

Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos

Renato Mafra Moysés

Determinação de espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes a partir das medidas de rotação não linear da polarização elíptica

São Carlos

2021

RENATO MAFRA MOYSÉS

Determinação de espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes a partir das medidas de rotação não linear da polarização elíptica

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Programa de Graduação em Física do Instituto de
Física de São Carlos da Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Lino Misoguti

São Carlos

2021

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

Ficha catalográfica revisada pelo Serviço de Biblioteca e Informação Prof. Bernhard Gross,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Moysés, Renato Mafra

Determinação de espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corante a partir das medidas de rotação não linear da polarização elíptica / Renato Mafra Moysés; orientador Lino Misoguti -- São Carlos, 2021.
29 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Física) -- Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2021.

1. Óptica Não Linear. 2. Pulses Ultracurto. 3. Espectroscopia Óptica. I. Misoguti, Lino, orient. II. Título.

RESUMO

O conhecimento das propriedades ópticas não lineares dos materiais é relevante para o desenvolvimento e funcionamento de dispositivos fotônicos. Mais recentemente, o advento de lasers sintonizáveis operando com pulsos ultracurtos (dezenas de femtossegundos) possibilitou a caracterização espectral das propriedades ópticas não lineares de materiais. Neste contexto, o enfoque deste trabalho foi a determinação dos espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes a partir das medidas da rotação não linear da polarização elíptica (RNLPE). A medida de RNLPE permite melhor caracterização da refração não linear (n_2) de soluções em comparação à tradicional técnica de Varredura-Z, por ser realizada no regime de forte focalização, a qual permite medidas autorreferenciadas. Além disso, pela medida de RNLPE pode-se obter o espectro da absorção não linear, a partir da medida da transmitância do feixe na amostra. Foram, então, caracterizadas quatro soluções de corantes: Disperse Red 13 (DR13), Disperse Red 1 (DR1), Disperse Red 19 (DR19) e Disperse Orange 3 (DO3), todos dissolvidos em metanol na concentração de aproximadamente 10^{-2} mol/L. Estes azocorantes são interessantes por apresentarem boas respostas não lineares e já serem amplamente estudados sob o ponto de vista da absorção não linear de dois fótons (A2F) na literatura, mas nunca em termos de sua não linearidade refrativa. Os valores de n_2 , das soluções desses corantes foram referenciados com relação à sílica ($n_2=2,8\times10^{-20}$ m²/W) e variaram entre 0 até ~2 vezes dependendo do comprimento de onda. Ademais, por uma análise simples, descontando a influência do metanol, é possível encontrar o espectro puro para os corantes. Paralelamente, a partir das mesmas varreduras, foram obtidos os espectros de absorção não linear, nesse caso a absorção de dois fótons (A2F). Em valores da seção de choque de A2F, encontram-se picos da ordem de 80 a 200 GM, e com variações similares aos da literatura. Em conclusão, foram feitas as medidas de RNLPE em soluções azocorantes em metanol com resultados extremamente importantes pois foram obtidos os espectros das refrações não lineares pela primeira vez bem como das absorções não lineares compatíveis com as encontradas na literatura.

Palavras-chaves: Óptica não linear. Pulses ultracurtos. Espectroscopia óptica.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 CONCEITOS TEÓRICOS	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS	13
4 RESULTADOS	19
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	27
REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

O objetivo do projeto é a determinação dos espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes por meio de medidas da rotação não linear da polarização elíptica (RNLPE). Essa técnica de medidas¹⁻², em regime de forte focalização (amostra grossa), mostrou-se muito vantajosa para determinação da magnitude do índice de refração não linear (n_2), pois permite medidas autorreferenciadas em varredura única, sendo, portanto, ideal para a obtenção do espetro de n_2 do material de forma rápida e precisa. Diferentemente, a técnica de Varredura-Z (VZ) não é adequada para trabalhar com amostra grossa, portanto necessita de duas varreduras quando se utiliza uma amostra de referência. As medidas de RNLPE permitem a obtenção também, na mesma varredura, da transmitância do feixe ao passar pelo material de estudo, garantindo o cálculo do coeficiente de absorção não linear (β), de maneira similar à VZ.

As soluções de corantes estudadas foram quatro: Disperse Red 13 (DR13), Disperse Red 1 (DR1), Disperse Red 19 (DR19) e Disperse Orange 3 (DO3), todos dissolvidos em metanol na concentração de aproximadamente 10^{-2} mol/L, sendo suas estruturas químicas e a motivação do uso destas apresentados na seção de Materiais e Métodos deste projeto.

2 CONCEITOS TEÓRICOS

Para entender os fenômenos presentes nas medidas, precisa-se introduzir a área da física conhecida como óptica não linear. Ela trata de compreender a interação luz-matéria no caso em que é aplicado um campo eletromagnético muito intenso na matéria, na ordem de 10^6 a 10^{12} V/cm, causando uma resposta não linear em relação ao campo. Quando esse campo é aplicado no material, há a indução ou reorientação dos momentos dipolares de átomos ou moléculas, resultando em uma polarização do material. A resposta do material, a polarização (P), será não linear, ou seja, terá influência de fatores que dependem do campo elétrico ao quadrado, ao cubo e assim por diante. Essa ordem de intensidade é facilmente obtida por pulsos ultracurtos de lasers modernos sintonizáveis e a resposta do material, pelo eletromagnetismo, pode ser descrita a partir de uma expansão na forma de série de potências para o campo elétrico (E), considerando a permissividade elétrica do vácuo (ϵ_0), da seguinte forma:

$$P = \epsilon_0 \chi E = \epsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (1)$$

Cada ordem de χ , a susceptibilidade elétrica do material, é responsável por um conjunto de fenômenos ópticos diferentes. Em primeira ordem, $\chi^{(1)}$, tem-se os efeitos lineares já comumente tratados pela óptica linear, diferente da segunda ordem, $\chi^{(2)}$, na qual há o surgimento de fenômenos próprios do regime não linear, por exemplo, efeitos de: retificação óptica, amplificador paramétrico óptico (APO), soma e diferença de geração de frequências e geração de segundo harmônico.

Neste projeto, o enfoque está nos efeitos de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, mais especificamente dois deles: o Efeito Kerr Óptico e a Absorção de Dois Fótons. Esses descrevem, no regime de interesse, a refração e a absorção não lineares, respectivamente presentes em um material, causados pela grande intensidade do feixe luminoso. Para isso, deve-se entender como P e $\chi^{(3)}$ se comportam para uma certa frequência ω do feixe luminoso aplicado na matéria, então, escreve-se P e n a partir da definição de uma susceptibilidade elétrica efetiva do material ($\chi^{(eff)}$) como³:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(\omega) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (2)$$

$$\chi^{(eff)} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \Rightarrow P(w) = \varepsilon_0 \chi^{(eff)} E(\omega) \quad (3)$$

$$n^2 = 1 + \chi^{(eff)} \quad (4)$$

Pelo Efeito Kerr, entende-se que o índice de refração (n) de uma amostra irá depender da intensidade (I) do feixe aplicada nela, com contribuições do índice de refração linear (n_0) e não linear (n_2). Ou seja:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (5)$$

Na faixa de intensidade de interesse do regime de terceira ordem não linear, pode-se utilizar uma útil aproximação para n , considerando que a correção para o índice de refração, $n_2 I$, será muito menor que n_0 :

$$n^2 = [n_0 + n_2 I]^2 \approx n_0^2 + 2n_2 n_0 I \quad (6)$$

Sendo c a velocidade da luz no vácuo, escreve-se a intensidade de acordo com o eletromagnetismo, obedecendo a proporcionalidade com o campo elétrico ao quadrado:

$$I = 2n_0 \varepsilon_0 c |E(\omega)|^2 \quad (7)$$

Então, pela comparação das equações (4) e (6), recupera-se o valor conhecido para o índice de refração linear e determina-se o valor do não linear a partir da não linearidade de terceira ordem:

$$n_0^2 + 4n_2 n_0^2 \varepsilon_0 c |E(\omega)|^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2 \quad (8)$$

$$n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} , \quad n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \quad (9)$$

O valor de n_2 é dado em m^2/W no Sistema Internacional (SI) e será medido a partir do conhecimento de $\chi^{(3)}$.

Antes da descrição de $\chi^{(3)}$, trata-se da absorção não linear. Sua descrição no regime estudado será dada pelo processo de absorção de dois fôtons (A2F), que descreve a possibilidade de criação de estados excitados com uma dupla de fôtons, gastando assim

metade da energia em comparação à absorção linear. O coeficiente de absorção não linear (β) será dado em unidades de m/W no SI e obedecerá a seguinte equação:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (10)$$

Na qual α é o coeficiente de absorção e α_0 o de absorção linear. Partindo de tratamento análogo ao caso refrativo, relaciona-se a absorção de dois fôtons com a susceptibilidade elétrica não linear a partir de :

$$\beta = \frac{3\omega_0}{2n_0^2 \epsilon_0 c^2} \operatorname{Im}\{\chi^3\} \quad (11)$$

Explora-se agora, então, o equacionamento da susceptibilidade elétrica do material, χ . Ela terá comportamento de tensor de quarto grau, de maneira nada trivial a ser abordada nesse trabalho, podendo ser visualizada em Miguez.^{1,2} Felizmente, por questões de simetria e isotropia do meio, apenas três termos serão não nulos. A partir deles, são definidos os coeficientes de não linearidade A e B:

$$A = 6\chi_{1122}^{(3)}, \quad B = 6\chi_{1221}^{(3)} \quad (12)$$

$$\chi^{(3)} = \frac{A}{3} + \frac{B}{6} \quad (13)$$

A razão dos coeficientes A e B dependerá da natureza do processo físico envolvido na origem da não linearidade óptica. Alguns comumente presentes são: efeito orientacional molecular ($B/A = 6$), efeito eletrônico não ressonante ($B/A = 1$) e efeito de eletrostricção ($B/A = 0$). Esses diferentes efeitos possuem diferentes tempos de resposta na amostra, sendo o eletrônico não ressonante classificado como não linearidade instantânea, tempo de resposta da ordem de femtossegundos, e o orientacional e o de eletrostricção, não linearidades não instantâneas, com tempos de resposta da ordem de pico e nano segundos, respectivamente. Para o caso orientacional molecular, pode-se variar a duração do pulso para medir o coeficiente B.⁴

Como no experimento os pulsos serão de femtossegundos, considera-se apenas a presença de efeitos instantâneos (rápidos) não lineares, no caso, o eletrônico não ressonante. Assim, toma-se $B/A = 1$ e a partir da equação (9), tem-se, para meio isotrópico:

$$n_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0^2\varepsilon_0 c} = \frac{3B}{8n_0^2\varepsilon_0 c} \quad (14)$$

Para β , não há estudos que tratem com clareza da característica tensorial de $\chi^{(3)}$ relacionado à absorção não linear, então sua formulação será dada a partir da medida da transmitância na amostra, que será equacionada também nos Materiais e Métodos. Basta, então, propor um método de medidas que determine B de maneira eficiente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As medidas que nesse caso melhor determinarão o coeficiente B e a transmitância na amostra, serão as da rotação não linear da polarização elíptica. Ela é uma não linearidade do tipo Kerr, em que um feixe de luz elipticamente polarizado sofre uma rotação, em relação ao seus eixos, ao incidir sobre um meio não linear. Pela Figura 1, pode-se entender o princípio do fenômeno.

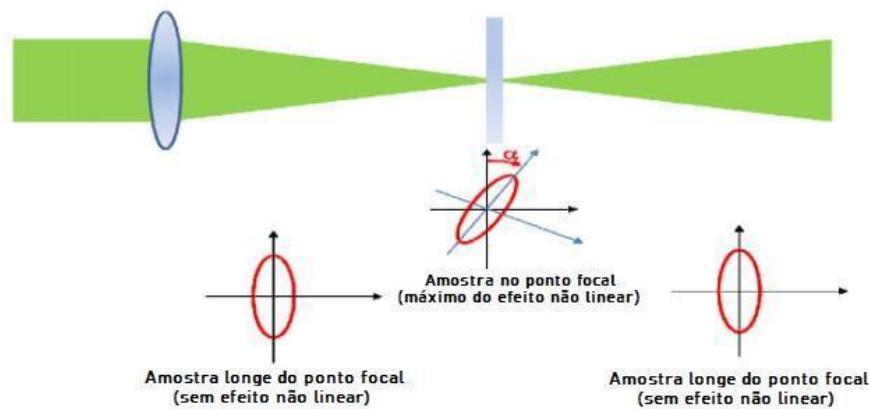


Figura 1 - Esquema da rotação da polarização elíptica causada pela não linearidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Longe da região focal, a amostra não sofrerá efeitos não lineares, enquanto que nela, haverá a RNLPE, conforme a intensidade do feixe varia de acordo com a posição. É necessário então, propor uma montagem experimental que se utilize da translação da amostra paralelamente ao feixe (eixo z) para que a intensidade na amostra não fique constante e apareçam as não linearidades em diferentes pontos.

O diferencial das medidas de RNLPE, em relação a Varredura-Z, estará na utilização de uma lâmina de quarto de onda, de um polarizador girante e de um amplificador sensível à fase (*lock-in*) de fase dupla. A lâmina de quarto de onda é necessária para produzir um feixe de polarização elíptica, pois somente nesta polarização a RNLPE ocorre. A rotação do feixe pode ser medida no *lock-in* de fase dupla como uma mudança de fase num sinal modulado por um polarizador girante. Enquanto que, para a polarização linear, a modulação da intensidade

do feixe com a rotação do analisador é 100% devido a lei de Malus¹, para a polarização elíptica o contraste é parcial. A Figura 2 descreve os sinais formados pelo polarizador girante, a serem observados em osciloscópio.

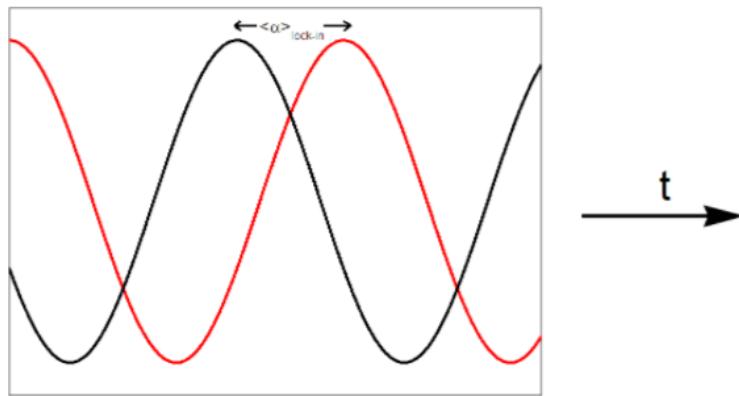


Figura 2 - Sinal observado pelo osciloscópio, descrito pela Lei de Malus.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A diferença de fase entre esses sinais, cossenóides ao quadrado (Lei de Malus), conforme a amostra translada, será medida pelo *lock-in* e identificada como $\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in}$. Ele mede a diferença de fase entre o sinal sem e com o efeito não linear induzido pelo meio, através dos sinais de saída em “fase” X e em “quadratura” Y (fase dupla). Assim, pode-se determinar a magnitude da amplitude do sinal (*Mag*) e a fase (θ) entre o sinal de entrada e referência:

$$Mag = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (15)$$

$$\theta = arctg(Y/X) \quad (16)$$

Ou seja, para a mesma medida em um certo comprimento de onda (λ), tem-se a obtenção de dois parâmetros importantíssimos, que descreverão a refração e a absorção não lineares a partir da magnitude (transmitância) e diferença de fase, respectivamente. A descrição detalhada do desenvolvimento das equações por trás desse processo¹ não será abordada neste projeto, atenta-se apenas às equações principais. O ângulo θ será descrito por:

$$\theta = \frac{1}{2} \Delta n \frac{\omega}{c} z = \frac{B}{4n_0} (|E_-|^2 - |E_+|^2) \frac{\omega}{c} z \quad (17)$$

No qual relaciona-se às componentes de amplitude do campo elétrico à esquerda e à direita da polarização, $|E\pm|$, com o grau de excentricidade ψ da polarização elíptica e com a equação (7) para intensidade. Toma-se o valor de z igual à espessura da amostra (L) atingida pelo feixe e chega-se na equação:

$$\theta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\Psi}{1+\Psi^2} \right) \left[\frac{B}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \right] LI \quad (18)$$

A excentricidade ψ será determinada a partir de uma lâmina de onda de quarto de onda ($\lambda/4$), na qual o ângulo entre o plano de polarização do feixe e o eixo da lâmina será determinado por φ , obedecendo a relação $\psi = \operatorname{tg}(\varphi)$. A montagem experimental, então, será esquematizada da seguinte maneira:

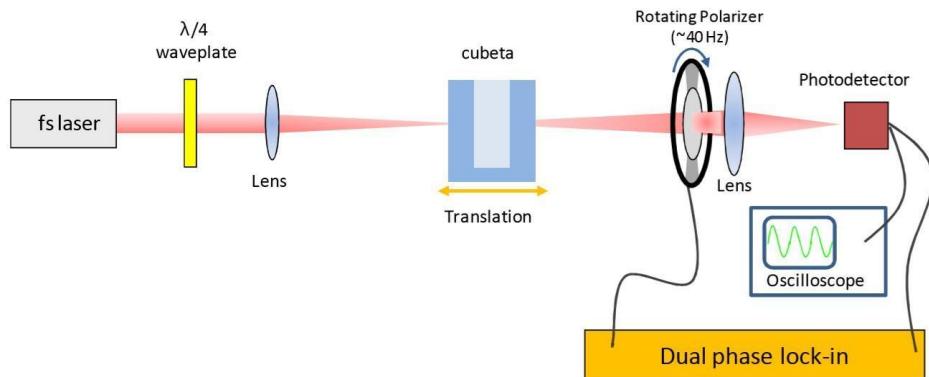


Figura 3 - Esquema da montagem experimental para as medidas de RNLPE.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A montagem é semelhante à da tradicional técnica de varredura-Z absorptiva (fenda aberta). A medida é feita com pulsos ultracurtos da ordem de ~ 60 fs, gerados por um sistema laser amplificado comercial de Ti:safira, bombeado pelo laser Dragon KM Labs, com taxa de repetição de pulsos de 1 kHz. O laser é acoplado a um APO Topas Prime, capaz de produzir pulsos com sintonização entre 450 nm e 2600 nm, no qual ajusta-se λ desejado para cada medida. A intensidade dos feixes ao atingir a amostra, dentro da cubeta, era da ordem de 10^{11} W/cm^2 .

Para medidas em forte focalização, foram utilizadas duas lentes objetivas com foco $f=3cm$, enquanto a amostra era transladada, dentro da cubeta, em relação ao eixo-z ($z=0$, foco). Essas lentes de distância focal curta geram um regime no qual a espessura da amostra será muito maior que o comprimento de Rayleigh (z_0), dado pela equação abaixo (sendo w_0 o

comprimento de cintura do feixe gaussiano), assim a região focal será caracterizada pelo comprimento confocal ($2z_0 \sim 120 \mu m$) e por w_0 . Esse comprimento representa, quando multiplicado por n_0 , a espessura efetiva da amostra (L_{eff}).

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} , \quad L_{eff} = z_0 n_0 \quad (19)$$

Esse regime de forte focalização permite explorar medidas auto referenciadas em uma única varredura, pois é possível medir o sinal de uma amostra desconhecida e de uma referência. Utiliza-se, então, a própria cubeta ($L = 2 mm$) citada acima como referência, que é de sílica. Cada medida, então, é feita a partir das varreduras únicas e o valor da solução será sempre em relação ao valor da sílica. A sílica é escolhida por ser amplamente utilizada na literatura, com valor de n_2 aproximadamente constante em relação a λ e com módulo de aproximadamente $2,8 \times 10^{-20} m^2/W$.⁵

A rotação média medida pelo *lock-in* ($\alpha_{lock-in}$), em função do deslocamento da amostra no eixo z , será igual a θ , considerando que haverá um fator de 1/2 devido ao tratamento do feixe como espacialmente gaussiano e um fator de 2 devido à medida do *lock-in* (Lei de Malus), que se cancelam. Toma-se o valor médio de $\alpha_{lock-in}$ devido a utilização de laser pulsado com alta taxa de repetição ($1 kHz$), acrescentando assim fator de $1/\sqrt{2}$ (média temporal) à expressão e chegando, a partir da equação (18), na seguinte relação para o regime de forte focalização:

$$\langle \alpha(z) \rangle_{lock-in} = \frac{\omega \operatorname{sen}(2\varphi) B z_0 I}{8 c^2 \epsilon_0 n_0 \sqrt{2}} [\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{z_B}{z_0}\right) - \operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{z_A}{z_0}\right)] \quad (20)$$

Nas medidas, o ângulo φ da lâmina de quarto onda é mantido em $22,5^\circ$, garantindo uma polarização elíptica com a melhor relação de sinal e ruído. Os parâmetros z_A e z_B são dados por $z_A = z - L/(2n_0)$ e $z_B = z + L/(2n_0)$, representando deslocamentos efetivos da amostra em relação à espessura efetiva.

A diferença entre as funções arcotangente presentes na equação (20) aumenta em módulo de maneira diretamente proporcional à espessura da amostra (L), até atingir a saturação em que $L >> L_{eff}$. Assim, há a formação de um sinal característico de platô nas regiões de focalização do feixe nas paredes da cubeta de sílica e na amostra. Ou seja, nessas

posições toda a região confocal contribui com o sinal de RNLPE, havendo a formação de um platô referente à interação do feixe laser com a amostra grossa. A largura desse platô está relacionada com a espessura da amostra e sua magnitude está relacionada ao n_2 dela.

A determinação de n_2 será dada diretamente pela razão entre $\langle\alpha_{lock-in}\rangle$ para a solução de corante e $\langle\alpha_{lock-in}\rangle$ para a sílica, nas regiões de platô. Pela equação (20) percebe-se que todos os parâmetros se anulam nessa razão, com exceção de n_0 e B , sendo B diretamente relacionado à n_2 , Eq.(14), com outros fatores que também se anulam. Além disso, a razão entre n_0 da solução e da sílica pode ser desprezada por ser muito próxima de 1 e consequentemente não acrescentar precisão no valor de n_2 . Logo, o valor de n_2 , para cada comprimento de onda, é calculado diretamente pela razão entre a magnitude do platô da solução de corante e a do platô da sílica.

Já para o entendimento das medidas de transmitância, dadas pela magnitude da amplitude do sinal no *lock-in*, equaciona-se a seguinte relação para a transmitância T em relação ao deslocamento da amostra no eixo z :

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^{-m}}{(m+1)^{3/2}} , \quad q_0(z,t) = \frac{\beta I_0 L}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (21)$$

O detalhamento destas equações é feito em SHEIK-BAHAE⁶, sendo equações tradicionais para entendimento das medidas de Varredura-Z. De maneira simplificada, o tratamento é dado a partir de feixes gaussianos e, para uma boa aproximação, tomar os valores $m=0$ e $m=1$ é suficiente. Assim, como a não linearidade ocorre na posição focal ($z = 0$), o interesse é a diferença de transmitância (ΔT) entre a posição longe do foco e em $z=0$:

$$\Delta T = 1 - (1 - \frac{\beta I_0 L}{2^{3/2}(1+z^2/z_0^2)}) \Rightarrow \Delta T(z=0) = \frac{\beta I_0 L}{2^{3/2}} \quad (22)$$

Com essa relação, sabendo a intensidade do feixe na posição focal, a partir da medida de RNLPE (Equação 20), determina-se diretamente o coeficiente de absorção não linear a partir da medida de transmitância, para cada comprimento de onda:

$$\beta = \frac{2^{3/2} \Delta T(z=0)}{I L_{eff}} \quad (23)$$

Além disso, pode-se definir a seção de choque de A2F (δ). Esse valor será dado a partir da energia dos fótons ($h\nu$), sabendo que $c = \lambda\nu$, e o número de moléculas por unidade de volume N , sendo da ordem de 10^{17} moléculas/cm³ para as soluções de corantes. A unidade de δ é geralmente a Goeppert-Mayer (GM), sendo $1\text{ GM} = 1 \times 10^{-50}\text{ cm}^4\text{ s fótons}^{-1}\text{ moléculas}^{-1}$, dado pela equação:

$$\delta = \frac{\beta h\nu}{N} \quad (24)$$

As medidas demonstram vantagem em relação à tradicional técnica de VZ por não possuírem alta dependência na qualidade óptica do feixe e da amostra (fina, fraca focalização) utilizada, não estando suscetível ao efeito lente térmica.¹

Os quatro corantes DR13, DR1, DR19 e DO3 têm suas estruturas químicas dadas pela Figura 4. A escolha desses para esse trabalho deu-se pelo fato de, além de serem corantes têxteis de baixa toxicidade, apresentam boa resposta não linear, em relação a refração e absorção, quando dissolvidos em metanol em concentração próxima de 10^{-2} mol/L. Por isso, são amplamente estudados pela literatura em termos de sua absorção não linear, principalmente a A2F, porém não havia registro da determinação de seus espectros de n_2 , tornando inédita a contribuição dessa pesquisa.

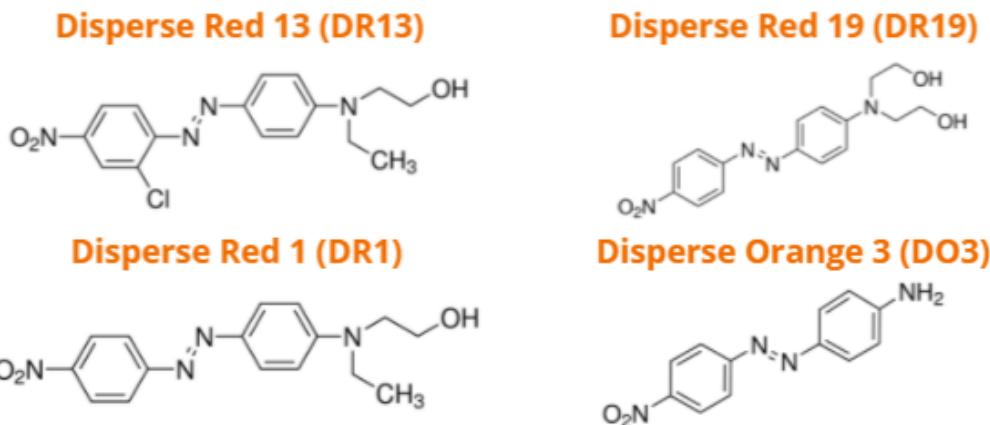


Figura 4 - Estruturas químicas dos quatro corantes estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4 RESULTADOS

Primeiramente, foram feitas medidas de RNLPE (em forte focalização) sistemáticas dos quatro corantes (DR13, DR1, DR19 e DO3) em metanol, 10^{-2} mol/L. O comprimento de onda foi ajustado no APO Topas Prime sendo cada medida feita de 10 em 10 nanômetros, começando aproximadamente por 650 nm e indo até por volta de 1300 nm. Para alguns dos diferentes comprimentos de onda, encontram-se os seguintes valores para a fase medida pelo *lock-in* $\langle\alpha(z)\rangle$ em função do deslocamento da amostra (cubeta de sílica mais solução de corante):

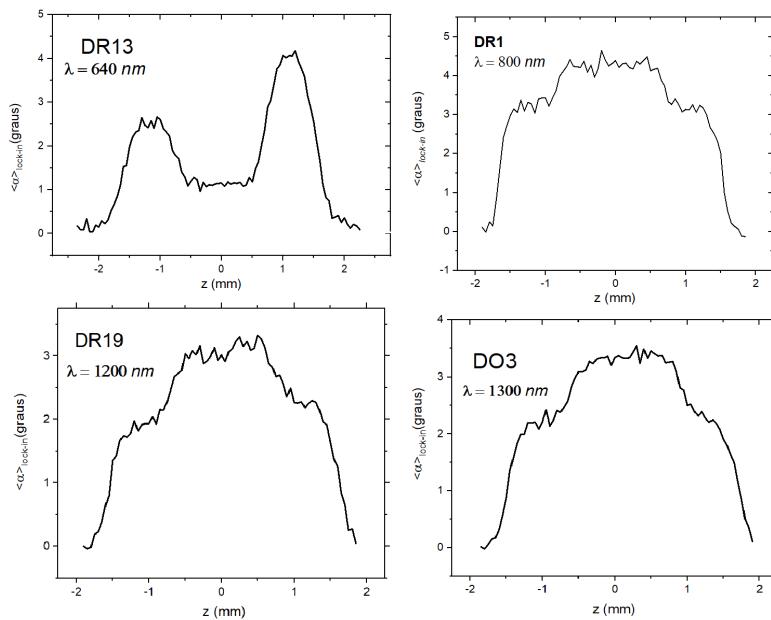


Figura 5 - Algumas medidas de RNLPE para as quatro soluções de corantes em diferentes comprimentos de onda.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os gráficos ilustram as seguintes regiões, medidas em relação ao eixo-z negativo: passagem do feixe pelo ar, interação do feixe com a primeira parede da cubeta de sílica, interação com a solução, interação com a segunda parede de sílica e passagem de volta ao ar. O comportamento dessas curvas é descrito pela equação (20), no entanto, não foram feitos *fittings* do sinal de RNLPE para cada uma das medidas devido maior complexidade (da própria equação e do grande número de medidas) e ao pouco aumento na precisão que seria acrescentada.

Como comentado anteriormente, o valor de n_2 para cada medida é calculado diretamente a partir da razão do platô do sinal de RNLPE da solução pelo platô da sílica. As incertezas das medidas foram dadas pelo ruído das medidas.

Para as quatro amostras em comprimentos de onda próximos a porção de luz visível, observaram-se valores menores que 1 para essa razão, ou seja, o valor de RNLPE da sílica era maior que o da solução de corante. Conforme o comprimento de onda aumentava, percebeu-se que a razão chegava também a valores aproximadamente iguais a 1 ou até valores maiores que 1. Com essa constatação, já tornava-se importante a caracterização do material a partir de um amplo espectro de medidas, considerando que diferentes regiões de comprimento de onda mostravam comportamento não linear diferente.

É importante também ressaltar que, em comprimentos de onda nos quais há absorção linear na amostra, nota-se que os sinais de RNLPE das duas paredes da sílica possuem valores diferentes. Para as amostras caracterizadas a absorção linear ocorria em λ próximo ao visível, como visto por exemplo na medida para DR13 em $\lambda = 640 \text{ nm}$ (Figura 5), em que o valor da primeira parede é maior que o da segunda devido à quantidade de luz absorvida pela amostra. Logo, toma-se como valor de referência para a sílica a segunda parede na qual o sinal de RNLPE não sofreu influência da absorção linear da solução.

Logo, para cada comprimento de onda, calculando a razão entre os platôs, foi possível a obtenção dos seguintes espectros de refração não linear, em relação a sílica, para as quatro soluções:

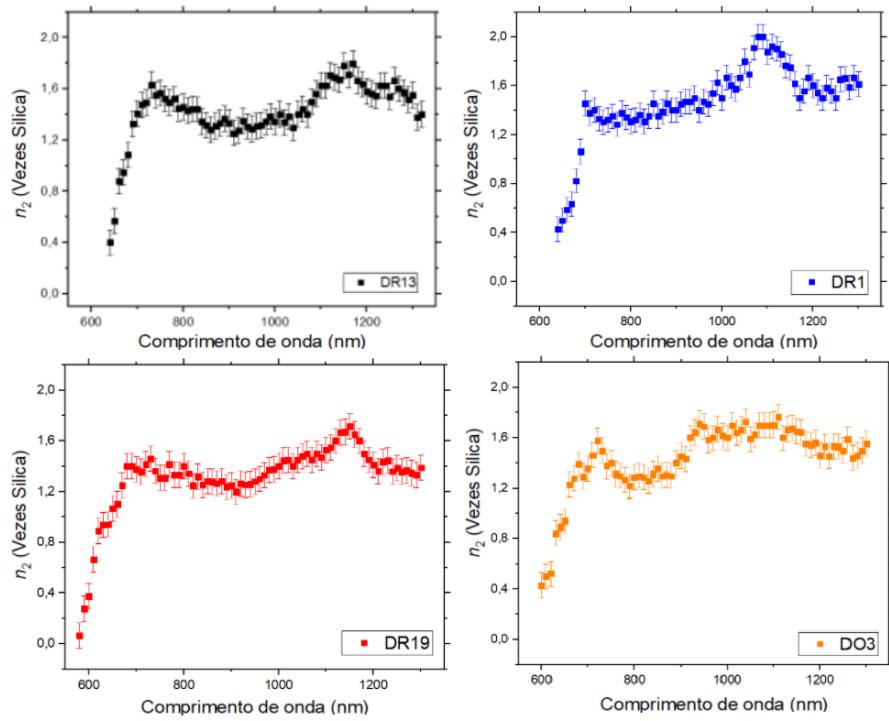


Figura 6 - Espectros de n_2 determinados para as quatro soluções de corantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

As quatro soluções de corantes foram caracterizadas entre a região de aproximadamente 650 até 1300 nanômetros, mostrando valores entre aproximadamente de 0 a ~ 2 vezes a sílica, Figura 6. As incertezas das medidas foram determinadas a partir do sinal-ruído presente, sendo maior que o erro associado à razão na determinação de n_2 . Esses espectros são inéditos e garantem ampla e precisa caracterização básica de uma grandeza óptica não linear tão importante.

Ademais, pode-se utilizar de uma análise simples para extrair o espetro de n_2 “puro” dos corantes, sem a participação do metanol. Considerando, para primeira análise, que não há interação significativa entre soluto e solvente, pode-se escrever a equação:

$$n_2^{\text{Corante}} = n_2^{\text{Solução}} - n_2^{\text{Metanol}} \quad (25)$$

Tomando o valor para o índice de refração não linear do metanol⁷ como sendo constante e igual a 1,4, chega-se aos espectros brutos para os corantes:

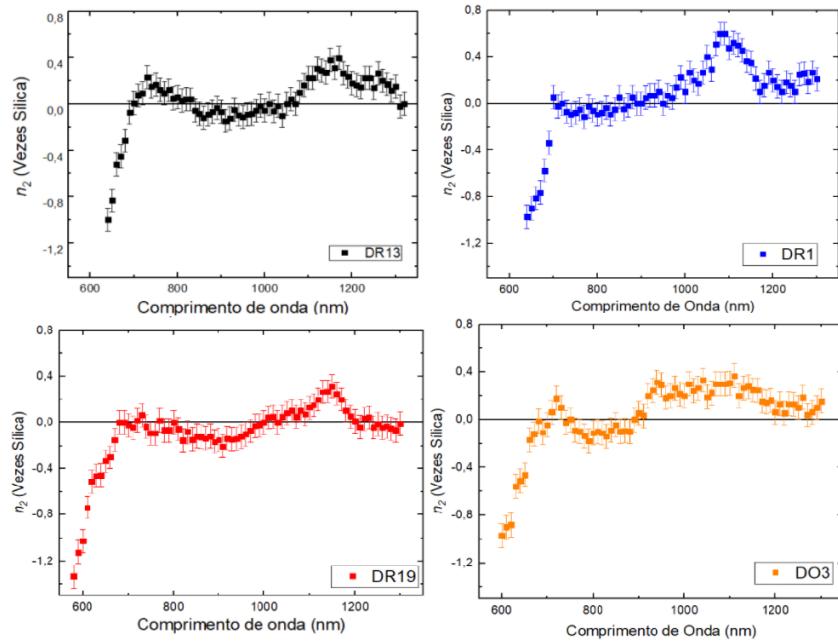


Figura 7 - Espectros brutos de n_2 para os quatro corantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelos gráficos acima, obtém-se o potencial de aplicação de cada corante. Isto é, sabendo o comprimento de onda operante em uma amostra, a adição de um (ou mais) destes corantes poderá diminuir, manter aproximadamente igual ou aumentar o índice de refração não linear do sistema. Observa-se que os valores para os quatro corantes variam entre aproximadamente -1,4 até $\sim 0,6$ vezes o valor de n_2 da sílica, mostrando considerável variação.

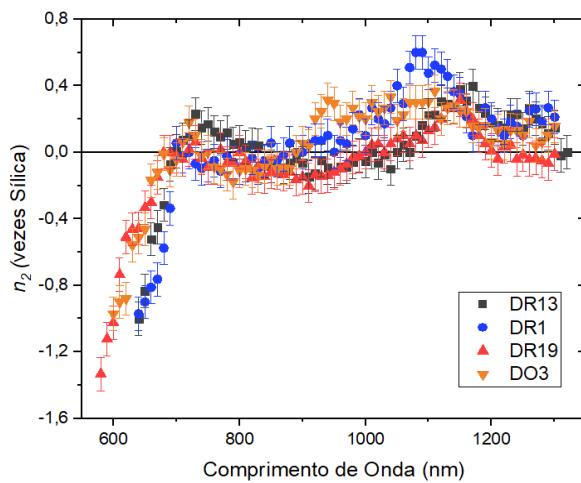


Figura 8 - Comparaçao entre os quatro espectros brutos de n_2 dos corantes

Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando os quatro espectros, Figura 8, percebe-se que há grande similaridade entre seus comportamentos, evidenciando a similar estrutura química dos corantes, considerando que são todos de família de azobenzenos com apenas alguns elementos diferentes.

Finalizado o tratamento dos espectros de refração não linear, aproveitou-se das mesmas medidas já feitas (em varredura única cada) para se obter os espectros de absorção não linear. Para isso, observou-se o valor da magnitude do sinal dado pelo *lock-in* duas fases, ou seja, das medidas da transmitância do feixe ao passar pela amostra. A transmitância normalizada, em função do deslocamento da amostra em z , para alguns comprimentos de onda, pode ser observada a seguir:

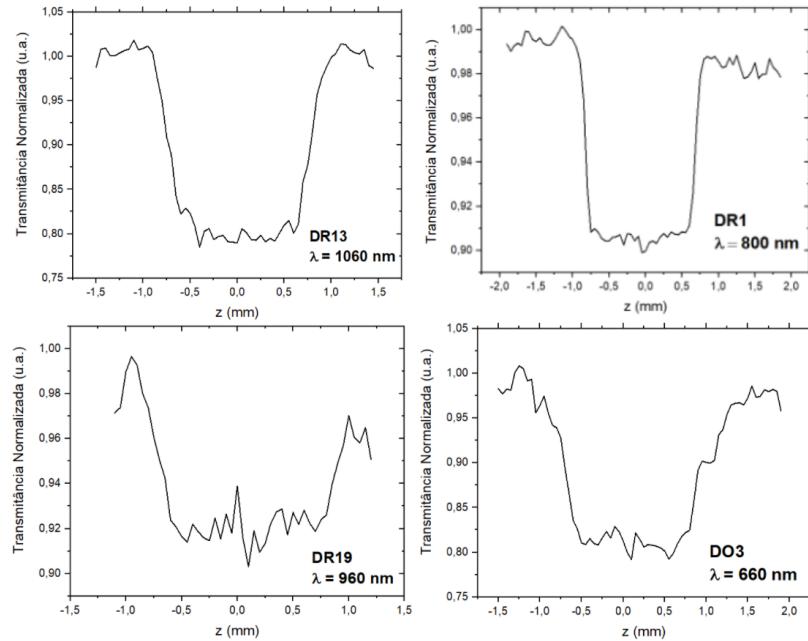


Figura 9 - Algumas medidas de transmitância normalizada para as quatro soluções de corantes em diferentes λ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tomando a diferença da transmitância entre o ponto focal $z = 0$ e um ponto distante do foco, no qual a transmissão tem valor 1 (nada é absorvido), pode-se obter o valor do coeficiente de absorção não linear para cada comprimentos de onda. Para isso, calcula-se também a intensidade do feixe a partir da equação (20), utilizando a sílica como referência.

Nessas curvas também não é feito *fitting*, que seria dado pela equação (21), devido também ao pouco ganho na precisão.

Após determinação do valor de ΔT para todos comprimentos de onda, pode-se calcular o valor de β a partir da equação (23):

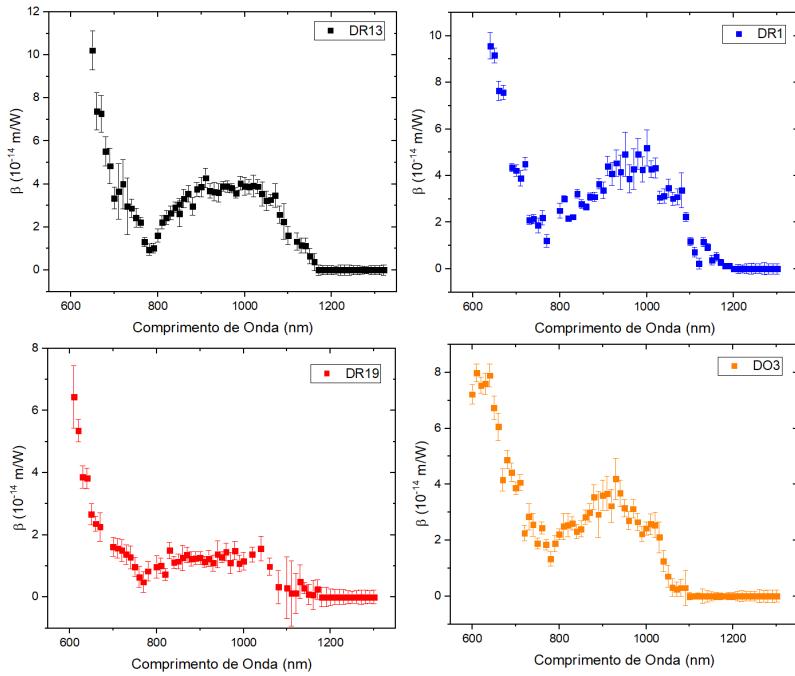


Figura 10 - Espectros de β para as quatro soluções de corantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como se tratam das mesmas medidas, o espectro também mostra uma varredura entre aproximadamente 650 e 1300 nm, com intervalo de 10 nm entre os pontos. Observa-se larga banda de absorção não linear, entre aproximadamente 800 e 1100 nm, caracterizando com definição a região de comprimento de onda onde ocorre A2F. Após a banda de A2F, no infravermelho já mais distante, revela-se uma absorção não linear nula, um regime em que as não linearidades de terceira ordem não conseguem descrever uma absorção multifotônica maior, de por exemplo 3 fótons.

Pode-se também calcular a seção de choque de dois fótons, um importante parâmetro para caracterização da absorção, amplamente estudado em diferentes literaturas. Os valores encontrados, pela equação (24), são:

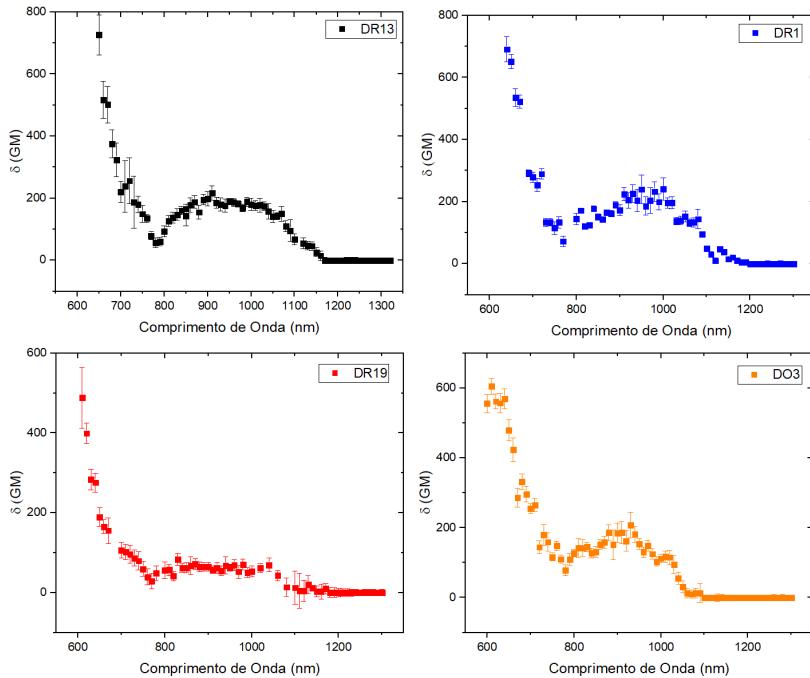


Figura 11 - Espectros de δ , em valores de GM, para as quatro soluções de corantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Encontram-se picos de aproximadamente 200 GM para as soluções, com exceção do DR19, que possui curva mais achatada e pode precisar de novas medidas para garantia da veracidade deste comportamento. Esses valores podem ser comparados com o artigo da referência⁸, no qual são feitas medidas de Varredura-Z para essas soluções e encontram-se valores entre 50 e 180 GM, aumentando a confiança aos valores aqui encontrados.

Apesar dessas medidas já não serem inéditas, elas revelam importantíssima comprovação da possibilidade da obtenção simultânea de espectros de absorção e refração não linear nas medidas de RNLPE. A caracterização dessas duas grandezas não lineares aumenta em muito o conhecimento sobre uma possível substância e a possibilidade da aplicação desta em um experimento para possível inovação tecnológica. Para maior entendimento das não linearidades precisa-se também conhecer as linearidades, como por exemplo entender a absorção de um único fóton (linear) para prever o acontecimento de uma possível absorção de dois fótons (não linear). Mediú-se então, a partir de um espetrômetro, a absorção linear das amostras:

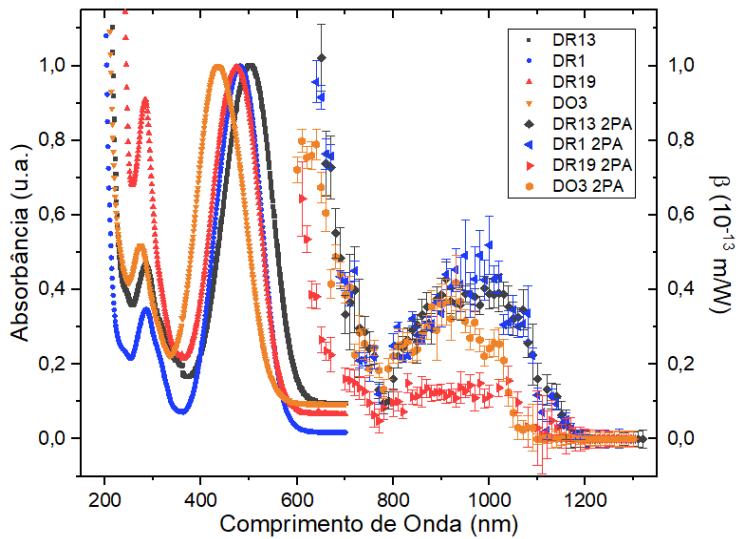


Figura 12 - Comparação dos espectros de absorção linear e não linear para as quatro soluções de corantes.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Pela Figura 12 pode-se ver similaridade entre os espectros de absorção não linear das soluções e a diferença entre a absorção linear e não linear delas. A absorção linear revela dois picos principais, um próximo dos 300 nm e outro próximo aos 450 a 500 nm, relacionados às soluções, com a amplitude deles normalizada, devido a variações na concentração das soluções, não sendo o interesse nessa análise. A absorção linear ainda presente próxima dos 600 nm confere a hipótese de que os valores de RNLPE das paredes da sílica nesses comprimentos de onda estavam sofrendo absorção linear.

Os espectros de n_2 e β determinados conferem uma ampla caracterização básica dessas soluções de corantes. Os de n_2 encontrados são inéditos, acrescentando à literatura a determinação de n_2 em relação a sílica a partir da RNLPE para esses corantes, já os de β , reforçam valores já encontrados pela técnica de Varredura-Z e trazem maior validação para os resultados de RNLPE. Estes dados obtidos podem ser usados para futuros estudos teóricos de análise de uma possível correlação entre os espectros de n_2 e β , já explorada em certos aspectos pelas relações de Kramers Kronig.⁴⁻⁹ Esta pesquisa também dá margem para futuros estudos com outras soluções de corantes, sejam diferentes correntes ou solventes. Vale ressaltar que parte dos resultados já havia sido apresentada pelo autor e orientador deste projeto em congressos da Sociedade Brasileira de Física em 2019 e 2020.¹⁰⁻¹¹

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em suma, foi observado que as medidas da rotação não linear da polarização elíptica, em regime de forte focalização, são extremamente eficientes na determinação de espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes. Obteve-se espectro entre 650 e 1300 nanômetros de quatro diferentes azocorantes: Disperse Red 13 (DR13), Disperse Red 1 (DR1), Disperse Red 19 (DR19) e Disperse Orange 3 (DO3) em metanol. Os espectros de refração não linear (n_2) são inéditos para estes corantes e o de absorção de dois fótons (A2F) foram compatíveis aos já publicados na literatura.

REFERÊNCIAS

- 1 MIGUEZ, M. L. *Rotação não linear da polarização elíptica: novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas*. 2017. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- 2 MIGUEZ, M. L. *et al.* Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples. *Applied Physics B: laser and optics*, v. 120, p. 653-658, 2015. DOI: 10.1007/s00340-015-6178-x.
- 3 BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. New York: Academic Press, 1992.
- 4 MIGUEZ, M. L. *et al.* Measurement of third-order nonlinearities in selected solvents as a function of the pulsedwidth. *Optics Express*, v. 25, p. 313-319, 2017. DOI: 10.1364/OE.25.003553.
- 5 MILAM, D. Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica. *Applied Optics*, v. 37, n. 3, p. 546, 1998.
- 6 SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760, 1990.
- 7 MELHADO, M. S. *et al.* Absolute nonlinear refractive index spectra determination of organic molecules in solutions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 123, n. 4, p. 951-957, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b10984.
- 8 DE BONI, L. *et al.* Degenerate two-photon absorption spectra in azoaromatic compounds. *ChemPhysChem*, v. 6, n. 6, p. 1121-1125, 2005. DOI: 10.1002/cphc.200400391.
- 9 SHEIK-BAHAE, M. Nonlinear optics basics: kramers-krönig relations in nonlinear optics. In: GUENTHER, R. D. (ed.). *Encyclopedia of modern optics*. New York: Elsevier, 2005. p. 234-239.
- 10 MOYES, R. M. *et al.* *GaAs nonlinear refraction measurements as a function of crystal orientation and laser polarization*. 2019. Disponível em: <https://sec.sbfisica.org.br/eventos/eosbf/2019/sys/resumos/R0391-2.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2021.
- 11 MOYSÉS, R. M. *et al.* Nonlinear refractive index spectra of azoaromatic compound solutions measured by nonlinear ellipse rotation effect. 2020. Disponível em: <http://sec.sbfisica.org.br/eventos/eosbf/2020/sys/resumos/R0319-1.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2021.