da água com relação ao tolueno. Isto corrobora que a difusividade térmica da água é maior que a do tolueno e portanto a água alcança o equilíbrio térmico mais rápido que o tolueno. O valor encontrado para a difusividade térmica da água foi  $D = 2,0 \times 10^{-7} \frac{m^2}{s}$  o qual é da mesma ordem de grandeza que o encontrado na literatura [35]. Considerando que as constantes de tempo de abertura fechada para amostra de água seguem o comportamento parabólico descrito por  $t_c$ , podemos afirmar que a evolução temporal das transmitâncias de abertura fechada para cada posição  $z$  da amostra está relacionada a efeitos de lente térmica. Por outro lado, não foi possível tirar conclusões a partir da evolução temporal das transmitâncias de abertura aberta, mostradas na figura 2.21.

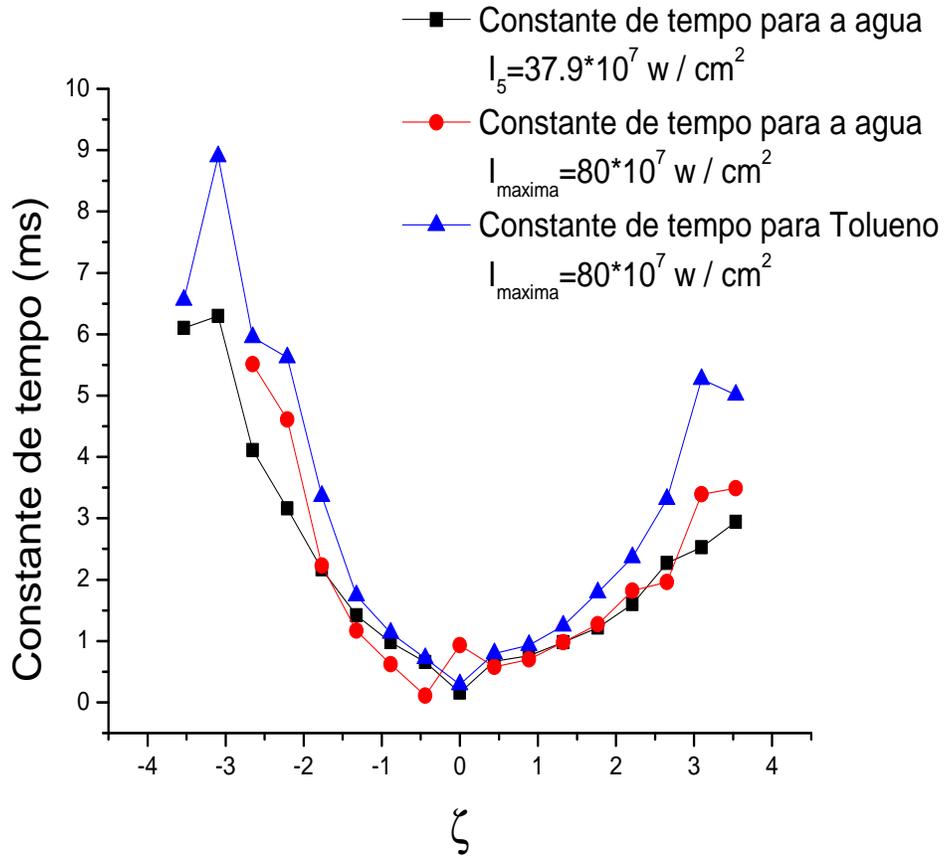


figura 2.20: Constante de tempo característica para água e tolueno. Pode-se observar que as constantes de tempo de abertura fechada da água e do tolueno seguem o comportamento parabólico descrito por  $t_c$ , independente da intensidade de pico utilizada.

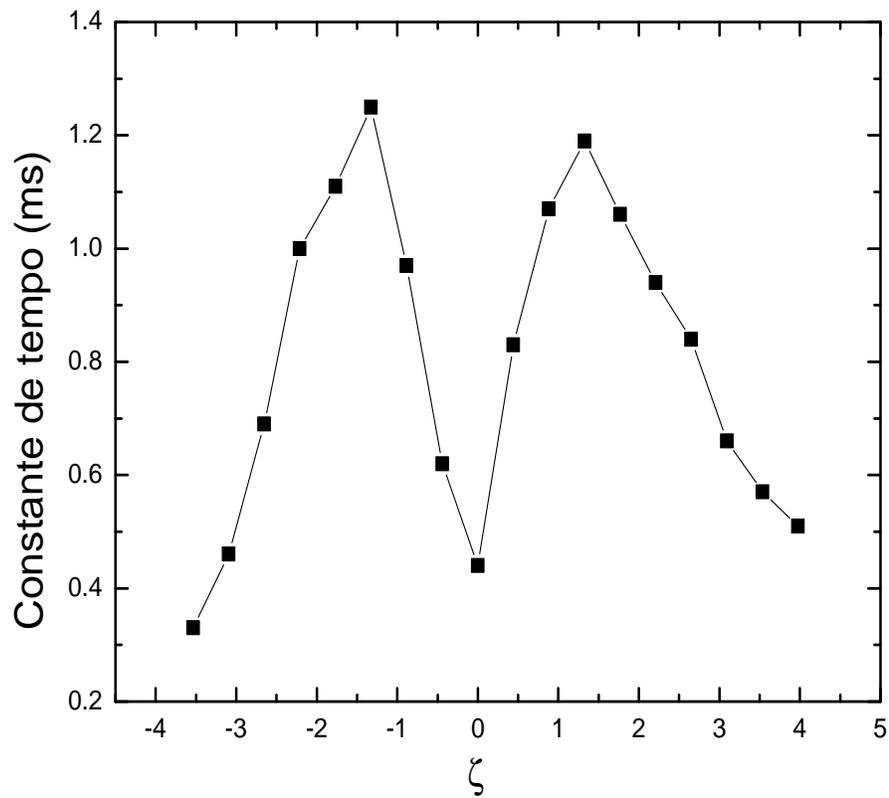


figura 2.21: Constante de tempo de fenda aberta para água extraída do ajuste feito a partir das curvas de evolução temporal das transmitâncias de abertura aberta para  $200\mu s < t < 1 ms$ , na intensidade de pico igual a  $80 \times 10^7 W/cm^2$ .

## 2.4 PROPRIEDADES NÃO LINEARES DO $CS_2$

Para comprovar a sensibilidade do método de TM-EZ scan, medimos a resposta não linear do  $CS_2$ . Também mostraremos nesta seção quanto é relevante nas medidas de varredura Z com taxa de repetição alta a absorção linear do material.

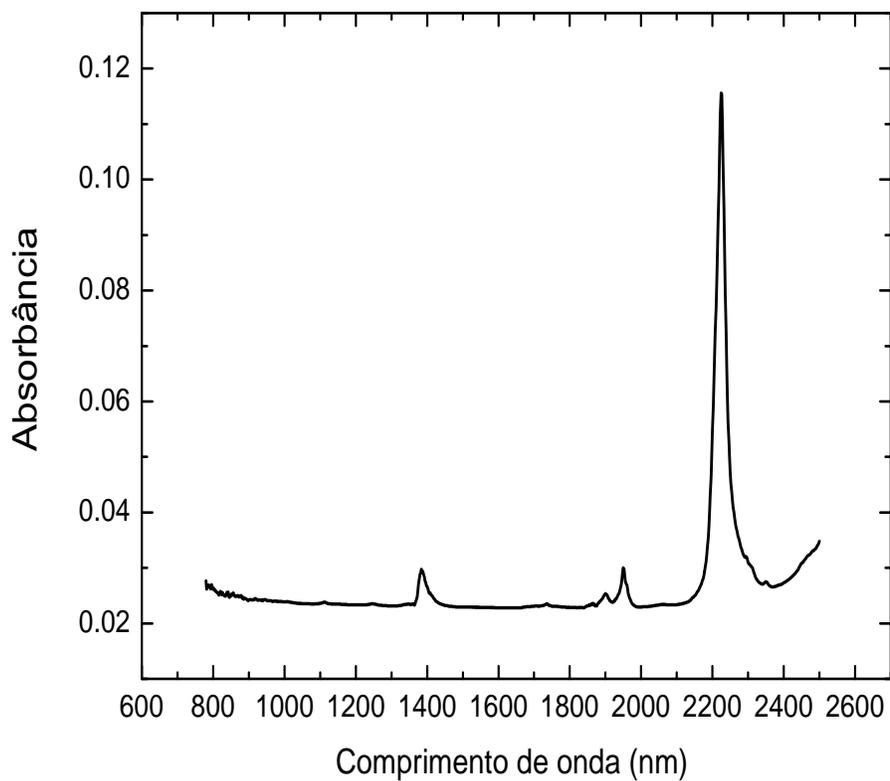


figura 2.22: *Espectro de absorbância do  $CS_2$  (cubeta 5mm).*

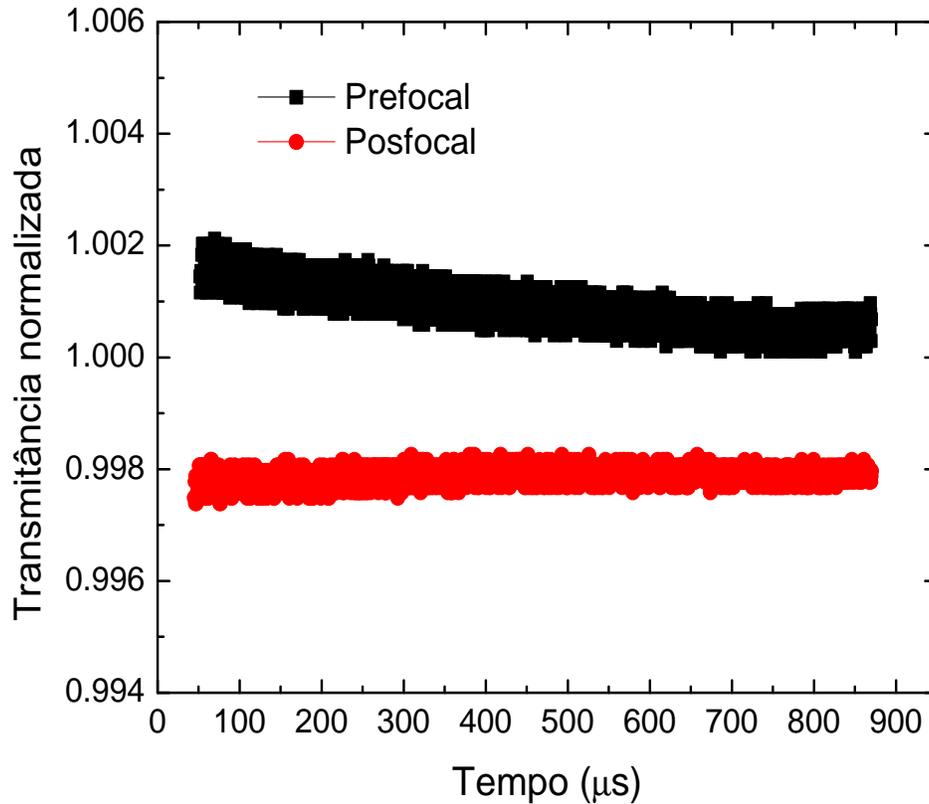


figura 2.23: Resultados de TM-EZ scan: Evolução no tempo para  $CS_2$ , utilizando a intensidade de  $80 \times 10^7 W/cm^2$ .

Contrário ao observado na água (figuras 2.4 e 2.5) onde em toda a escala de tempo de medição dominam os efeitos térmicos, no caso do  $CS_2$  a não linearidade rápida domina sobre a não linearidade térmica em toda a janela de tempo como mostrado na figura 2.23. Na figura 2.23 se mostra que não existe cruzamento das curvas de evolução temporal para tempos entre  $0 < t < 1ms$ , devido às circunstâncias muito especiais, de intensidades muito baixas/e ou potência média e absorção linear pequena  $\alpha_0 = 0,13 cm^{-1}$  (ver figura 2.22). O valor determinado usando  $S_d = 0,9$  foi

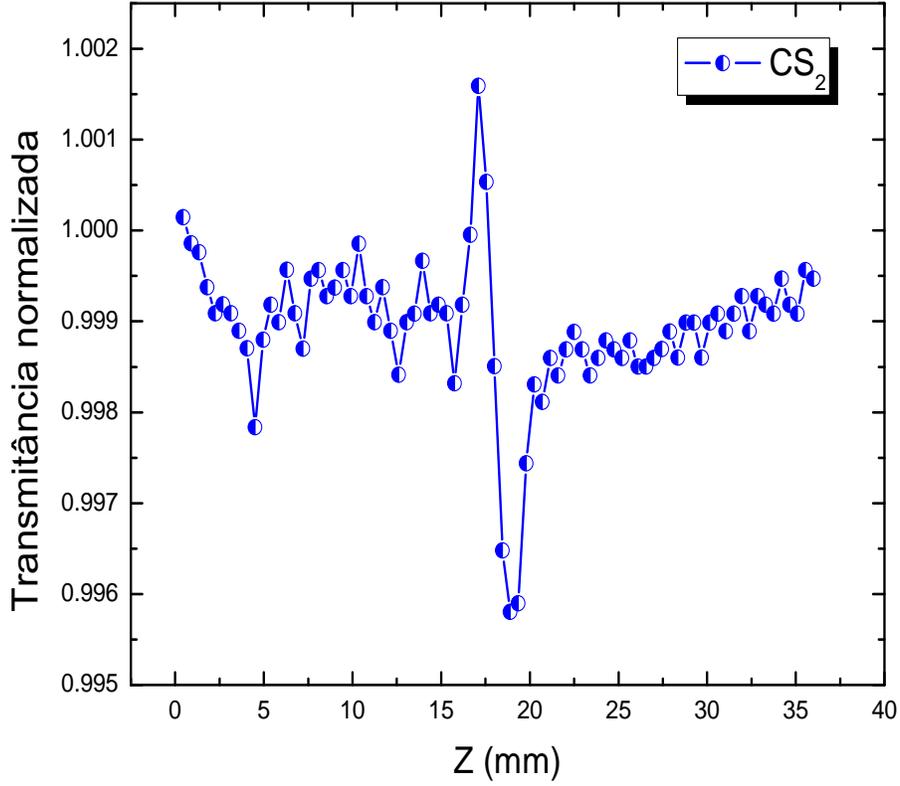


figura 2.24: Sinal TM-EZ scan do CS<sub>2</sub>, para  $t = 800\mu s$ .

$n_2 = (3,5 \pm 1,7) \times 10^{-16} \frac{cm^2}{W}$ , utilizando a intensidade de pico igual a  $80 \times 10^7 W/cm^2$  e comprimento efetivo da amostra igual a  $L = 2mm$ . Variações na transmitância usando a configuração de fenda aberta,  $S=1$ , não foram detectadas. Condições experimentais diferentes são encontradas nas referências [17, 19]. Eles observam em 800 nm o cruzamento das curvas para CS<sub>2</sub> em tempos de  $80\mu s$  e  $150\mu s$  respectivamente.

A literatura ainda não é clara sob os parâmetros relevantes que realmente afetam uma medida de Z scan com taxa de repetição alta. Na referência [21] foi realizado um estudo sob o tema e se chegou à conclusão de que o efeito acumulativo térmico afeta mais a medida de Z-scan em líquidos hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados devido ao valor negativo grande de  $\frac{dn}{dt}$  e ao pequeno valor de  $k$ . Isto origina uma mudança térmica de relaxação lenta e grande variação do índice de refração. No caso do  $CS_2$  e  $H_2O$  esta conclusão não se aplica no infravermelho próximo. Se os valores destas constantes térmicas fossem válidos e relevantes em nossa região espectral, o  $CS_2$  teria um valor negativo grande de  $\frac{dn}{dt}$  e  $k$  pequeno, portanto o efeito térmico acumulativo deveria ser um fator considerável na medida de TM-EZ scan, mas não é o caso. No caso da água o efeito térmico acumulativo é considerável, mas não pelo valor negativo pequeno de  $\frac{dn}{dt}$  e um valor de condutividade térmica grande  $k$ , e sim pela forte absorção linear. Por conseguinte o parâmetro que realmente poderia ser mais relevante para afetar as medidas de Z-scan com alta taxa de repetição em 1560 nm é a absorção linear do material, além de muitos outros fatores como a taxa de repetição, intensidade de excitação e/ou a potência média ([17, 19]), [36].

# CONCLUSÕES

---

Em resumo, a partir das experiências realizadas podemos ressaltar as seguintes conclusões:

- A caracterização óptica e térmica por meio das técnicas de TM-EZ scan e varredura Z permitiu medir o índice de refração não linear e a difusividade térmica da água para excitação em  $1,56\mu m$
- Foi determinado um índice de refração não linear eletrônico para a água em 1560 nm; os resultados indicam que o índice de refração não linear eletrônico tem o mesmo sinal que o índice de refração térmico na região espectral do experimento.
- Os resultados experimentais para efeitos térmicos ligados absorção de um fóton para água mostram uma boa concordância com reportado por Falconieri [11].
- Do estudo da dependência da irradiância nas medidas de TM-EZ scan se observa que devido às dependências lineares com o tempo e a intensidade das variações de transmitância,  $\Delta T_{pv}$  e  $T_p - 1$ , se pode concluir que água no comprimento de onda de  $\lambda = 1560 nm$ , perto do pico da banda de absorção, não exibe efeitos de não linearidade Kerr saturável e absorção saturável. Dizendo de outra forma, a influência dos efeitos de saturação, consequência do efeito térmico sobre as curvas de TM-EZ scan de fenda aberta e fechada, podem ser ignorados nas nossas condições de intensidade de pico e tempos de medida.

- A evolução temporal das transmitâncias de fenda fechada para cada posição  $z$  da amostra está relacionada aos efeitos de lente térmica. Por outro lado a origem da evolução temporal das transmitâncias de fenda aberta não é clara.
- De nosso estudo, concluímos que um parâmetro relevante que realmente afeta uma medida de varredura  $Z$  com taxa de repetição alta consequência dos efeitos de acumulação de energia térmica, é a ordem do processo de absorção, sendo mais importante que parâmetros térmicos tais como  $\frac{dn}{dt}$  e condutividade térmica  $k$ .
- A mudança no perfil espacial Gaussiano no caso da água e do metanol demonstram quanto pode ser crítico o processo de absorção na mudança do perfil Gaussiano. Medidas de varredura  $Z$  com controle térmico, feitas em metanol nas configurações de fenda aberta, mostram uma diminuição da transmitância característica de absorção não linear, demonstrando o que foi dito anteriormente.
- Foi determinado um índice de refração não linear eletrônico para o  $CS_2$  em 1560 nm, o qual domina sobre a não linearidade térmica em todas as janelas de tempo, nas nossas condições experimentais.

# APÊNDICE

---

## MUDANÇAS NO PERFÍL ESPACIAL DO LASER TRANSMITIDO PELA ÁGUA E METANOL

É interessante mencionar que o perfil espacial do feixe na face de saída da cubeta com água na posição pós-focal apresenta uma mudança no perfil espacial Gaussiano, passando a ser um anel como ilustrado na figura 25.

Este perfil não Gaussiano foi observado no caso de cinturas mínimas  $w_0 > 25\mu m$ , enquanto que para um valor de cintura mínima de  $w_0 = 20\mu m$  o perfil do feixe foi Gaussiano em toda a região confocal. Claramente esta mudança no perfil espacial está relacionada a um efeito de tamanho da cintura do feixe. Uma explicação aceitável estaria em que o fluxo de calor axial e radial competem por retirar a energia da região iluminada; por conseguinte é possível maximizar o fluxo de calor axial diminuindo o tamanho da cintura do feixe. O fluxo de calor radial está relacionado à área do feixe enquanto que o fluxo de calor axial está relacionado à espessura da amostra [30].

Diferente foi o caso do metanol que também tem um coeficiente de absorção linear muito alto embora seja menor que o da água (ver figura 26)  $\alpha_0 = 9.93\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso o perfil espacial do laser foi diferente em toda a região confocal. Os perfís obtidos com a amostra de metanol localizada antes, próximo e depois da cintura mínima do feixe laser são ilustrados na figura 27.



figura 25: *Perfil de intensidade em campo próximo para um feixe na face de saída da cubeta com água; Foto tirada para amostra de água colocada na posição do mínimo de transmitância.  $W_0 = 30\mu\text{m}$ , cubeta de 1 mm.*

Neste caso não se encontrou diferença alguma com relação ao tamanho da cintura do laser. A forma do perfil espacial foi independente do tamanho da cintura do feixe, contrário ao observado na água. Uma possível explicação para isto estaria em que mais calor é concentrado ao longo do eixo óptico no caso de absorção multifotônica, como demonstrado por Kamada [21] no caso de absorção de dois fótons. Medidas de varredura Z com controle térmico [24], feitas em metanol nas configurações de fenda aberta, mostram uma diminuição da transmitância característica da absorção não linear, demonstrando nossa premissa anterior. No caso de medidas com fenda fechada uma não linearidade desfocalizante é característica em qualquer tempo de medida.

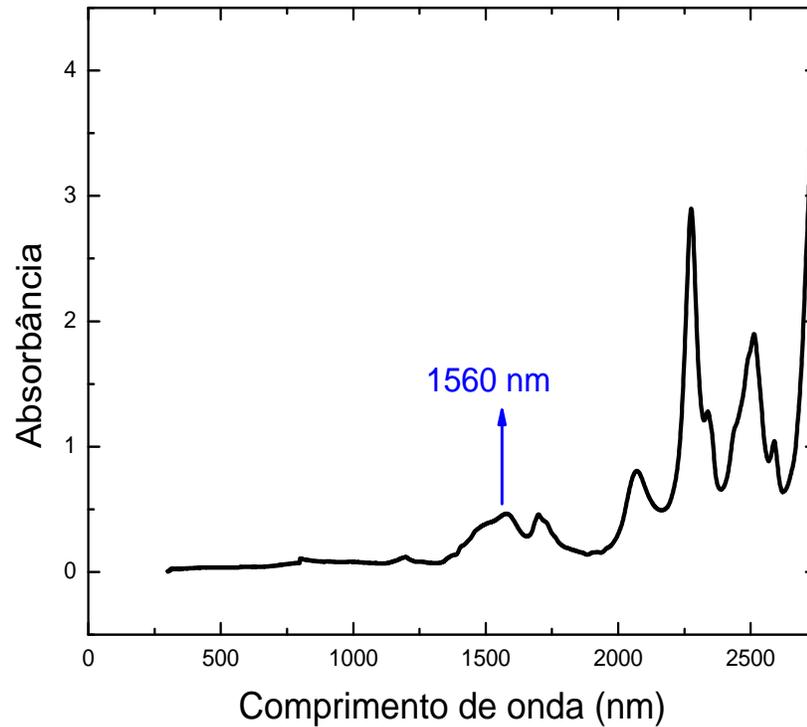


figura 26: *Espectro de absorvância do Metanol (cubeta de 1 mm).*

Wu et al. [30] observaram uma situação similar às variações do perfil espacial no metanol. Nessa experiência eles utilizaram um laser cw de Argônio operando em 501.7 nm numa configuração de lente térmica em uma solução de corante em metanol. A experiência foi feita mudando a absorvância da amostra. Eles estudaram a distribuição de intensidades do feixe em qualquer posição, por meio do modelo de temperatura tre-dimensional <sup>†</sup> para duas absorvâncias diferentes do corante. De modo similar à

---

<sup>†</sup>O modelo tre dimensional de temperaturas considera o fluxo de calor axial ao longo da propagação do feixe sendo particularmente útil para entender o comportamento de lente térmica em amostras de

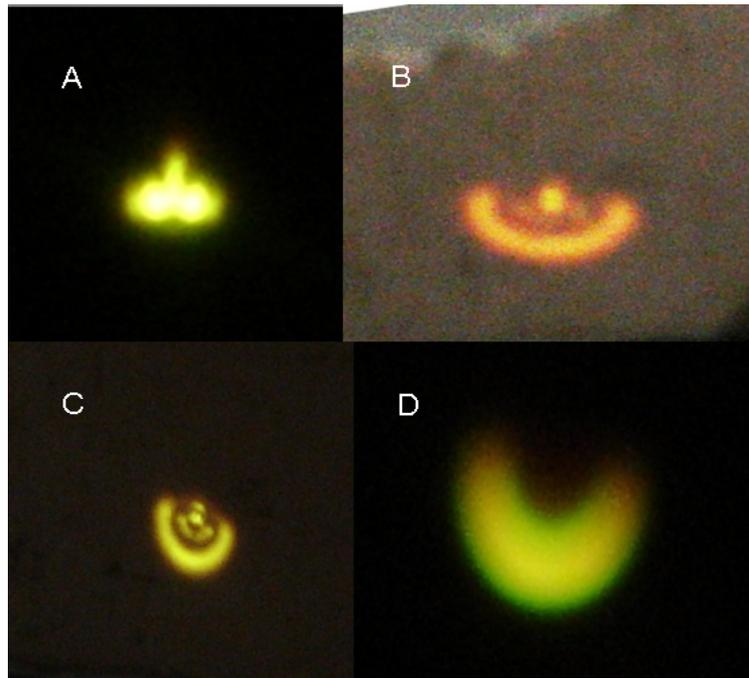


figura 27: Perfil de intensidade em campo próximo para um feixe na face de saída da cubeta com Metanol. Foto tirada para amostra de Metanol para quatro posições da amostra localizada antes, próximo e depois da cintura do feixe.  $W_0 = 30\mu\text{m}$ , cubeta de 1 mm.

referência [30] e complementado por outras referências, é razoável pensar que a mudança no perfil espacial observado nas experiências com metanol, para cada um das posições da região confocal, é devida a uma mudança na absorbância com o aumento da temperatura como ilustrado no estudo feito na água na região de infravermelho próximo [31]. O ingrediente adicional estaria relacionado ao fato que a intensidade de luz no foco exerce uma força atrativa forte sobre as moléculas do líquido. Tudo isto resulta, em que as moléculas tendem a se mover em direção ao foco [32].

No caso do metanol é difícil dar uma explicação convincente sobre a origem desta variação no perfil espacial sem fazer um estudo quantitativo que está fora dos

---

objetivos do trabalho. Isto é devido a que podem ser vários os processos físicos competindo no meio com a não linearidade térmica. Estes processos podem determinar muitas das características térmicas do sistema, entre as quais podemos mencionar o coeficiente de absorção linear, efeitos termo-ópticos grandes [33], etc. Existem duas referências que ressaltamos [30] e [34] que podem ajudar a entender um pouco mais sobre o fenômeno de lente térmica, o qual é ainda um tema aberto a discussão.

# REFERÊNCIAS

---

- [1] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, (Wiley, N.Y.,1984).
- [2] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, (Academic Press, 2nd Edition. 2003).
- [3] P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
- [4] A. Yariv, *Quantum Electronics*, (John Wiley e Sons, Singapore, 1988).
- [5] E. L. Falcão-Filho, *Propriedades não lineares de nanocompósitos e vidros especiais*, Teses de Doutorado, UFPE (2005).
- [6] S.L. Gómez, F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, *Nonlinear Optical Properties of Liquid Crystals Probed by Z-scan Technique*, Braz. J. Phys. 33, 813 (2003)
- [7] T. Gensch, C. Viappiani, *Time-resolved photothermal methods*, Photochem. Photobiol. Sci. 2, pág 699-721, (2003).
- [8] A.Minovich, D.N. Neshev, A. Dreischuh, W. Krolikowski, Y. S. Kivshar, *Experimental reconstruction of nonlocal response of thermal nonlinear optical media*, Opt.Lett. 32, 1599 (2007).
- [9] R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, M. Baba, M. Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, *Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>*, Appl. Phys. B. 78, 433 (2004).

- 
- [10] M. Terazima, N. Hirota *Rise profile of the thermal lens signal: Contribution of the temperature lens and the population lens*, J. Chem. Phys. 100 (4), 2481 (1994).
- [11] M.Falconieri, *Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers*, J. Opt. Pure Appl. Opt. 1, 662 (1999).
- [12] D. I. Kovsh, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland *Numerical modeling of thermal refraction in liquids in the transient regime*, Opt Express. 4 (8), 315 (1999)
- [13] A.J Twarowski, D.S Kliger. *Multiphoton absorption spectra using thermal blooming*, Chem. Phys. 20, 253 (1977).
- [14] G.B Arfken, H.J Weber, *Mathematical methods for physicists* (Academic Press, Fouth Edition, 1995).
- [15] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, Tai-Huei Wei, D. Hagan, E. W. Van Stryland, *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a Single Beam*, IEEE J. Quantum Electron. 26, 760 (1990).
- [16] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae, E. W. Van Stryland, *Eclipsing Z-scan measurement of  $\lambda/10^4$  wavefront distortion*, Opt. Lett. 19, 317 (1994).
- [17] A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini, *Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects*, Opt Express. 13 (20), 7976 (2005).
- [18] S.J Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne, *Laser induced thermal lens effect: a new theoretical model*, Appl.Opt. 21, 1663 (1982)
- [19] A. S. L. Gomes, E. L. Falcão Filho, Cid B. de Araújo, D. Rativa, R. E. de Araujo, *Thermally managed eclipse Z-scan*, Opt Express. 15 , 1712 (2007).
- [20] T. Kawazoe, H. Kawaguchi, J. Inoue, O. Haba, M. Ueda, *Measurement of nonlinear refractive index by time-resolved z-scan technique*, Opt. Commun. 160, 125 (1999).

- [21] K. Kamada, K. Matsunaga, A. Yoshino, K. Ohta, *Two-photon-absorption-induced accumulated thermal effect on femtosecond Z-scan experiments studied with time-resolved thermal-lens spectrometry and its simulation*, J. Opt. Soc. Am. B. 20, 529 (2003).
- [22] L. Razzari, A. Gnoli, M. Righin, A. Dâna, A. Aydinli, *Excited state dynamics and nonlinear optical reponse of Ge nanocrystals embedded in silica matrix*, Appl. Phys. Lett. 88, 181901 (2006).
- [23] P. Brochard, V. Grolier, R. Cabanel *Thermal nonlinear refraction in dye solutions: a study of the transient regime*, J. Opt. Soc. Am. B. 14, 405 (1997).
- [24] M. Falconieri, G. Salvetti, *Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS<sub>2</sub>*, Appl. Phys. B. 69, 133 (1999).
- [25] [www.lsbu.ac.uk/water](http://www.lsbu.ac.uk/water)
- [26] X. Yu, D.M. Leitner. *Thermal transport in liquid and glassy water computed with normal modes*, Chem. Phys. Lett. 398, 480 (2004).
- [27] Y. Wang, M. Saffman, *Z-scan formula for two-level atoms*, Opt. Commun. 241, 513 (2004).
- [28] R. del Coso, J. Solis, *Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media*, J. Opt. Soc. Am. B. 21, 640 (2004).
- [29] D. Smitha, Y. Yoon, R. W. Boyd, J. K. Campbell, L.A. Baker, R. M. Crooks, M. George, *Z-scan measurement of the nonlinear absorption of a thin gold film*, J. Appl. Phys. 86, 6200 (1999).
- [30] S. Wu, N. Dovichi, *Fresnel diffraction theory for steady state thermal lens measurements in thin films*, J. Appl. Phys. 67, 1170 (1990).

- 
- [31] V. H. Segtnan, S. Sasic, T. Isaksson, Y. Ozaki *Studies on the structure of water using two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy and principal component analysis*, Anal. Chem. 73, 3153 (2001).
- [32] H. Abdeldayem, *Continuous wave laser beam fanning in organic solutions: a novel phenomenon*, Opt. Lett. 19, (1994).
- [33] Y. V. Kartashov, V.A. Vysloukh, L. Torner, *Stability of vortex solitons in thermal nonlinear media with cylindrical symmetry*, Opt Express. 15, 9378 (2007).
- [34] N. Ghofraniha, C.Conti, G. Ruocco, S. Trillo. *Shocks in Nonlocal Media*, Phys. Rev. Lett. 99, 043903 (2007).
- [35] C. V. Bindhu, S.Harilal, V.Nampoori, C.Vallabhan, *Thermal diffusivity measurements in organic liquids using transient thermal lens calorimetry*, Opt. Eng. 37, 2791 (1998).
- [36] R.de Nalda, R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J.Olivares, A. Suarez-Garcia, J.Solis, C.N. Alfonso, *Limits to the determination of nonlinear refractive index by the Z-scan method*, J. Opt. Soc. Am. B. 19, 289 (2002).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)