



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

Gleison de Souza Bezerra

Caracterização da resposta óptica não linear em meios refletivos e espalhadores

Cabo de Santo Agostinho - PE

2024

Gleison de Souza Bezerra

Caracterização da resposta óptica não linear em meios refletivos e espalhadores

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

Área de Concentração: Optoeletrônica

Linha de pesquisa: Óptica não linear

Orientador: Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas

Coorientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Cabo de Santo Agostinho - PE

2024

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

---

- B574c Bezerra, Gleison de Souza  
Caracterização da resposta óptica não linear em meios refletivos e espalhadores / Gleison de Souza Bezerra. - 2024.  
102 f.
- Orientador: Albert Stevens Reyna Ocas.  
Coorientador: Cid Bartolomeu de Araujo.  
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2024.
1. Espectroscopia óptica NL;. 2. Meios opacos e espalhadores. 3. RZ-scan. 4. RIC-scan. I. Ocas, Albert Stevens Reyna, orient. II. Araujo, Cid Bartolomeu de, coorient. III. Título

Gleison de Souza Bezerra

Caracterização da resposta óptica não linear em meios refletivos e espalhadores

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

Aprovada em: 28/02/2024

Banca examinadora

---

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas – UFRPE  
Orientador

---

Prof. Dr. Marcio Heraclito Gonçalves de Miranda – UFPE  
Examinador externo

---

Prof. Dr. Rafael Alves de Oliveira – UFRPE  
Examinador interno

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois Dele provém toda a minha força e felicidade diária. Sou grato pela Sua infinita misericórdia e pela oportunidade de viver esta experiência. Sua presença constante em meu coração é motivo de profunda alegria e agradecimento.

Ao meu avô, Jaime Bezerra, expresso minha gratidão por ter me ensinado as lições essenciais para enfrentar a vida na sociedade. Além disso, agradeço por ser uma figura paterna exemplar em minha vida.

A minha mãe, Sonia, agradeço por estar sempre disponível para compartilhar esses momentos difíceis ao meu lado. E ao meu irmão Ozair, expresso minha gratidão pelas conversas paralelas que sempre arrancam sorrisos e risadas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas, expresso minha gratidão pela sua dedicação incansável, paciência constante e clareza ao explicar os conceitos fundamentais de óptica não linear. Sua atenção, confiança, motivação e orientação foram cruciais para a conclusão desta dissertação, e será uma imensa satisfação continuar colaborando com você. Agradeço por ser um professor exemplar, a quem vejo como um modelo para meu futuro próximo.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo, expresso minha gratidão por permitir a realização da minha pesquisa em seu laboratório. Agradeço, igualmente, pelos valiosos ensinamentos, atenção, confiança e motivação nos dias desafiadores, demonstrando que os resultados virão com perseverança.

A todos os professores do PPENGFIS, cujas contribuições foram fundamentais para o meu aprendizado.

A todos os amigos e colegas que fizeram parte significativa da minha jornada durante o período de mestrado, tanto na UACSA - UFRPE quanto no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Suas contribuições e amizade tornaram essa fase ainda mais enriquecedora e memorável.

Aos funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco por suas valiosas contribuições ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Por fim, agradeço à FACEPE pelo apoio financeiro.

Eu me deitei e dormi; acordei, porque o Senhor me sustentou.  
(Salmos 3:5)

## RESUMO

A evolução de novas tecnologias de fabricação de lasers pulsados de alta potência tem incrementado o interesse no estudo das propriedades ópticas não lineares (NLs) de diversos materiais, que são dependentes da intensidade de excitação. Com base nisso, diversas técnicas de espectroscopia óptica têm sido desenvolvidas para a medição dos índices de refração NL e absorção NL. Entre essas, a técnica de varredura Z (*Z-scan*) é amplamente utilizada devido à sua simplicidade e alta sensibilidade para caracterizar materiais que apresentam alta transparência, sofrendo limitações no estudo de materiais opacos ou espalhadores. Nesta dissertação, empregou-se a variante da técnica de Z-scan por reflexão (*RZ-scan*) para caracterizar o comportamento NL de vidros dopados com semicondutores que exibem baixas porcentagens de transmitância (de até 10%). Não linearidades de terceira ordem foram medidas usando um laser de Nd:YAG (1064 nm, 5 Hz) emitindo pulsos de 100 ps, com intensidades pico da ordem de unidades de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Entretanto, para intensidades maiores, as curvas de *RZ-scan* mostram um comportamento que difere do esperado para os efeitos de autodesfocalização e absorção de dois fótons, induzidos pelos índices de refração e absorção de terceira ordem, respectivamente. Neste caso, nossos estudos reportam pela primeira vez na literatura, a influência da saturação dos fenômenos de absorção NL e refração NL nos resultados de *RZ-scan*. Cálculos numéricos baseados nas equações de Fresnel no regime NL foram desenvolvidos para dar suporte aos resultados experimentais. Apesar que a técnica de *RZ-scan* é adequada para descrever a resposta óptica NL de materiais opacos, quando aplicada a materiais que exibem altos níveis de rugosidade, que causam o espalhamento de luz, a técnica sofre com baixa razão sinal-ruído, comprometendo sua precisão e sensibilidade. Para contornar essa limitação, foi desenvolvida a técnica *RIC-scan* (do inglês - Reflection intensity correlation scan) para caracterizar materiais que apresentam simultaneamente opacidade e espalhamento de luz, constituindo desde superfícies rugosas até materiais em pó. *RIC-scan* é baseada na análise da função da correlação de intensidade dos padrões de *speckles* gerados por iluminar as superfícies rugosas com os pulsos emitidos pelo laser de Nd:YAG. Para prova de princípios, realizou-se a caracterização óptica NL de um disco de Silício, que apresenta uma face polida e outra rugosa, além de ser triturado para se transformar em pó, com *RZ-scan* e *RIC-scan*. Os resultados demonstram que *RIC-scan* mostra grande robustez para caracterizar meios NLs opacos e espalhadores, superando as limitações observadas na técnica de *RZ-scan*. Até onde temos conhecimento, *RIC-scan* corresponde à primeira técnica capaz de caracterizar a resposta óptica NL de materiais em pó.

**Palavras-chaves:** espectroscopia óptica NL; meios opacos e espalhadores; RZ-scan; RIC-scan.

## ABSTRACT

The evolution of new high-power pulsed laser manufacturing technologies has increased interest in studying the nonlinear optical (NLO) properties of various materials, which depend on the excitation intensity. Based on this, several optical spectroscopy techniques have been developed for measuring nonlinear refractive indices and nonlinear absorption. Among these, the Z-scan technique is widely used due to its simplicity and high sensitivity for characterizing materials with high transparency, but it faces limitations in studying opaque or scattering materials. In this dissertation, the variant of the Z-scan technique by reflection (RZ-scan) was employed to characterize the NLO behavior of semiconductor-doped glasses exhibiting low transmittance percentages (up to 10%). Third-order nonlinearities were measured using a Nd:YAG laser (1064 nm, 5 Hz) emitting 100 ps pulses, with peak intensities of the order of  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . However, at higher intensities, the RZ-scan curves show behavior different from that expected for self-defocusing and two-photon absorption effects induced by third-order refractive and absorption indices, respectively. In this case, our studies report for the first time in the literature the influence of saturation of NLO absorption and NLO refraction phenomena on RZ-scan results. Numerical calculations based on Fresnel equations in the NLO regime were developed to support experimental results. Although the RZ-scan technique is suitable for characterizing the NLO optical response of opaque materials, it suffers from low signal-to-noise ratio when applied to materials with high roughness causing light scattering, compromising its accuracy and sensitivity. To overcome this limitation, the Reflection Intensity Correlation scan (RIC-scan) technique was developed to characterize materials that simultaneously exhibit opacity and light scattering, ranging from rough surfaces to powdered materials. RIC-scan is based on the analysis of intensity correlation function of speckle patterns generated by illuminating rough surfaces with pulses emitted by the Nd:YAG laser. For proof of principles, the NLO optical characterization of a Silicon disk, featuring both polished and rough phases and crushed into powder, was carried out using RZ-scan and RIC-scan. The results demonstrate that RIC-scan exhibits robustness in characterizing opaque and scattering NLO media, overcoming limitations observed in the RZ-scan technique. To the best of our knowledge, RIC-scan represents the first technique capable of characterizing the NLO optical response of powdered materials.

**Keywords:** NL optical spectroscopy; opaque and scattering media; RZ-scan; RIC-scan.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fenômenos ópticos NLs relacionados à suscetibilidade óptica de terceira ordem: (a) THG e (b) efeito Kerr. . . . .	33
Figura 2 – Deformação da frente de onda de um feixe gaussiano devido aos efeitos de a) autofocalização e b) autodesfocalização. . . . .	35
Figura 3 – Diagrama esquemático da absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis reais de energia, incluindo os estados fundamental e excitado, enquanto a linha pontilhada indica o nível virtual, que corresponde ao estado intermediário. . . . .	38
Figura 4 – a) Curva de z-scan para uma amostra que exhibe $n_2 > 0$ . b) E para uma amostra que exhibe $\alpha_2 > 0$ . . . . .	42
Figura 5 – Configuração experimental simplificada para a medição de RZ-scan utilizada para avaliar a distorção de fase. A sigla 'BS' refere-se ao divisor de feixe. . . . .	43
Figura 6 – Comportamento do feixe refletido para o regime linear e NL. . . . .	48
Figura 7 – Curvas teóricas de OA RZ-scan para diferentes valores de $n_2$ . Nas curvas azul e preto foi considerado $ n_2  = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ e $\kappa_2 = 0$ . . . . .	49
Figura 8 – Curvas teóricas de CA RZ-scan para diferentes valores de $\kappa_2$ . Nas curvas azul e preto foi considerado $ \kappa_2  = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ e $n_2 = 0$ . . . . .	50
Figura 9 – Curvas teóricas de CA RZ-scan para diferentes valores de $\kappa_2$ , modificadas pela presença do índice de refração NL. Nas curvas azul e preto foi considerado $ \kappa_2  = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ e $n_2 = -1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ . . . . .	51
Figura 10 – (Lado esquerdo) Espectro de absorbância do vidro CS 4-65. (Lado direito) Vidro CS 4-74. . . . .	53
Figura 11 – Arranjo experimental da técnica de RZ-scan. . . . .	55
Figura 12 – Imagens do perfil espacial de intensidade do feixe refletido, coletadas pela CCD no experimento de RZ-scan, quando a amostra está localizada na posição a) $z = +20 \text{mm}$ e b) $z = -20 \text{mm}$ . . . . .	57
Figura 13 – Representação da configuração experimental para caracterização do feixe incidente. . . . .	57
Figura 14 – Variação do raio do feixe gaussiano $W(z)$ em relação à distância de propagação, $z$ . . . . .	58

Figura 15 – Amostra de Silício puro para calibração da técnica de RZ-scan. . . . .	59
Figura 16 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do silício puro, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos, representados pelas linhas vermelhas. . . . .	60
Figura 17 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do silício puro, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos, representados pelas linhas vermelhas. . . . .	61
Figura 18 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-65, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos dados pela equação 82, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação da refração NL. . . . .	64
Figura 19 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-65, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos dados pela equação 82, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação da refração NL. . . . .	65
Figura 20 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-74, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos usando o modelo descrito na equação 83, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação nos parâmetros NLs e as linhas pretas consideram saturação apenas na refração NL. . . . .	67
Figura 21 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-74, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos usando o modelo descrito na equação 83, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação nos parâmetros NLs e as linhas pretas consideram saturação apenas na refração NL. . . . .	68
Figura 22 – (Lado esquerdo) Esquema representativo para formação de um padrão de <i>speckles</i> usando luz coerente e uma superfície rugosa. (Lado direito) Propagação de fótons com fase aleatória, após interagir com uma superfície rugosa, representados por fasores no plano complexo. . . . .	71

Figura 23 – Função de densidade de probabilidade para um padrão de <i>speckles</i> polarizado.	74
Figura 24 – (Lado esquerdo) Amostra de Silício exibindo uma superfície rugosa. (Lado direito) Padrão de <i>speckles</i> gerado por iluminar a superfície rugosa do Silício usando a mesma configuração da técnica de RZ-scan. . . . .	77
Figura 25 – Curvas experimentais de OA e CA RZ-scan geradas a partir da superfície rugosa do silício. . . . .	77
Figura 26 – (Lado esquerdo) Função de autocorrelação espacial de intensidade normalizada, calculada para o padrão de <i>speckles</i> gerado por iluminar a superfície rugosa do Silício com a intensidade de $2,3 \text{ GW/cm}^2$ . A curva azul corresponde ao cálculo obtido de uma medida experimental, enquanto a curva vermelha corresponde a um cálculo numérico. (Lado direito) Distribuição de probabilidade de intensidade. . . . .	79
Figura 27 – (Lado esquerdo) Comportamento do valor máximo da função de autocorrelação, $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$ , com a intensidade incidente, obtidos por explorar 4 regiões diferentes da superfície de silício puro com a técnica de RIC-scan. (Lado direito) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície rugosa do disco de Silício. . . . .	81
Figura 28 – Evolução de $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$ com o aumento da intensidade incidente, obtidos experimental (círculos azuis) e numericamente (curva vermelha) usando a técnica de RIC-scan. . . . .	82
Figura 29 – Ilustrando a explicação da diminuição do $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$ à medida que a intensidade ( $I$ ) aumenta. . . . .	83
Figura 30 – Amostras de silício triturada e peneirada, apresentando três intervalos de tamanhos de partículas: $37\mu m \geq p$ (amostra a), $53\mu m \geq p > 37\mu m$ (amostra b) e $177\mu m \geq p > 53\mu m$ (amostra c). Imagem do porta-amostra usado para as amostras em pó na técnica de RIC-scan. . . . .	84
Figura 31 – Padrões de <i>speckles</i> capturados pela CCD para as amostras (de esquerda para direita) como tamanho de partículas de: $37\mu m \geq p$ (amostra a), $53\mu m \geq p > 37\mu m$ (amostra b) e $177\mu m \geq p > 53\mu m$ (amostra c). . . .	84

Figura 32 – (Lado esquerdo) Funções de autocorrelação espacial de intensidade normalizada calculada para os padrões de <i>speckles</i> gerados por iluminar as amostras de silício em pó com diferentes tamanhos de partículas, com uma intensidade de $2,2 \text{ GW/cm}^2$ . A curva vermelha representa o resultado do cálculo numérico para as partículas com tamanho menor que $37 \mu\text{m}$ . (Lado direito) Distribuição de probabilidade de intensidade para as mesmas 3 amostras em pó. . . . .	85
Figura 33 – Evolução de $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$ com o aumento da intensidade incidente, obtidos experimentalmente (círculos azuis) para o silício puro em pó, com tamanhos de partículas menores que $37 \mu\text{m}$ . A curva em vermelho representa o resultado do cálculo numérico usando os parâmetros NLs obtidos pela técnica de RZ-scan e o nível de rugosidade obtido no ajuste da figura 32. . . . .	86
Figura 34 – Geometria da reflexão e refração de um raio de luz. . . . .	99
Figura 35 – Reflexão e refração de uma onda TM (polarização p). O símbolo de cruz no círculo indica que o campo está entrando no plano xy. . . . .	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tamanho dos furos (abertura) das peneiras usadas para filtrar as partículas de silício triturado. . . . .	83
--	----

## LISTA DE EQUAÇÕES

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

Equação (32)	29
Equação (33)	30
Equação (34)	30
Equação (35)	30
Equação (36)	30
Equação (37)	30
Equação (38)	30
Equação (39)	30
Equação (40)	31
Equação (41)	31
Equação (42)	31
Equação (43)	32
Equação (44)	32
Equação (45)	32
Equação (46)	32
Equação (47)	32
Equação (48)	33
Equação (49)	33
Equação (50)	33
Equação (51)	33
Equação (52)	34
Equação (53)	34
Equação (54)	34
Equação (55)	34
Equação (56)	34
Equação (57)	36
Equação (58)	37
Equação (59)	38
Equação (60)	39
Equação (61)	39
Equação (62)	40
Equação (63)	40
Equação (64)	44

Equação (65)	44
Equação (66)	44
Equação (67)	45
Equação (68)	45
Equação (69)	45
Equação (70)	45
Equação (71)	45
Equação (72)	46
Equação (73)	46
Equação (74)	46
Equação (75)	46
Equação (76)	47
Equação (77)	47
Equação (78)	54
Equação (79)	57
Equação (80)	58
Equação (81)	58
Equação (82)	63
Equação (83)	66
Equação (84)	71
Equação (85)	72
Equação (86)	72
Equação (87)	72
Equação (88)	73
Equação (89)	73
Equação (90)	73
Equação (91)	73
Equação (92)	73
Equação (93)	73
Equação (94)	73
Equação (95)	73
Equação (96)	74
Equação (97)	75



Equação (98) .....	75
Equação (99) .....	75
Equação (100) .....	76
Equação (101) .....	99
Equação (102) .....	100
Equação (103) .....	100
Equação (104) .....	100
Equação (105) .....	101
Equação (106) .....	101
Equação (107) .....	101
Equação (108) .....	101
Equação (109) .....	101
Equação (110) .....	101

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ÓPTICA NÃO LINEAR</b>	<b>23</b>
2.1	INTRODUÇÃO	23
2.2	POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR E SUSCETIBILIDADE NÃO LINEAR	24
2.3	MODELO DO OSCILADOR ANARMÔNICO	26
2.4	REFRAÇÃO NÃO LINEAR	31
<b>2.4.1</b>	<b>Efeitos de autofocalização e autodesfocalização</b>	<b>35</b>
2.5	ABSORÇÃO NÃO LINEAR	36
<b>2.5.1</b>	<b>Absorção saturada de um fóton</b>	<b>36</b>
<b>2.5.2</b>	<b>Absorção de dois fótons</b>	<b>38</b>
<b>2.5.3</b>	<b>Absorção de estado excitado</b>	<b>39</b>
2.6	TÉCNICA DE Z-SCAN POR REFLEXÃO (RZ-SCAN) PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR	40
<b>2.6.1</b>	<b>Descrição da técnica de RZ-scan</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA SATURAÇÃO DA REFRAÇÃO NL E ABSORÇÃO NL EM MEIOS REFLETORES</b>	<b>52</b>
3.1	INTRODUÇÃO	52
3.2	DESCRIÇÃO DOS MEIOS NÃO LINEARES REFLETORES	52
<b>3.2.1</b>	<b>Espectroscopia de absorção óptica linear</b>	<b>52</b>
3.3	ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR: MEDIÇÃO DO $n_2$ E $\kappa_2$	54
<b>3.3.1</b>	<b>Arranjo experimental da técnica de RZ-scan</b>	<b>54</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Caracterização do feixe incidente</b>	<b>56</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Calibração da técnica de RZ-scan</b>	<b>59</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Influência da saturação na refração NL nas curvas de RZ-scan: Vidro CS 4-65</b>	<b>62</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Influência da saturação na refração NL e absorção NL nas curvas de RZ-scan: Vidro CS 4-74</b>	<b>66</b>
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NL DE MEIOS OPACOS E ESPALHADORES DE LUZ</b>	<b>69</b>
4.1	INTRODUÇÃO	69

4.2	CONCEITOS BÁSICOS DE PADRÕES DE <i>SPECKLES</i> . . . . .	69
4.2.1	<b>Origem dos padrões de <i>speckles</i></b> . . . . .	<b>69</b>
4.2.2	<b>Estatística de primeira ordem</b> . . . . .	<b>71</b>
4.2.3	<b>Estatística de segunda ordem</b> . . . . .	<b>74</b>
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	76
4.3.1	<b>Caracterização óptica NL de amostras em pó</b> . . . . .	<b>83</b>
5	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> . . . . .	<b>88</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE FRESNEL PARA A REFLEXÃO</b> .	<b>99</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A óptica não linear (NL) é um campo fascinante da física que estuda os fenômenos ópticos que surgem devido à interação da luz, em intensidades elevadas, com a matéria (Boyd, 1992; Baldwin, 2012). Devido à necessidade de campos intensos, o nascimento da óptica NL coincide com a descoberta revolucionária do LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) (Maiman, 1960), a qual possibilitou a geração de campos ópticos com magnitudes comparáveis as do campo intratômico. O estudo pioneiro de (Franken et al., 1961), sobre a geração de segundo harmônico (SHG, do inglês *second harmonic generation*) em um cristal de quartzo ( $SiO_2$ ), marcou o advento da óptica NL como uma área em que as propriedades dos materiais são modificadas pelo nível de intensidade da luz. Desde então, uma série de fenômenos NLS foram identificados, destacando-se a geração de soma e diferença de frequência (SFG e DFG, do inglês *sum-frequency or difference-frequency generation*), a geração de terceiro harmônico (THG, do inglês *third-harmonic generation*) (Maker e Terhune, 1965), o efeito Kerr óptico (Maker, Terhune e Savage, 1964; Akhmanov et al., 1968) e a absorção de dois fótons (TPA, do inglês *two-photon absorption*) (Kaiser e Garrett, 1961). Tais descobertas ampliaram significativamente nosso entendimento sobre os processos ópticos NLS e abriram portas para o desenvolvimento de aplicações inovadoras em diversas áreas científicas e tecnológicas. Cita-se, por exemplo, os grandes avanços que a óptica NL tem permitido em favor da fabricação de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos (Saleh e Teich, 2019; Schneider, 2004; Foster et al., 2008).

Para entender como surgem os fenômenos ópticos NLS, é possível representar a resposta óptica do material ao campo incidente por uma polarização macroscópica,  $P$ , a qual pode ser integrada às equações de Maxwell (Armstrong et al., 1962). Essa polarização pode ser escrita por uma expansão em série de potências do campo,  $E^N$ , com coeficientes denominados de suscetibilidades,  $\chi^{(N)}$ , onde  $N = 1, 2, 3, \dots$  (Stegeman e Stegeman, 2012). Desta forma, a  $N$ -ésima ordem do campo elétrico é responsável por dar origem aos fenômenos ópticos NLS de ordem  $N$ , tais como a SHG e THG para a segunda e terceira ordem, respectivamente. Nesta dissertação, os fenômenos ópticos NLS investigados originam-se em um meio centrossimétrico, onde as não linearidades de ordem par são nulas (Boyd, 2007). Assim, a suscetibilidade de terceira ordem destaca-se como a primeira contribuição para o comportamento óptico NL desses meios, carregando informação do índice de refração não linear,  $n_2 \propto Re[\chi^{(3)}]$ , e o coeficiente

de absorção não linear,  $\alpha_2 \propto \text{Im}[\chi^{(3)}]$ . Diversos fenômenos ópticos podem ser causados por esses coeficientes NLs, entre os mais explorados encontram-se o efeito Kerr óptico e a absorção de dois fótons (Boyd, 2007). O estudo destes fenômenos tem contribuído para construção de diversas aplicações tecnológicas, abrangendo desde sistemas de comunicação e processamento de informações (Cotter et al., 1999) até avanços significativos em telecomunicações (Agrawal, 2000). Esses fenômenos também têm sido fundamentais no desenvolvimento de tecnologias específicas, como sistemas laser Q-switched (Hercher, 1967), limitadores ópticos (Tutt e Bog-gess, 1993), dispositivos biofotônicos (El-Diasty e Abdel-Wahab, 2016; Raji et al., 2021) e dispositivos fotônicos (Pourmostafa et al., 2023).

Com base na importância em caracterizar a resposta NL dos meios para estudar os diversos fenômenos NLs e suas aplicações, diversas técnicas experimentais têm sido desenvolvidas de acordo com as características dos materiais. Por exemplo, a técnica de varredura Z (*Z-scan*, em inglês), destaca-se como uma ferramenta amplamente empregada para medir a resposta NL de terceira ordem de meios com alta transparência, pois monitora as variações na transmitância de luz em função da intensidade do feixe incidente (Sheik-Bahae, Said e Stryland, 1989; Sheik-Bahae et al., 1990). A técnica de Z-scan oferece a possibilidade de determinar, simultaneamente, o índice de refração não linear (NLR, do inglês *nonlinear refraction*) e o coeficiente de absorção não linear (NLA, do inglês *nonlinear absorption*), com boa precisão e simplicidade, sendo aplicada em meios em fase sólida, líquida e coloidal (Stryland e Sheik-Bahae, 1998), desde que sejam transparentes. Contudo, ao lidar com amostras opacas, a técnica convencional de Z-scan por transmissão enfrenta desafios, os quais podem ser contornados empregando uma variante da técnica que usa a luz refletida para medir a resposta óptica NL dos meios. Essa variante foi denominada de técnica de varredura z por reflexão (RZ-scan, do inglês *reflection Z-scan*) (Petrov, Gomes e Araújo, 1994), por monitorar, de forma análoga ao Z-scan, as variações na refletância de luz em função da intensidade do feixe incidente. Cabe mencionar que em ambas as técnicas, os parâmetros NLs de terceira ordem são os responsáveis por induzir uma variação de fase NL nos meios, em altas intensidades, os quais são responsáveis pelas variações de transmitância e/ou refletância em campo distante. Além da RZ-scan, outras variações da técnica de Z-scan original, tais como: I-scan (do inglês *intensity scan*) (Taheri et al., 1996), F-scan (do inglês *frequency scan*) (Kolkowski e Samoc, 2014), RF-scan (do inglês *reflection F-scan*) (Serna et al., 2019) e *spectral domain Z-scan* (Liu et al., 2021), foram reportadas na literatura para medir os coeficientes ópticos NLs, em diferentes domínios, com o intuito de otimizar a sensibilidade da técnica frente as característi-

cas (opacidade, espalhamento, inhomogeneidade) dos meios a serem estudados. Uma revisão abrangente de diversas técnicas usadas para medir os coeficientes de NLR e NLA pode ser encontrada no artigo (Araújo, Gomes e Boudebs, 2016).

Apesar das várias adaptações da técnica convencional de Z-scan, uma das grandes limitações na caracterização dos parâmetros NLs é a influência do espalhamento de luz, que ocorre devido as inhomogeneidades no índice de refração do meio (seja por imperfeições, partículas espúrias ou partículas com seção de choque de espalhamento relevante). Essa limitação surge das deformações que sofrem as frentes de onda dos feixes transmitidos ou refletidos pelo meio espalhador (Crispim et al., 2023). Apesar da técnica de *spectral domain Z-scan* abordar o estudo em meios espalhadores, sua precisão depende de características bem definidas do arranjo experimental, incluindo quão bem definido é o perfil do feixe temporal, bem como da ausência de efeitos que induzem o alargamento espectral do pulso de laser (Liu et al., 2021). Outra alternativa para caracterizar meios espalhadores é o método SLIM (do inglês - *Scattered Light Imaging Method*), o qual coleta a luz espalhada pelo meio turvo, na direção perpendicular à propagação, para visualizar a evolução do diâmetro do feixe de laser ao longo da propagação. No SLIM, o índice de refração NL é determinado analisando as variações do ângulo de divergência induzidas pelo efeito de autofocalização (ou autodesfocalização). Apesar que o SLIM tem como vantagem a possibilidade de uma medida rápida (com um único pulso de excitação - *single shot*), ela não pode ser usada para amostras finas, pois a análise do índice de refração NL requer da propagação dentro do meio espalhador (Jorge et al., 2015). Neste contexto, recentemente, nosso grupo de pesquisa introduziu a técnica de IC-scan (do inglês, *intensity correlation scan*), como uma variante da técnica de Z-scan, para medir o índice de refração NL em meios finos que podem chegar a apresentar um alto grau de espalhamento (Crispim et al., 2023). A técnica IC-scan fundamenta-se na sensibilidade das funções de correlação de intensidade de padrões de *speckles*, gerados pela interação de um feixe intenso de luz com um meio NL que exhibe espalhamento, diante das deformações na frente de onda induzidas pela modulação da fase NL. A técnica, reportada em (Crispim et al., 2023), tem permitido medir o índice de refração NL de coloides contendo partículas espalhadoras lineares e NLs, como as de sílica e ouro, com altas concentrações. Assim, a técnica de IC-scan pode ser usada para meios túrbidos, porém que permitam a transmitância de luz através da amostra. É importante mencionar que, nos últimos anos, o estudo da função de correlação de intensidade tornou-se uma prática frequente para analisar as propriedades ópticas de diversos meios túrbidos (ou espalhadores) lineares e NLs. Podemos citar, como exemplos, o uso de funções de correlação

na caracterização de lasers aleatórios (Oliveira et al., 2021), espalhamento Raman estimulado (Vieira et al., 2021) e no estudo das propriedades termo-ópticas de partículas plasmônicas (Bezerra et al., 2024).

Com base no cenário apresentado acima, os estudos realizados nesta dissertação são voltados para implementar procedimentos experimentais que permitam caracterizar a resposta óptica NL de meios opacos e espalhadores. Em meios opacos sem espalhamento, a técnica de RZ-scan foi utilizada para caracterizar a resposta NL de vidros dopados com semicondutores, comercialmente usados como filtros de absorção. Apesar da técnica de RZ-scan, reportada em (Petrov, Gomes e Araújo, 1994), ter sido consolidada para medir os coeficientes de NLR e NLA de terceira ordem, nesta dissertação é mostrada a influência dos efeitos de saturação da NLR e NLA sobre as curvas de RZ-scan. Além disso, uma metodologia para ajustar as curvas experimentais, baseadas em cálculos numéricos, foi desenvolvida para caracterizar o regime de saturação da resposta óptica NL dos vidros. Por outro lado, para caracterizar a resposta NL de meios opacos que apresentam espalhamento, nesta dissertação, implementa-se uma adaptação da técnica de IC-scan (Crispim et al., 2023) que utiliza a luz refletida pela amostra para a análise das funções de correlação. Essa nova técnica, batizada de RIC-scan (do inglês, *reflection IC-scan*), além de poder ser utilizada em meios opacos, apresenta como vantagem a possibilidade de caracterizar a resposta óptica NL de materiais em pó, uma vez que o padrão de *speckles* é gerado pela própria amostra. Portanto, a técnica de RIC-scan representa um avanço significativo na caracterização óptica NL de materiais, preenchendo uma lacuna na literatura ao possibilitar a análise de materiais na forma de pó, sendo um procedimento que até então não foi reportado por qualquer outra técnica.

## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ÓPTICA NÃO LINEAR

### 2.1 INTRODUÇÃO

O estudo de fenômenos ópticos, resultantes da interação radiação-matéria, pode ser abordado através do entendimento da propagação dos campos eletromagnéticos em meios materiais. Esse estudo pode ser viabilizado através das equações de Maxwell, as quais são escritas, na notação diferencial, da seguinte forma (Jerome e Newell, 2018):

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

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

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

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

onde o campo eletromagnético é representado através de dois vetores primordiais: o deslocamento elétrico ( $\mathbf{D}$ ) e o campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) ou pela indução magnética ( $\mathbf{B}$ ) e o campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ), os quais encontram-se relacionados entre si. Nas equações de Maxwell,  $\rho$  representa a densidade de cargas livres no meio, ao passo que  $\mathbf{J}$  expressa a densidade de corrente induzida pelo fluxo de cargas livres presentes no meio. Os vetores  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{B}$  estão relacionados com os campos elétrico e magnético através de relações constitutivas do meio material, dadas por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M}, \quad (6)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do espaço livre,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo,  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{M}$  são as polarizações elétricas e magnéticas induzidas, respectivamente. Devido aos meios estudados nesta dissertação serem não magnéticos, consideramos  $\mathbf{M} = 0$  e concentramos nossa



atenção na relação constitutiva entre o deslocamento elétrico e o campo elétrico, a qual pode ser reescrita da forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}, \quad (7)$$

onde  $\varepsilon$  representa o tensor de permissividade, o qual pode ser expresso como o produto de  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_r$ , sendo este último o tensor de permissividade relativa. O vetor polarização elétrica,  $\mathbf{P}$ , interpretada como o momento de dipolo elétrico por unidade de volume, é dada por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - \mathbf{1}) \cdot \mathbf{E}, \quad (8)$$

onde o símbolo  $(\cdot)$  é um produto tensorial. A dependência de  $\mathbf{P}$  com o  $\mathbf{E}$  também pode ser expressa através do tensor suscetibilidade elétrica,  $\chi$ , a qual depende das características do campo elétrico no material. Considerando que  $(\varepsilon_r - \mathbf{1}) \equiv \chi$ , temos que:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \cdot \mathbf{E}. \quad (9)$$

Cabe mencionar que a suscetibilidade elétrica representa a resposta do meio material frente a campos elétricos, carregando informação de parâmetros ópticos, tais como: o índice de refração e o coeficiente de absorção do meio (Stegeman e Stegeman, 2012). Contudo, quando os meios são submetidos a campos muito intensos (Shen, 1984), a polarização descrita na equação 9 pode apresentar contribuições lineares e não lineares, as quais modificam a resposta óptica dos meios materiais com a intensidade incidente, como descrito a seguir.

## 2.2 POLARIZAÇÃO NÃO LINEAR E SUSCETIBILIDADE NÃO LINEAR

A polarização, dada na equação 9, é um parâmetro físico que pode ser utilizado para estudar as interações entre a radiação e a matéria, através do campo elétrico e a suscetibilidade, respectivamente. Por simplicidade, iniciaremos o estudo considerando que a polarização e o campo aplicado são vetores colineares, podendo estudá-los apenas em termos dos seus módulos que são grandezas escalares (Boyd, 2007). Assim, quando a amplitude do campo incidente é pequena (muito menor que a amplitude do campo intratômico), podemos descrever a polarização como uma função linear do campo elétrico, da forma:

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (10)$$

onde  $\chi^{(1)}$  é chamada de suscetibilidade linear do meio. Este regime de estudo da óptica dos materiais é conhecido como regime linear, pela dependência da polarização com a primeira potência do campo incidente. Aqui,  $Re[\chi^{(1)}]$  é proporcional ao índice de refração, ao passo que  $Im[\chi^{(1)}]$  é proporcional ao coeficiente de absorção do meio. Contudo, na presença de campos intensos, as propriedades ópticas dos meios variam com a intensidade do campo,  $I \propto |E|^2$ , fazendo com que a polarização seja escrita como uma expansão em série de potências do campo elétrico, conforme (Boyd, 2003):

$$P(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots], \quad (11)$$

onde  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são as suscetibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. A este regime de estudo da óptica dos materiais é chamado de não linear (NL), devido a polarização apresentar uma dependência com a potência do campo elétrico maior que um.

Devemos mencionar que cada contribuição não linear da polarização é responsável por uma série de efeitos ópticos, tais como: geração de harmônicos, soma e diferença de frequências, efeito Kerr óptico, entre outros. Para visualizar como cada um destes fenômenos pode ser explicado através da equação 11, é necessário usar uma descrição mais abrangente, a qual considera a natureza tensorial dos campos elétricos, a polarização e as suscetibilidades. Essa abordagem permite considerar a estrutura atômica dos meios, com suas componentes se manifestando como quantidades complexas que variam conforme as frequências dos campos elétricos incidentes. Nesse contexto, iremos retratar o vetor campo elétrico como a resultante discreta de várias componentes de frequência, como representado a seguir:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) e^{-i\omega_n t} + c.c., \quad (12)$$

onde  $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_n e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ , é o vetor amplitude do campo elétrico e  $\mathbf{A}_n$  representa a componente que exhibe variação lenta no espaço. Sabendo que  $\mathbf{E}_n$  e  $\mathbf{A}_n$  são componentes de uma frequência específica, podemos representar a equação 12 como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}, \omega_n) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} - \omega_n t} + c.c.. \quad (13)$$

Empregando uma notação análoga, podemos expressar o vetor de polarização da seguinte maneira (Ocas, 2012):

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}_n(\mathbf{r}, \omega_n) e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} - \omega_n t} + c.c., \quad (14)$$

onde  $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$  e  $\mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots$  são, respectivamente, as contribuições da polarização de natureza linear e não linear. Assim, fica evidente que a polarização é uma grandeza vetorial que se encontra intimamente ligada às frequências dos campos ópticos envolvidos no processo de análise.

A partir dessa notação, é possível reescrever uma expressão da polarização mais abrangente no domínio das frequências, análogo à série de potências apresentada pela equação 11, que é dada por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots], \quad (15)$$

onde os tensores  $\chi^{(n)}$ , para  $n = 1, 2, 3, \dots$ , representam as suscetibilidades ópticas (lineares e NLs) do meio material no domínio das frequências, enquanto  $\mathbf{E}$  corresponde aos vetores dos campos elétricos associados à radiação óptica aplicada.

Na equação 15, a suscetibilidade de primeira ordem,  $\chi^{(1)}$ , representa um tensor de segunda ordem com  $3^2$  componentes. Contudo, em um meio isotrópico, existe apenas um componente diferente de zero. Neste caso, a suscetibilidade elétrica é escrita como uma quantidade escalar e é responsável pelos efeitos de absorção, refração e dispersão linear. Por outro lado, a suscetibilidade de segunda e terceira ordem,  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$ , correspondem a tensores de terceira e quarta ordem, os quais contêm  $3^3$  e  $3^4$  componentes, respectivamente. Contudo, para materiais que possuem um maior grau de simetria espacial, o número de elementos independentes é muito reduzido. Para o caso do  $\chi^{(3)}$ , que representa a ordem da não linearidade que será explorada nesta dissertação, existem apenas três elementos independentes para um material isotrópico (Boyd, 2003). Por alterar as frequências dos campos referentes a cada componente da suscetibilidade é possível estudar fenômenos tais como: geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas, espalhamento Raman, efeito Kerr óptico, absorção de dois fótons, entre outros (Butcher e Cotter, 1990).

### 2.3 MODELO DO OSCILADOR ANARMÔNICO

O modelo de Lorentz aplicado ao átomo permite entender a resposta dele frente a campos eletromagnético através do modelo de um oscilador harmônico (Zilio, 2009). Este modelo é reconhecido por proporcionar uma descrição precisa das propriedades ópticas lineares exibidas por vapores atômicos e sólidos não metálicos (Boyd, 2007). De forma breve, podemos entender

o modelo de Lorentz considerando uma situação em que o elétron encontra-se firmemente ligado ao núcleo atômico através de uma constante  $k$ , que se assemelha ao comportamento de um sistema massa-mola. Assim, é possível calcular o deslocamento que o elétron sofre mediante a aplicação de um campo eletromagnético. Essa análise permite obter a polarização induzida no meio, além da suscetibilidade, ambas desempenhando um papel fundamental nas propriedades ópticas dos meios, tais como a refração e absorção da luz.

Com base na importância desse modelo, uma ampliação pode ser feita introduzindo as propriedades não lineares dos meios através da força restauradora atuante sobre o elétron. Neste sentido, podemos simular o comportamento não linear com o modelo de um oscilador harmônico submetido a uma força externa, através da seguinte equação:

$$\frac{d^2\tilde{\mathbf{r}}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{dt} + \omega_0^2\tilde{\mathbf{r}} + (b^{(2)}\tilde{\mathbf{r}}^2 + b^{(3)}\tilde{\mathbf{r}}^3 + \dots) = \frac{-e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}, \quad (16)$$

onde  $\tilde{\mathbf{r}}$  representa o deslocamento da posição média,  $\omega_0$  denota a frequência de ressonância, enquanto  $\gamma$  é uma constante de amortecimento. Além disso,  $e$  e  $m$  referem-se à carga e massa do elétron, respectivamente. Na equação 16, o lado esquerdo está associado à força exercida sobre o elétron pelo campo aplicado, onde o primeiro e o terceiro termo estão ligados ao comportamento do oscilador harmônico simples. O segundo termo reflete o efeito do amortecimento, enquanto o quarto termo, que encontra-se entre parênteses, origina-se das interações anarmônicas (força restauradora que corresponde à função de energia potencial).

Na condição de um campo elétrico forte, torna-se pertinente a inclusão de alguns termos anarmônicos na equação 16. Contudo, centralizaremos nossa atenção em meios que apresentam simetria de inversão, por corresponder ao tipo de materiais que foram estudados nesta dissertação. Assim, temos que os coeficientes que multiplicam as potências pares desses termos anarmônicos são nulos; ou seja,  $b^{(2n)} = 0$ . Desta forma, consideramos apenas o primeiro termo não linear (correspondente ao termo anarmônico de terceira ordem), temos que a equação 16 assume a seguinte forma:

$$\frac{d^2\tilde{\mathbf{r}}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\tilde{\mathbf{r}}}{dt} + \omega_0^2\tilde{\mathbf{r}} + b^{(3)}\tilde{\mathbf{r}}^3 = \frac{-e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}. \quad (17)$$

Considerando que o campo aplicado é composto por três componentes de frequências distintas, da seguinte forma:

$$\tilde{\mathbf{E}}(t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (18)$$

e empregando um procedimento análogo à teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger na mecânica quântica (Boyd, 2007), ao substituir  $\widetilde{\mathbf{E}}$  por  $\lambda\widetilde{\mathbf{E}}(t)$  em 17, obtemos a forma da solução de  $\widetilde{\mathbf{r}}$ , dada por:

$$\widetilde{\mathbf{r}}(t) = \lambda\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)}(t) + \lambda^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(2)}(t) + \lambda^3\widetilde{\mathbf{r}}^{(3)}(t) + \dots, \quad (19)$$

no qual  $\lambda$  representa um parâmetro de intensidade de perturbação. Desta forma, ao substituir a equação 19 em 17, teremos o seguinte conjunto de equações que dizem respeito aos termos proporcionais a  $\lambda$ ,  $\lambda^2$  e  $\lambda^3$ :

$$\frac{d^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)}}{dt} + \omega_0^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)} = -e\widetilde{\mathbf{E}}(t)/m, \quad (20)$$

$$\frac{d^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(2)}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\widetilde{\mathbf{r}}^{(2)}}{dt} + \omega_0^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(2)} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{d^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(3)}}{dt^2} + 2\gamma\frac{d\widetilde{\mathbf{r}}^{(3)}}{dt} + \omega_0^2\widetilde{\mathbf{r}}^{(3)} - b^{(3)}(\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)} \cdot \widetilde{\mathbf{r}}^{(1)})\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)} = 0. \quad (22)$$

Logo, utilizando a expressão:

$$\widetilde{\mathbf{r}}^{(1)}(t) = \sum_n \mathbf{r}^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (23)$$

solucionamos a equação 20, resultando em:

$$\mathbf{r}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega_n)/m}{D(\omega_n)}, \quad (24)$$

onde  $D(\omega_n) = \omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\omega_n\gamma$ . Além disso, consideramos que a polarização na frequência  $\omega_n$  é formulada como a soma de todos os  $N$  momentos de dipolo induzidos presentes no material, da seguinte maneira:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = -N e \mathbf{r}^{(1)}(\omega_n). \quad (25)$$

Ao realizar a substituição da equação 24 na equação 25, obtemos:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = N e^2 \frac{\mathbf{E}(\omega_n)/m}{D(\omega_n)}, \quad (26)$$

que em analogia à equação 15 pode ser expressa em função da suscetibilidade linear, da forma:

$$\mathbf{P}_i^{(1)}(\omega_n) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) \mathbf{E}_j(\omega_n), \quad (27)$$

com:

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta(\omega_n). \quad (28)$$

De uma forma similar, a resposta não linear de segunda ordem do sistema é obtida através da solução da equação 21. Dado que essa equação modela um oscilador amortecido, onde a solução para o estado estacionário é nula, temos como resultado que:  $\tilde{\mathbf{r}}^{(2)} = 0$ .

Por outro lado, para encontrar uma solução para a não linearidade de terceira ordem, substituímos as equações 23 e 24 na equação 22. Em um procedimento similar ao adotado para  $\mathbf{r}^{(1)}$ , no domínio das frequências, obtemos:

$$\mathbf{r}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{(mnp)} \frac{be^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)}, \quad (29)$$

assim como  $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$ . Assim, podemos expressar a polarização de terceira ordem da forma:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) = -N e \mathbf{r}^{(3)}(\omega_q), \quad (30)$$

e substituindo a equação 29 na equação 30, podemos representar as componentes cartesianas individuais da polarização NL de terceira ordem da seguinte maneira:

$$\mathbf{P}_i^{(3)}(\omega_q) = -\varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mnp)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p), \quad (31)$$

onde

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{N b e^4 \delta_{jk} \delta_{il}}{\varepsilon_0 m^3 D(\omega_q) D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p)}. \quad (32)$$

Embora a equação 32 seja uma formulação aceitável para descrever a suscetibilidade NL, ela não revela de maneira explícita a simetria abrangente da interação, considerando a natureza arbitrária dos campos que designamos como  $E_j(\omega_m)$ ,  $E_k(\omega_n)$  e  $E_l(\omega_p)$ . Desta forma, é comum adotar uma definição das suscetibilidades NLs que evidencie essa simetria, amplamente reconhecida como simetria de permutação intrínseca. Dado que há seis diferentes combinações possíveis das ordens dos campos  $E_j(\omega_m)$ ,  $E_k(\omega_n)$  e  $E_l(\omega_p)$ , a suscetibilidade de terceira ordem é estabelecida como a sexta parte da soma das seis expressões análogas à equação 32,

considerando todas as permutações das entradas possíveis. Quando seguimos essa abordagem, constatamos que apenas três contribuições distintas surgem, culminando na forma resultante da suscetibilidade NL como:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4[\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}]}{3\varepsilon_0 m^3 D(\omega_q)D(\omega_m)D(\omega_n)D(\omega_p)}. \quad (33)$$

Discutir a resposta óptica de um meio isotrópico implica considerar que suas propriedades permanecem constantes independentemente da direção espacial. Essa marcante isotropia não apenas possibilita uma compreensão profunda e a previsão precisa do comportamento do material sob uma variedade de condições, como também simplifica de maneira significativa a análise e os cálculos envolvidos. Neste contexto, usaremos  $\chi_{ijkl} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$ , e portanto, a suscetibilidade NL de terceira ordem exhibe as seguintes propriedades de simetria (Butcher, 1965):

$$\chi_{1111} = \chi_{2222} = \chi_{3333}, \quad (34)$$

$$\chi_{1122} = \chi_{1133} = \chi_{2211} = \chi_{2233} = \chi_{3311} = \chi_{3322}, \quad (35)$$

$$\chi_{1212} = \chi_{1313} = \chi_{2323} = \chi_{2121} = \chi_{3131} = \chi_{3232}, \quad (36)$$

$$\chi_{1221} = \chi_{1331} = \chi_{2112} = \chi_{2332} = \chi_{3113} = \chi_{3223}, \quad (37)$$

uma vez que apenas os 21 elementos acima são diferentes de zero, do total de  $3^4$  componentes para o tensor suscetibilidade de terceira ordem. É importante notar que os quatro tipos de elementos de  $\chi_{ijkl}(\omega)$  que são não nulos estão interligados por meio da relação:

$$\chi_{1111} = \chi_{1122} = \chi_{1212} = \chi_{1221}. \quad (38)$$

Por tanto, de maneira sucinta, a suscetibilidade pode ser escrita como:

$$\chi_{ijkl} = \chi_{1122}\delta_{ij}\delta_{kl} + \chi_{1212}\delta_{ik}\delta_{jl} + \chi_{1221}\delta_{il}\delta_{jk}. \quad (39)$$

Se focamos nossa atenção na análise da refração não linear, considerando a dependência de frequência da suscetibilidade, da forma:  $\chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ , como consequência da

simetria de permutação intrínseca da suscetibilidade NL, seus elementos são relacionados por:  $\chi_{1122} = \chi_{1212}$ . Portanto, podemos reescrever a equação anterior da forma:

$$\chi_{ijkl} = \chi_{1122}(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \chi_{1221}\delta_{il}\delta_{jk}. \quad (40)$$

Ao mesmo tempo, sabendo que a polarização NL relacionada à refração NL é expressa em relação à suscetibilidade não linear da seguinte maneira:

$$P_i = 3\varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(-\omega). \quad (41)$$

Ao substituímos a equação 40 na equação 41 e levando em consideração a natureza tensorial das grandezas físicas, obtemos a expressão:

$$\mathbf{P} = 6\varepsilon_0\chi_{1122}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*)\mathbf{E} + 3\varepsilon_0\chi_{1221}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})\mathbf{E}^*, \quad (42)$$

onde podemos perceber que a polarização NL consiste de duas contribuições com características físicas muito diferentes. O primeiro termo é uma contribuição da polarização não linear com a mesma orientação do campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , que está associada com contribuições ressonantes de um fóton para o acoplamento NL. Enquanto o segundo termo, está associado a contribuições NLs provenientes de processos ressonantes de dois fótons (Boyd, 2007).

## 2.4 REFRAÇÃO NÃO LINEAR

Como discutido na seção anterior, o índice de refração pode apresentar contribuições não lineares quando um meio material é exposto a um campo elétrico forte, comparável ao campo intratômico. A origem do índice de refração NL depende das condições de excitação e das características do material, podendo ser de origem eletrônico, nuclear, eletrostricção e térmica (Shapiro e Auston, 1977). A refração NL de origem eletrônica surge quando a amplitude do campo elétrico é grande o suficiente para induzir uma distorção da nuvem eletrônica dos átomos em estudo (Ocas, 2012). Por outro lado, a origem nuclear refere-se ao rearranjo da posição dos núcleos no potencial modificado devido aos rearranjos dos elétrons, tendo como fenômenos característicos a: reorientação, redistribuição, vibração e libração molecular (Crispim, 2022). Já a origem por eletrostricção é causada pelas variações na densidade do meio induzidas pelo campo elétrico incidente, isto é, pelo deslocamento de moléculas para as regiões de maior intensidade (Butcher e Cotter, 1990). Finalmente, a origem térmica da refração NL surge



como produto do aquecimento do meio pela absorção de radiação. Todos esses fenômenos capazes de induzir uma contribuição NL para o índice de refração apresentam tempos de respostas diferentes, variando de fentossegundos para os efeitos eletrônicos, picossegundos para os efeitos nucleares até milissegundos para os efeitos térmicos.

Para fins desta dissertação, discutimos a relação entre o índice de refração NL e a suscetibilidade de terceira ordem. Para isso, consideramos uma onda plana incidente, cujo campo elétrico, na forma escalar, pode ser escrito como:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz), \quad (43)$$

e uma polarização NL de terceira ordem, também na forma escalar:

$$P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^{(3)}(t). \quad (44)$$

Ao substituir a equação 43 na 44, temos:

$$P^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz), \quad (45)$$

e substituindo a identidade  $\cos^3(\theta) = \frac{1}{4}\cos(3\theta) + \frac{3}{4}\cos(\theta)$  na equação 45, obtemos:

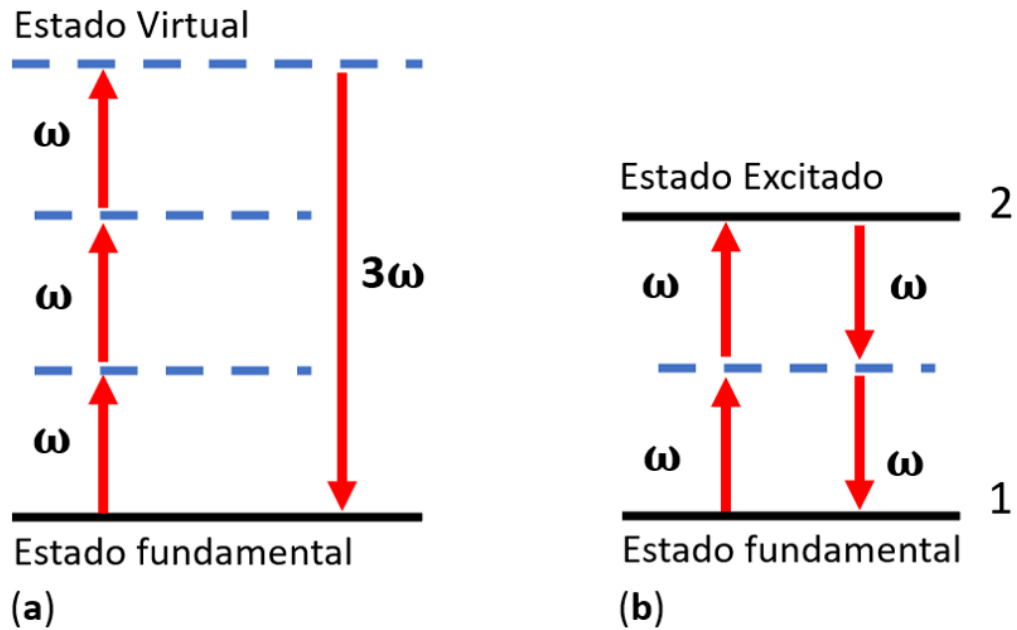
$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4}\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos[3(\omega t - kz)] + \frac{3}{4}\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t - kz), \quad (46)$$

mostrando contribuições da polarização de terceira ordem que oscilam com duas frequências distintas:  $3\omega$  e  $\omega$  (sendo  $\omega$  a mesma frequência do campo incidente). A componente que oscila com a frequência  $3\omega$  contribui com o fenômeno de geração de terceiro harmônico (THG), como mostra a figura 1(a). Este processo pode ser entendido como a aniquilação simultânea de três fótons com frequência  $\omega$ , resultando na geração de um fóton com o triplo de frequência ( $3\omega$ ). Por outro lado, o segundo termo presente na equação 46 oscila na mesma frequência da onda incidente, dando origem ao efeito Kerr óptico, como mostra a figura 1(b).

Nesta dissertação temos interesse apenas no estudo do efeito Kerr óptico, já que ele é responsável pela dependência do índice de refração com a intensidade do campo incidente, como mostrado a seguir. Assim, definimos a contribuição do efeito Kerr óptico para a polarização da seguinte forma:

$$P_{Kerr}^{(3)}(t) = \frac{3}{4}\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos(\omega t - kz), \quad (47)$$

Figura 1 – Fenômenos ópticos NLs relacionados à suscetibilidade óptica de terceira ordem: (a) THG e (b) efeito Kerr.



Fonte: Adaptado de Boyd (1992)

o que nos permite escrever a polarização total, considerando as contribuições linear e NL, da forma:

$$P(t) = P^{(1)}(t) + P_{Kerr}^{(3)}(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2]E_0\cos(\omega t - kz). \quad (48)$$

Cabe mencionar que nesta seção as suscetibilidades estão sendo consideradas quantidades reais. Sabendo que  $P(t) = \varepsilon_0\chi E$ , temos que a suscetibilidade total é dada por:

$$\chi = \chi^{(1)} + \frac{3}{4}\chi^{(3)}E_0^2, \quad (49)$$

ou considerando a relação entre a intensidade de uma onda plana que se propaga através de um meio, na direção  $z$ , e a amplitude do campo elétrico na forma (Demtröder, 2014):

$$I = \frac{1}{2}\varepsilon_0cn_0E_0^2, \quad (50)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear do meio e  $c$  é a velocidade da luz no vácuo. Temos que a suscetibilidade pode ser escrita como:

$$\chi = \chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0n_0}\chi^{(3)}I. \quad (51)$$

Sabendo que (Boyd, 2007):

$$\chi = n^2 - 1, \quad (52)$$

temos que o índice de refração total,  $n$ , considerando as contribuições linear e NL de terceira ordem, é dado por:

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0 n_0} \chi^{(3)} I. \quad (53)$$

Finalmente, por utilizar a expansão em série de Taylor, considerando que o termo NL é comparativamente menor que o termo linear, é possível expressar o índice de refração total da seguinte maneira:

$$n \approx n_0 + \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)} I, \quad (54)$$

com o índice de refração linear dado por  $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$  e o índice de refração NL dado por  $n_2 = \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \chi^{(3)}$ , de tal forma que:

$$n \approx n_0 + n_2 I. \quad (55)$$

Na literatura científica, uma forma mais comum de observar a expressão do índice de refração NL é da forma:

$$n_2 = \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \text{Re}[\chi^{(3)}], \quad (56)$$

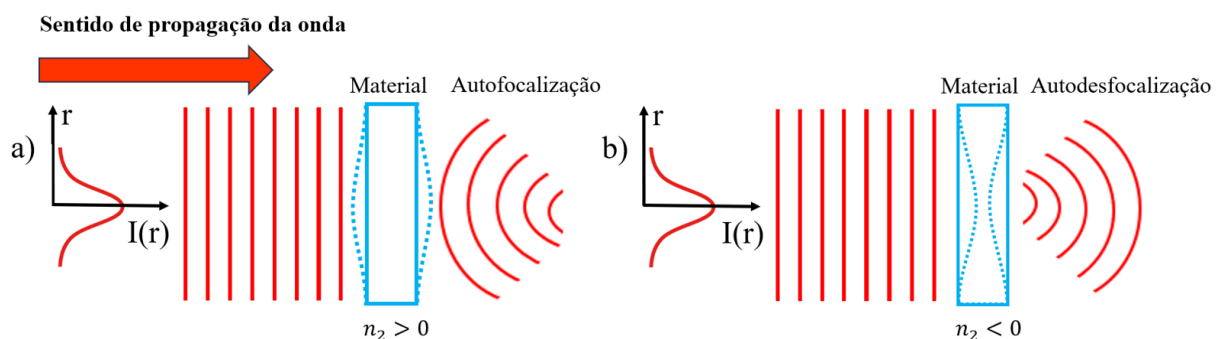
onde  $\chi^{(3)}$  pode ser simplesmente trocada por  $\text{Re}[\chi^{(3)}]$ , pois nesta dedução foi considerado que as suscetibilidades são grandezas reais. Contudo, quando efeitos dissipativos são levados em consideração, a parte real da suscetibilidade NL corresponde à contribuição relevante para o índice de refração NL.

Como pode ser observado na equação 55, o efeito Kerr óptico é responsável pelas variações do índice de refração total de um meio que depende da intensidade do campo incidente. Assim, quando um feixe de luz apresenta uma distribuição de intensidade que varia no espaço,  $I(r)$ , o índice de refração do meio pode ser modulado seguindo o perfil de intensidade do feixe. Essa modulação da origem aos fenômenos de autofocalização e autodesfocalização, os quais são discutidos a seguir.

### 2.4.1 Efeitos de autofocalização e autodesfocalização

A figura 2 ilustra a deformação que sofre a frente de onda de feixes de luz laser submetidos aos fenômenos de autofocalização e autodesfocalização, induzidos em decorrência do efeito Kerr óptico. Ambos os fenômenos ópticos NL ocorrem devido à modulação do índice de refração em meios expostos a altas intensidades dos campos ópticos, seguindo o perfil de refração em meios expostos a altas intensidades dos campos ópticos, seguindo o perfil de intensidade do feixe incidente. Nesta dissertação exploramos o caso de um feixe laser com distribuição de intensidade Gaussiana. Conforme mostrado na figura 2(a), um feixe gaussiano, com uma frente de onda plana, que interage com um meio material que possui um índice de refração NL positivo,  $n_2 > 0$ , sofre a deformação da sua frente de onda em um caminho similar à ação produzida por uma lente convergente, focalizando o feixe de luz transmitido em uma região posterior à amostra. Essa deformação ocorre devido ao índice de refração total,  $n$ , ser maior na região central do feixe incidente que nas bordas. Isto é, devido a intensidade do feixe gaussiano ser maior no centro, o índice de refração total é representado pela equação 55, com  $n \approx n_0 + n_2 I > n_0$ . Enquanto que nas bordas, como a intensidade do feixe gaussiano tende a zero, então  $n \approx n_0$ . Essa modulação do índice de refração causa que a velocidade de propagação da onda também varie dentro do meio, sendo mais lenta na região central (maior índice de refração) em comparação com as bordas (menor índice de refração). Como resultado da diferença de velocidade de propagação da onda dentro do meio, a frente de onda se curva após emergir do meio NL.

Figura 2 – Deformação da frente de onda de um feixe gaussiano devido aos efeitos de a) autofocalização e b) autodesfocalização.



Fonte: Autor, 2023

Pelo contrário, em um meio com índice de refração NL negativo,  $n_2 < 0$ , o comportamento da frente de onda do feixe transmitido assemelha-se ao de uma lente divergente, conforme

mostra a figura 2(b). Isto ocorre devido à modulação do índice de refração total, que neste caso é maior nas bordas em comparação com a região central do feixe.

Nesta dissertação, exploram-se os efeitos de autofocalização e autodesfocalização por meio da técnica de Z-scan (Sheik-Bahae et al., 1990), e suas variações, tais como a técnica de RZ-scan (Petrov, Gomes e Araújo, 1994) e IC-scan (Crispim et al., 2023). Tais técnicas são empregadas com o propósito de medir o índice de refração NL de diversos materiais, os quais podem apresentar alto índice de opacidade e espalhamento.

## 2.5 ABSORÇÃO NÃO LINEAR

Na seção anterior, tratamos a refração NL proveniente da parte real da suscetibilidade de terceira ordem. Contudo, a suscetibilidade é uma grandeza física que pode apresentar valores complexos. Neste caso, o fenômeno de absorção NL surge como a contribuição da parte imaginária da suscetibilidade NL, que traz uma contribuição ao coeficiente de absorção total que depende da intensidade. Logo, fazendo uma analogia com a refração NL, podemos expressar o coeficiente de absorção total a partir de sua contribuição linear e NL, da forma:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \alpha^{(NL)}I, \quad (57)$$

onde o coeficiente de absorção NL,  $\alpha^{(NL)}$ , pode dar origem a fenômenos dependentes da intensidade que produzem a perda ou saturação de um feixe transmitido por um meio NL, tais como os processos de absorção de dois fótons (2PA) e absorção saturada, respectivamente. Na literatura científica, existem várias formas da exploração destes fenômenos para serem usados em sistemas laser Q-switched por meio da absorção saturada (Hercher, 1967), bem como a construção de limitadores ópticos por meio da absorção de dois fótons (Tutt e Boggess, 1993). Uma breve descrição de alguns fenômenos relacionados à absorção não linear são discutidos a seguir.

### 2.5.1 Absorção saturada de um fóton

A absorção de um fóton (1PA, pelas suas siglas em inglês: *one-photon absorption*) é o fenômeno típico de absorção linear, onde a energia de um fóton é absorvida pelo meio para transferir um elétron do estado fundamental para um estado excitado de maior energia. Neste

caso, o fenômeno de 1PA é independente da intensidade do feixe incidente. Contudo, existe a possibilidade de um sistema ao ser irradiado por um campo óptico intenso apresentar uma absorção de luz que diminui à medida que a intensidade aumenta. Isto pode ocorrer devido aos átomos ou moléculas presentes no meio, que inicialmente se encontram em seu estado fundamental, sejam excitados para estados de energia superior a uma taxa de absorção muito maior do que a taxa de decaimento. Como consequência, a transição atinge sua taxa máxima de absorção, resultando na saturação subsequente da absorção (Oliveira, 2021). Esse fenômeno é conhecido como absorção saturada de 1 fóton, ou simplesmente absorção saturada.

Uma expressão que é utilizada para modelar o fenômeno de absorção saturada em materiais homogêneos é descrita por (Yang et al., 1992):

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (58)$$

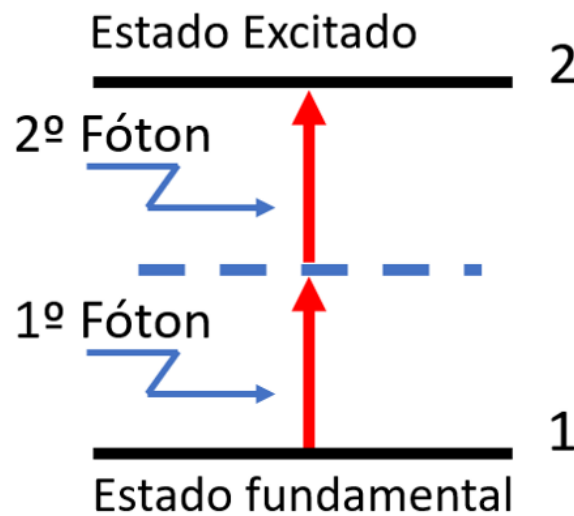
onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear (1PA). A equação 58 permite entender de forma detalhada a relação entre a intensidade da luz incidente,  $I$ , e o processo de saturação da absorção, que ocorre para uma intensidade de saturação  $I_s$ . Por exemplo, para  $I \ll I_s$ , a equação 58 pode ser expressa, em primeira aproximação, como:  $\alpha \approx \alpha_0$ , correspondente ao regime de absorção linear. Para magnitudes de  $I$  comparáveis, porém menores, que  $I_s$ , obtemos um coeficiente de absorção que diminui linearmente com a intensidade, da forma:  $\alpha \approx \alpha_0(1 - I/I_s)$ , a partir da expansão em série de Taylor. Essa região de intensidade é responsável por indicar o estágio inicial do processo de saturação do estado excitado. Para  $I$  acima de  $I_s$  o coeficiente de absorção mostra uma saturação com o aumento de  $I$  que varia conforme a equação 58, porém, com magnitude menor que o coeficiente de absorção linear.

Do ponto de vista experimental, induzir a saturação da absorção de uma amostra requer a consideração de critérios fundamentais, tais como: identificar a faixa de comprimentos de onda em que o meio apresenta uma maior absorção linear, aumentando a probabilidade da sua saturação. Por exemplo, usar uma fonte de excitação ressonante com os níveis de energia da amostra. Este procedimento pode ser viabilizado através de uma caracterização prévia das amostras usando espectroscopia de absorção linear, mediante um espectrofotômetro UV-Vis-NIR.

### 2.5.2 Absorção de dois fótons

Em um sistema de dois níveis, como apresentado na figura 3, a transição que o elétron faz do estado fundamental para um estado excitado através da absorção simultânea de dois fótons, mediado por estados virtuais, é conhecida como absorção de dois fótons (2PA).

Figura 3 – Diagrama esquemático da absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis reais de energia, incluindo os estados fundamental e excitado, enquanto a linha pontilhada indica o nível virtual, que corresponde ao estado intermediário.



Fonte: Autor, 2023

A 2PA tipicamente ocorre para altas intensidades do feixe incidente, uma vez que esse fenômeno requer um maior número de fótons presentes para induzir a transição entre os níveis de energia. Desta forma, contrário aos efeitos de saturação da absorção, a 2PA é um fenômeno que contribui ao aumento com a intensidade do coeficiente de absorção total, aumentando as perdas de intensidade na transmissão. Assim, a variação da intensidade de um feixe de luz que atravessa um meio NL, com coeficiente de 2PA, pode ser expressa da seguinte maneira (Ocas, 2017):

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2, \quad (59)$$

onde o eixo  $z$  define a direção de propagação do campo incidente,  $\alpha_0$  e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção linear e de 2PA, respectivamente.

Como mencionamos anteriormente, a absorção NL surge como uma contribuição da parte imaginária da suscetibilidade NL. No caso da 2PA,  $\alpha_2$  apresenta uma relação com a suscetibilidade de terceira ordem, dada por (Oliveira, 2010):

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2\varepsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}]. \quad (60)$$

Para o estudo experimental da 2PA, também é crucial identificar algumas características ópticas, no regime linear, dos meios a serem estudados. Por exemplo, uma maior probabilidade de observar o fenômeno de 2PA ocorre quando a região espectral que a amostra absorve energia corresponde à metade do comprimento de onda de excitação. De forma que seja necessário utilizar dois fótons do campo incidente para atingir a faixa de comprimentos de onda de absorção do meio NL. Cabe mencionar que, de forma similar à absorção saturada de 1 fóton, a 2PA também pode apresentar saturação, quando a intensidade de excitação for alta suficiente para induzir a saturação da taxa de transferência para o estado excitado. O efeito de saturação da 2PA é discutido nesta dissertação, no próximo capítulo, a partir da caracterização NL de nossas amostras.

### 2.5.3 Absorção de estado excitado

O fenômeno de absorção de estado excitado (ESA, do inglês *excited-state absorption*) consiste em um estágio subsequente ao de absorção de um fóton. Apesar da sua transição também requerer a absorção de 2 fótons, sua dinâmica é diferente do processo de 2PA. No ESA, após a absorção de um fóton do estado fundamental,  $|1\rangle$ , para um estado excitado  $|2\rangle$ , o meio tem a capacidade de absorver mais um fóton sequencialmente para realizar uma transição adicional do estado excitado  $|2\rangle$  para um estado excitado  $|3\rangle$  de maior energia (Ocas, 2017). Diferentemente da 2PA, no ESA a absorção dos dois fótons é sequencial (e não simultânea) e é mediado por um estado excitado real (e não virtual).

Em muitos casos, a ESA ocorre após o processo da saturação da absorção de um fóton. Nesse caso, o processo é conhecido como absorção saturada reversa, pois a ESA permite que o meio volte a absorver após saturar (Tutt e Boggess, 1993). Essa abordagem pode ser matematicamente analisada por expressar a densidade populacional dos átomos ou moléculas do estado excitado  $|2\rangle$  em função da densidade populacional do estado fundamental  $|1\rangle$  da seguinte maneira:

$$N_2 \approx \sigma_{12} N_1 I, \quad (61)$$

onde,  $N_2$  é o número de átomos ou moléculas no primeiro estado excitado (estado  $|2\rangle$ ),  $I$  é a



intensidade da radiação incidente e  $\sigma_{12}$  é a seção de choque de absorção entre os estados  $|1\rangle$  e  $|2\rangle$ . Desta forma, a quantidade de átomos ou moléculas no estado  $|2\rangle$  continua a crescer à medida que a intensidade incidente  $I$  aumenta até que o estado excitado  $|2\rangle$  seja saturado. Entretanto, é viável reverter essa saturação através da realização de transições adicionais, com a transição de um fóton do estado excitado  $|2\rangle$  para o estado excitado  $|3\rangle$ , o que resulta na redução da densidade populacional no estado excitado  $|2\rangle$ . Essas transições podem ocorrer contanto que a seção de choque de absorção  $\sigma_{23}$  seja consideravelmente maior do que  $\sigma_{12}$ . Desta forma, levando em consideração a condição de estado estacionário, a alteração da intensidade do feixe laser no meio NL ao longo de sua direção de propagação pode ser representada da seguinte maneira:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I - N_2\sigma_{23}I. \quad (62)$$

No cenário mais simplificado, podemos considerar que  $N_1 \gg N_2, N_3 = 0$  e  $N_1 = N_0$ , onde  $N_0$  representa a densidade numérica dos átomos ou moléculas absorventes. Portanto, a equação 62 é reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}N_0I - b\sigma_{12}\sigma_{23}N_0I^2, \quad (63)$$

onde  $b$  é um coeficiente de proporcionalidade. Por fazer uma mudança de variáveis, da forma:  $\alpha_0 = \sigma_{12}N_0$  como o coeficiente de absorção linear e  $\alpha'_2 = b\sigma_{12}\sigma_{23}N_0$  como o coeficiente de absorção NL, podemos retornar a equação 60, que mostra a sua semelhança com o processo de 2PA.

## 2.6 TÉCNICA DE Z-SCAN POR REFLEXÃO (RZ-SCAN) PARA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NÃO LINEAR

Considerando a relevância dos fenômenos de refração NL e absorção NL, apresentados anteriormente, diversos métodos experimentais foram desenvolvidos para sua caracterização numa ampla gama de materiais. Em (Araújo, Gomes e Boudebs, 2016) é apresentado uma revisão geral de diversos métodos experimentais usados para medir a resposta NL de materiais, discutindo sua metodologia experimental, vantagens e limitações. Nesta dissertação, focaremos nosso estudo na técnica de *Z-scan* e algumas das suas variantes, por representar uma

técnica que combina alta sensibilidade, precisão, simplicidade experimental e confiabilidade nos resultados (Oliveira, 2021).

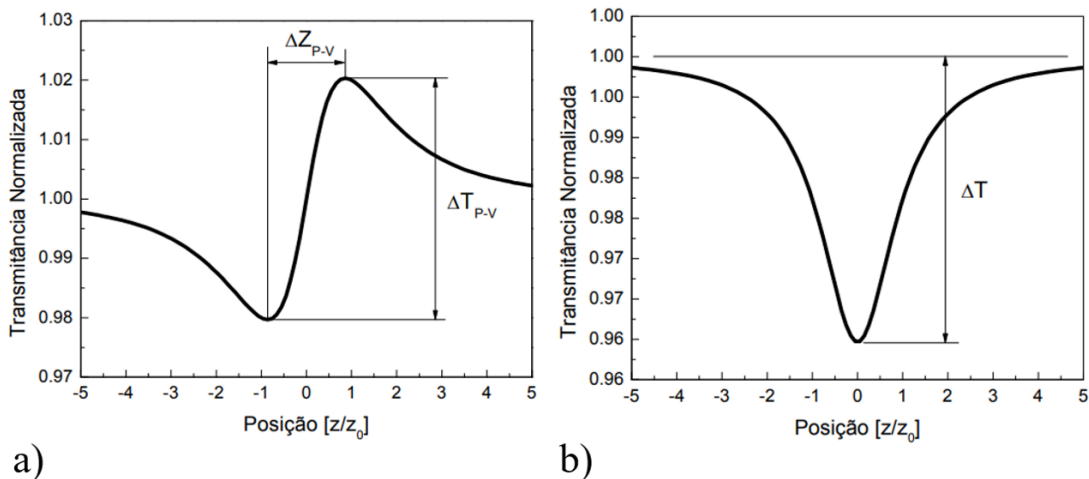
Iniciaremos nossas discussões pela técnica convencional de *Z-scan* por transmissão. Essa técnica, a qual chamaremos de TZ-scan, se destaca como um método altamente sensível e direto para determinar tanto o sinal quanto a magnitude da parte real e imaginária da suscetibilidade de terceira ordem dos meios NLs. Tais parâmetros estão diretamente relacionados ao índice de refração NL e ao coeficiente de absorção NL, respectivamente. A técnica de TZ-scan é aplicável a uma variedade de materiais NLs, incluindo aqueles nas fases líquida, coloidal ou vítrea (Sheik-Bahae et al., 1990).

A técnica de TZ-scan opera através da análise da transmissão de luz laser quando interage com um meio NL fino, o qual se desloca no eixo de propagação (eixo Z) numa região de maior intensidade (nas vizinhanças do plano focal da lente que focaliza o laser). Em decorrência do deslocamento da amostra ao longo da região confocal, o meio NL sofre a interação com o feixe de luz em diferentes intensidades, dependendo da posição da amostra em relação ao ponto focal. Nesse contexto, a luz transmitida pela amostra NL é detectada em campo distante, para cada posição no eixo Z, através de duas configurações: fenda aberta (OA, do inglês *open aperture*), utilizada para medir o coeficiente de absorção NL; e fenda fechada (CA, do inglês *closed aperture*), empregada para medir o índice de refração NL.

Na configuração de fenda fechada, as curvas de TZ-scan apresentam um perfil pico-vale (ou vice versa), como mostrado na figura 4(a). Essa figura foi construída medindo a transmitância normalizada,  $T(z) = \frac{P_z}{P_{z=\infty}}$ , em função da posição da amostra no eixo Z. Aqui,  $P_z$  corresponde à potência transmitida quando a amostra está localizada em uma região próxima ao foco (região de maior intensidade), e  $P_{z=\infty}$  é a potência transmitida quando a amostra se encontra em uma região distante do foco, onde predominam apenas os efeitos lineares (Mendonça et al., 1999). A presença de uma fenda na frente do fotodetector que coleta as potências é fundamental para que a curva de transmitância seja o resultado das variações de fase NL induzidos no feixe, devido aos efeitos de autofocalização e/ou autodesfocalização, descritos na seção 2.4.1. Desta forma, a magnitude do índice de refração NL que causa essas variações de transmitância pode ser medido através da distância em transmitância entre o pico e vale da curva de TZ-scan, usando a expressão:  $\Delta T(z) = 0,406kn_2IL$ , onde  $k$  é o número de onda,  $I$  é a intensidade incidente e  $L$  é o comprimento efetivo da amostra (Sheik-Bahae et al., 1990). Ao mesmo tempo, o sinal de  $n_2$  pode ser facilmente obtido visualizando o perfil da curva de TZ-scan. Se, da esquerda ( $Z < 0$ ) para direita ( $Z > 0$ ), a curva apresenta um vale seguido por

um pico, então  $n_2 > 0$  (meio autofocalizador). Porém, se a curva apresenta um pico seguido por um vale, então  $n_2 < 0$  (meio autodesfocalizador).

Figura 4 – a) Curva de z-scan para uma amostra que exibe  $n_2 > 0$ . b) E para uma amostra que exibe  $\alpha_2 > 0$ .



Fonte: Adaptado de Malagon (2008)

Por outro lado, na configuração de fenda aberta, a fenda é removida da frente do fotodetector, para que toda a luz transmitida pela amostra seja coletada. Muitas vezes, uma lente é usada na frente do fotodetector para assegurar uma captura completa da luz transmitida. Neste caso, a curva de transmitância é sensível apenas a variações da amplitude do campo (ficando insensível as variações de fase). Consequentemente, uma curva característica da OA TZ-scan apresenta apenas um pico (ou vale) na região de maior intensidade do feixe (ao redor de  $Z = 0$ ), como mostra na figura 4(b). De forma análoga à fenda fechada, a magnitude do coeficiente de absorção NL pode ser medido pela expressão:  $\Delta T(z) = 2^{-3/2}\alpha_2 IL$  (Falcão-Filho, Araújo e Rodrigues, 2007). Enquanto o sinal de  $\alpha_2$  é positivo para um vale e negativo para um pico, representando efeitos tais como: 2PA e absorção saturada, respectivamente.

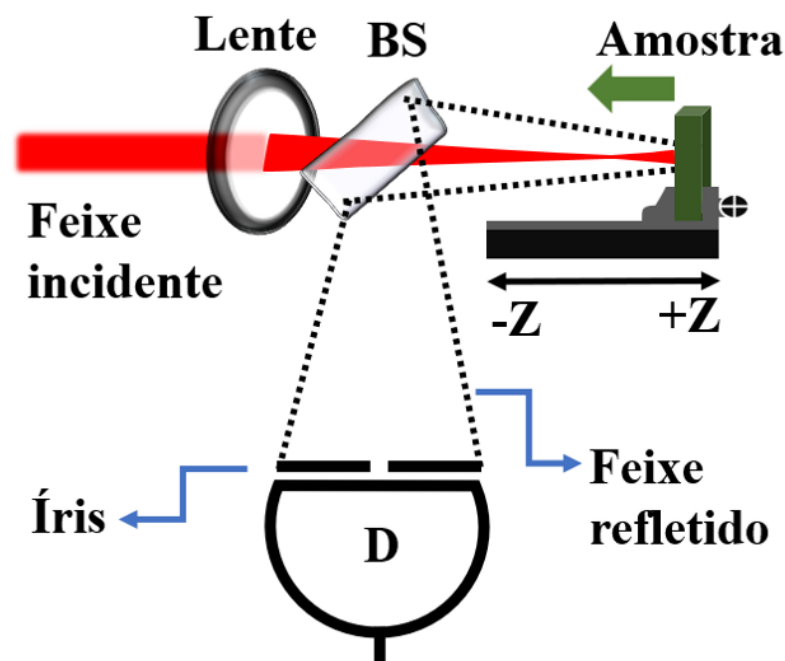
Apesar da ampla utilidade da técnica de TZ-scan, esta encontra suas limitações quando empregada em materiais opacos ou que apresentam espalhamento de luz. Isto ocorre pois a TZ-scan requer materiais transparentes, nos quais a luz pode ser transmitida, permitindo uma análise precisa dos efeitos NLs do meio. Para superar essa limitação, uma variante da técnica TZ-scan que opera por reflexão, denominada RZ-scan foi introduzida por (Petrov, Gomes e Araújo, 1994). Nesse estudo foram investigadas, as mudanças na distribuição espacial de um feixe gaussiano após ser refletido por uma superfície de um material altamente absorvedor. Nesta dissertação usamos a técnica de RZ-scan para medir a resposta NL de meios opacos, adicionando a influência de efeitos de saturação na refração NL e absorção NL. Para isso,

nesta seção discutiremos os fundamentos básicos da teoria da técnica de RZ-scan, descrita por (Petrov, Gomes e Araújo, 1994).

### 2.6.1 Descrição da técnica de RZ-scan

Para a técnica de RZ-scan utiliza-se um laser, operando no modo gaussiano fundamental ( $TEM_{00}$ ) (Siegman, 1986). Este feixe alcança sua intensidade máxima no centro, diminuindo gradualmente à medida que nos afastamos radialmente do ponto central. A configuração experimental do RZ-scan é análoga àquela do TZ-scan, tendo uma representação simplificada da técnica na figura 5. Nesse arranjo, o feixe laser é focalizado por uma lente, de forma a permitir que a amostra sinta diferentes intensidades de excitação em cada posição, ao longo da varredura. Após interação com o meio NL, o feixe refletido pela superfície da amostra percorre o caminho do feixe incidente, porém com sentido contrário, até alcançar o divisor de feixe (BS, do inglês *beam splitter*). No BS, parte do feixe é desviado para a posição do detector, em campo distante. Uma íris é colocada na frente do fotodetector para a configuração de fenda fechada, e removida para fenda aberta.

Figura 5 – Configuração experimental simplificada para a medição de RZ-scan utilizada para avaliar a distorção de fase. A sigla 'BS' refere-se ao divisor de feixe.



Fonte: Autor, 2023

De forma análoga a TZ-scan, é realizado uma varredura da amostra ao longo do eixo Z,

na região confocal, induzindo a observação de efeitos NLs com diferentes intensidades, até a região distante do ponto focal onde os efeitos NLs são desprezíveis. As configurações de fenda fechada e fenda aberta trabalham de forma análoga ao TZ-scan, porém são utilizadas para medir o índice de refração NL e de absorção NL, através de uma metodologia diferente, como discutido a seguir.

### Descrição teórica

A expressão matemática que descreve a amplitude de um campo elétrico  $TEM_{00}$ , considerando a polarização na direção  $x$  e propagação na direção  $z$ , é dada por (Saleh e Teich, 2019):

$$\mathbf{E}(r, z) = E_0 \hat{\mathbf{i}} \frac{W_0}{W(z)} \exp\left(\frac{-2r^2}{W(z)^2}\right) \exp\left[-i\left(kz + k\frac{r^2}{2R(z)} - \varphi(z)\right)\right], \quad (64)$$

onde  $E_0$  representa a amplitude do campo elétrico,  $W_0$  é a cintura do feixe,  $W(z)$  é o raio do feixe ao longo do eixo  $z$ ,  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  é o número de onda,  $r$  é a distância radial a partir do eixo central do feixe,  $R(z)$  representa o raio de curvatura da frente de onda ao longo de  $z$ , e  $\varphi(z)$  é a fase de Gouy. Para um feixe Gaussiano, sabe-se que:  $W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$ ,  $R(z) = z\left[1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right]$  e  $\varphi(z) = \arctan \frac{z}{z_0}$ , com  $z_0 = \frac{\pi W_0^2}{\lambda}$  sendo o comprimento de Rayleigh.

Para representar o feixe refletido por uma superfície, utilizamos o coeficiente de Fresnel, o qual foi deduzido no Apêndice A, e descrito por:

$$R(r, z) = \frac{[\tilde{n}(r, z) - 1]}{[\tilde{n}(r, z) + 1]}, \quad (65)$$

com

$$\tilde{n}(r, z) = n_0 + i\kappa_0, \quad (66)$$

sendo o índice de refração complexo, cuja parte real representa o índice de refração obtido a partir da razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo e no meio, e parte imaginária representa o coeficiente de extinção,  $\kappa_0$ . Neste caso, a extinção é um fenômeno que engloba a absorção e o espalhamento de luz, ambos sendo contribuições para a atenuação (ou extinção) de intensidade de um feixe transmitido por uma amostra.

Considerando as contribuições NLs para o índice de refração complexo, podemos reescrever a equação 66, por:

$$\tilde{n}(I) = [n_0 + i\kappa_0] + [n_2 + i\kappa_2]I, \quad (67)$$

onde,  $n_2$  representa índice de refração NL e  $\kappa_2$  o coeficiente de extinção NL. Quando o meio não apresenta espalhamento de luz,  $\kappa_2 = \alpha_2$ , e a extinção deve-se puramente à absorção de luz.

Substituindo a equação 67 na equação 65, podemos, em primeira aproximação, expressar o coeficiente de Fresnel na forma:

$$R(r, z) \approx R_0 + R_N[\Delta n(r, z) + i\Delta\kappa(r, z)], \quad (68)$$

como  $\Delta n(r, z) = n_2 I(r, z)$ ,  $\Delta\kappa(r, z) = \kappa_2 I(r, z)$  e o coeficiente de reflexão linear dado por:

$$R_0 = \frac{[n_0 + i\kappa_0 - 1]}{[n_0 + i\kappa_0 + 1]}, \quad (69)$$

assim como o coeficiente de reflexão NL, escrito da forma:

$$R_N = \frac{\partial R(r, z)}{\partial n} = -i \frac{\partial R(r, z)}{\partial \kappa} = \frac{2}{(n_0 + i\kappa_0 + 1)^2}. \quad (70)$$

De tal forma que, o feixe refletido a partir das diferentes posições da amostra, ao longo do eixo  $z$ , é dado pelo produto entre o campo elétrico dado pela equação 64 e o coeficiente de Fresnel, dado pela equação 68. Assim, o módulo do campo da onda refletida pela amostra é escrito como (Petrov, Gomes e Araújo, 1996):

$$E_R(r, z) = R_0 \exp\left[-i\left(P_0(z) + \frac{kr^2}{2q_0(z)}\right)\right] + R_N(n_2 + i\kappa_2)E_0^2\left[1 + \frac{z}{z_0}\right]^{-1} \exp\left[-i\left(P_0(z) + \frac{kr^2}{2Q_0(z)}\right)\right], \quad (71)$$

onde  $q_0(z) = z + iz_0$ ,  $P_0(z) = -i(1 - iz/z_0)$  e  $\frac{1}{Q_0(z)} = \frac{1}{q_0(z)} - \frac{i}{kW(z)^2/4}$ . Na equação 71, o primeiro termo está associado à efeitos lineares, enquanto o segundo termo corresponde à efeitos NLs.

A equação 71 descreve o campo refletido pela superfície da amostra. Ao analisarmos uma amostra sob a forma de filme fino, podemos descrever o campo de saída na interface frontal ( $z = Z$ ) após a onda transmitida passar 2m vezes através do filme da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
E_m^{(b)}(r, Z) = & E_0 T_0^2 |R_0|^{2m-1} \exp(-m\alpha_0 D) \exp(-i2mkn_0 D) \\
& \exp\left\{-i\left[P_m(Z) + \frac{kr^2}{2q_m(Z)}\right]\right\} \\
& [1 + \alpha_2 I_0(r, Z) T_0^2 n_0 D_{\text{eff}}] \sum_{p=0}^{2m-1} \left[-i \frac{kn_2}{\alpha_2} R_0^{2p} \exp(-p\alpha_0 D)\right],
\end{aligned} \tag{72}$$

onde  $q_m(z) = q_0(z) + i2mD/n_0$  e  $P_m(z) = P_0(z) - i\ln\{1 + [2mD/q_0(z)n_0]\}$  são os parâmetros complexos do feixe gaussiano transmitido através do filme.

Agora, o campo total na fase de saída ( $z = Z$ ) pode ser escrito como:

$$E_T(r, Z) = E^{(S)}(r, Z) + \sum_{m=1}^{\infty} E_m^{(b)}(r, Z). \tag{73}$$

Os termos  $E^{(S)}(r, Z)$  e  $E_m^{(b)}(r, Z)$  na equação 73 correspondem a uma soma de feixes gaussianos. O termo  $E^{(S)}(r, Z)$  denota o feixe refletido pela primeira superfície, enquanto  $E_m^{(b)}(r, Z)$  representa o feixe transmitido pela primeira superfície. Este último sofre múltiplas reflexões entre a segunda e a primeira superfície, comportando-se como um ressonador Fabry-Perot, para finalmente ser transmitido pela face frontal ( $z = Z$ ). A distribuição do campo em uma abertura situada a uma distância  $Z + L$  da superfície frontal do filme é determinada utilizando a bem conhecida lei de transformação dos parâmetros do feixe gaussiano  $P(z)$  e  $q(z)$  (Petrov, 1996):

$$P_m^a(Z + L) = P_m^S(Z) - i\ln\left[1 + \frac{Z + L}{q_m^S(Z)}\right] \quad q_m^a(Z + L) = q_m^S(Z) + (Z + L), \tag{74}$$

onde  $P_m^a$  e  $q_m^a$  são os parâmetros complexos do feixe na abertura, e  $P_m^S$  e  $q_m^S$  os parâmetros complexos do feixe na superfície frontal do filme.

Assim, a refletância da amostra em relação a  $Z$  para diferentes parâmetros não lineares pode ser expressa da seguinte forma:

$$R(Z) = \frac{\int_0^{r_{ap}} r |E_T^{ap}(r, Z)|^2 dr}{\int_0^{r_{ap}} |E_T^{ap}(r, Z)|_{n_2=0, \kappa_2=0, U=0}^2 dr}, \tag{75}$$

onde  $r_{ap}$  é o raio da abertura e  $E_T^{ap}(r, Z)$  é o campo refletido total na abertura.

Para propagar o feixe refletido até o detector na região de campo distante, utiliza-se um método de decomposição gaussiana, semelhante ao empregado por (Sheik-Bahae et al., 1990).

Este método permite incorporar as propriedades de um feixe gaussiano (Kogelnik e Li, 1966), considerando a distribuição de intensidade refletida na abertura.

Para medidas de CA RZ-scan, a refletância, no eixo da abertura ( $r_a \rightarrow 0$ ), é descrita por (Petrov, 1996):

$$R_{CA}(r, z) = \frac{\left| R_0 G_0^{-1}(z) + \frac{R_N E_0^2 (n_2 + i\kappa_2)}{1 + (z/z_0)^2} G_1^{-1}(z) \right|^2}{\left| R_0 G_0^{-1}(z) \right|^2}, \quad (76)$$

onde  $G_m(z) = [1 + (z + d)z/(z_0^2 + z^2) - i(2m + 1)(z + d)/(kW^2(z)/2)]$ , com  $d$  sendo a distância entre o ponto focal e o plano da abertura. Uma vez que estamos considerando uma abertura muito pequena, na qual  $r_a \rightarrow 0$ , nossa análise se restringe à intensidade no centro do feixe incidente que atinge a íris. Essa aproximação foi realizada por (Petrov, 1996) para facilitar a obtenção de uma expressão analítica que permite ajustar as curvas de RZ-scan.

Para o caso da configuração de OA RZ-scan, fazemos  $r_a \rightarrow \infty$ , e a refletância obtida em campo distante é descrito por (Petrov, 1996):

$$R_{OA}(r, z) = 1 + \frac{R_0}{R_N} \frac{n_2 E_0^2}{1 + (z/z_0)^2}. \quad (77)$$

Das equações 76 e 77 podemos notar que diferente ao TZ-scan, no RZ-scan o índice de refração NL é medido diretamente na configuração de fenda aberta (OA RZ-scan). Enquanto, tanto o índice de refração NL como o coeficiente de absorção NL contribuem para as medidas com a configuração de fenda fechada (CA RZ-scan).

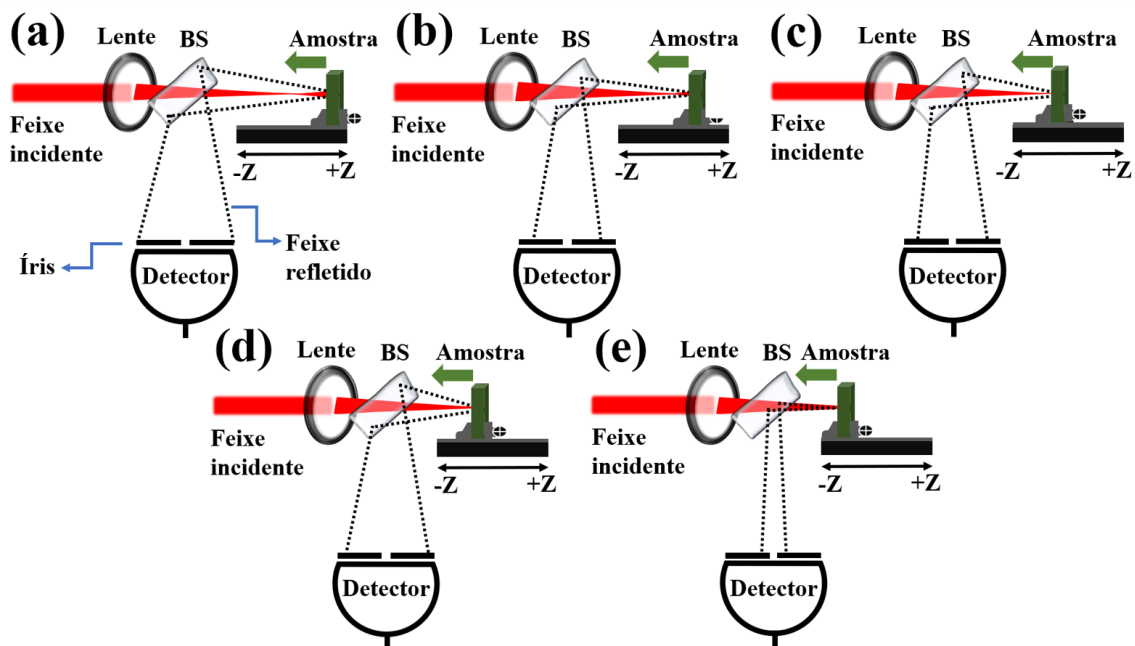
### Descrição das curvas experimentais

A figura 6 representa um cenário experimental que ilustra as variações em intensidade que sofre um feixe ao ser refletido por uma amostra, em diferentes posições ao longo da região confocal. Iniciaremos a interpretação das curvas experimentais de RZ-scan numa situação em que a intensidade do campo incidente é baixa para induzir os efeitos ópticos NLs. Devido a posição da amostra estar variando, enquanto a posição do fotodetector é fixo, se observa que o tamanho do feixe que chega no fotodetector diminui à medida que a amostra se desloca da posição inicial (figura 6(a)) até a posição final da varredura (figura 6(e)). A variação no tamanho do feixe é devido, unicamente, à geometria do experimento. Uma vez que, a distância de propagação do feixe, desde a lente até o fotodetector, varia com a posição da amostra. Quando a amostra está na posição inicial ( $Z > 0$ ), o feixe percorre um caminho maior que na



posição final ( $Z < 0$ ), resultando em uma maior divergência (linear) do feixe. Essa geometria traz características peculiares nas curvas de OA e CA RZ-scan. Numa configuração de RZ-scan de fenda aberta, quando os efeitos NLs são desprezíveis, a curva de refletância é constante, como mostrado pela curva tracejada na figura 7. Isto ocorre porque a potência do feixe refletido é mantida constante ao longo da varredura, e toda a luz refletida é coletada pelo fotodetector. Contudo, quando uma fenda é colocada na frente do fotodetector, com tamanho de abertura fixo (e menor que o tamanho do feixe), a curva de refletância apresenta uma inclinação como mostrado pela curva tracejada em vermelho na figura 8. Assim, concluímos que a inclinação da curva de CA RZ-scan é puramente devido ao regime linear, envolvendo parâmetros como, índice de refração linear da amostra, distância entre o plano focal e o fotodetector, distância da varredura.

Figura 6 – Comportamento do feixe refletido para o regime linear e NL.

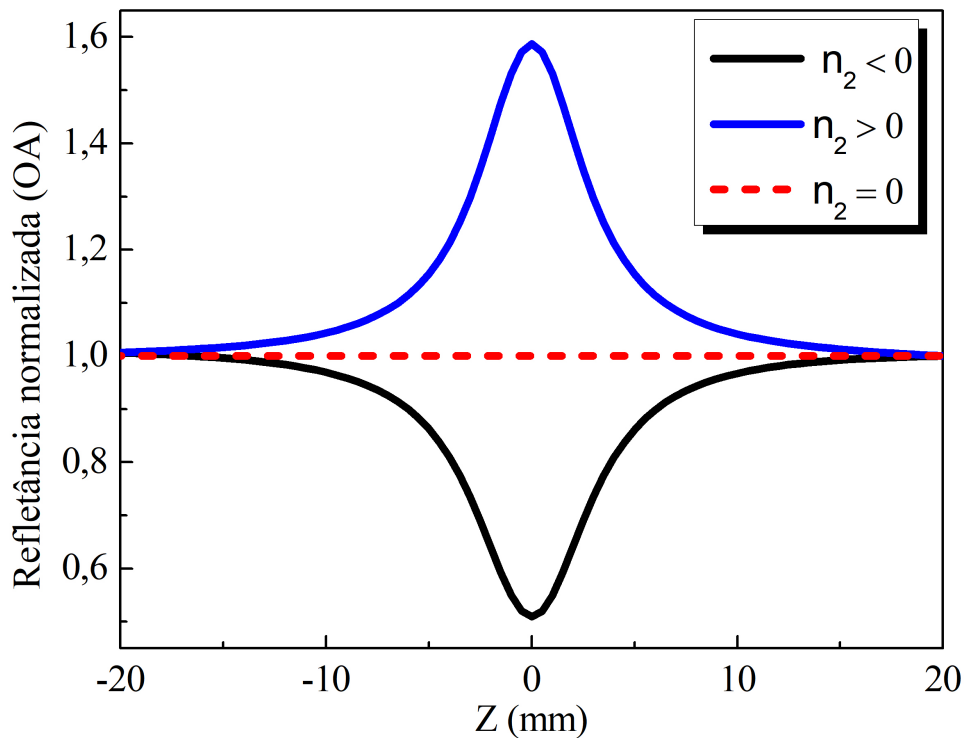


Fonte: Autor, 2023

A mesma figura 6 pode ser utilizada para analisar como o feixe se comporta quando o campo aplicado apresenta uma amplitude alta suficiente para excitar os fenômenos NLs. Nas posições inicial (figura 6(a)) e final (figura 6(e)), o comportamento do feixe refletido é idêntico ao discutido para baixas intensidades de excitação. Isso ocorre porque os efeitos NLs se manifestam apenas na região próxima ao foco da lente, representada nas configurações (b), (c) e (d) da figura 6. Assim, os efeitos NLs na curva de RZ-scan são observados como mudanças nas curvas tracejadas das figuras 7 e 8, na região próxima a  $Z = 0$  (maior intensidade do feixe incidente), nas configurações de fenda aberta e fechada, respectivamente.

Apesar das medidas de CA e OA RZ-scan serem feitas simultaneamente (em uma única varredura), para a medida dos parâmetros NL é necessário iniciar com a análise da curva de fenda aberta, pois ela depende unicamente do  $n_2$ , enquanto a fenda fechada apresenta uma contribuição simultânea de  $n_2$  e  $\kappa_2$ . Assim, na figura 7 mostra-se cálculos da equação 77, onde as variações na amplitude do feixe refletido, na região próxima a  $Z = 0$ , foram induzidos pela refração NL, considerando um  $n_2$  da ordem de  $10^{-12} \text{cm}^2/W$ . Para um  $n_2 < 0$  observamos uma curva de OA RZ-scan que resulta em um mínimo na intensidade refletida pela amostra na região próxima à cintura do feixe. Isto ocorre devido ao  $n_2$  negativo contribuir com a diminuição do índice de refração total do meio, nas regiões de maior intensidade, resultando na diminuição do coeficiente de reflexão de Fresnel,  $R$  (equação 68). Pelo contrário, para  $n_2 > 0$ , observamos como resultado um pico na curva de refletância, na região próxima à cintura do feixe.

Figura 7 – Curvas teóricas de OA RZ-scan para diferentes valores de  $n_2$ . Nas curvas azul e preto foi considerado  $|n_2| = 10^{-12} \text{cm}^2/W$  e  $\kappa_2 = 0$ .

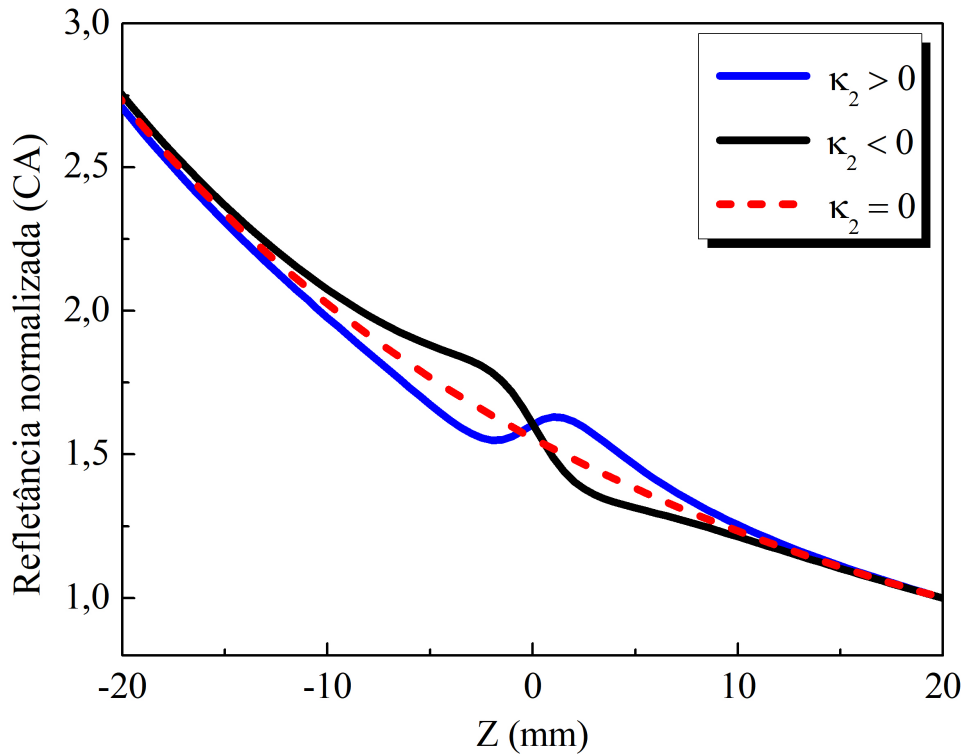


Fonte: Autor, 2023

Por outro lado, para a configuração de fenda fechada, a equação 76 indica que ambos os parâmetros NLs ( $n_2$  e  $\kappa_2$ ) contribuem para as curvas de CA RZ-scan. Por simplicidade, discutiremos o caso no qual  $n_2 = 0$  e  $\kappa_2$  é da ordem de  $10^{-12} \text{cm}^2/W$ . A figura 8 mostra que para  $\kappa_2 < 0$ , a curva de CA RZ-scan apresenta uma estrutura pico-vale por cima da curva

inclinada obtida no regime linear. De forma oposta, para  $\kappa_2 > 0$  a curva de refletância mostra uma estrutura de vale-pico.

Figura 8 – Curvas teóricas de CA RZ-scan para diferentes valores de  $\kappa_2$ . Nas curvas azul e preto foi considerado  $|\kappa_2| = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$  e  $n_2 = 0$ .



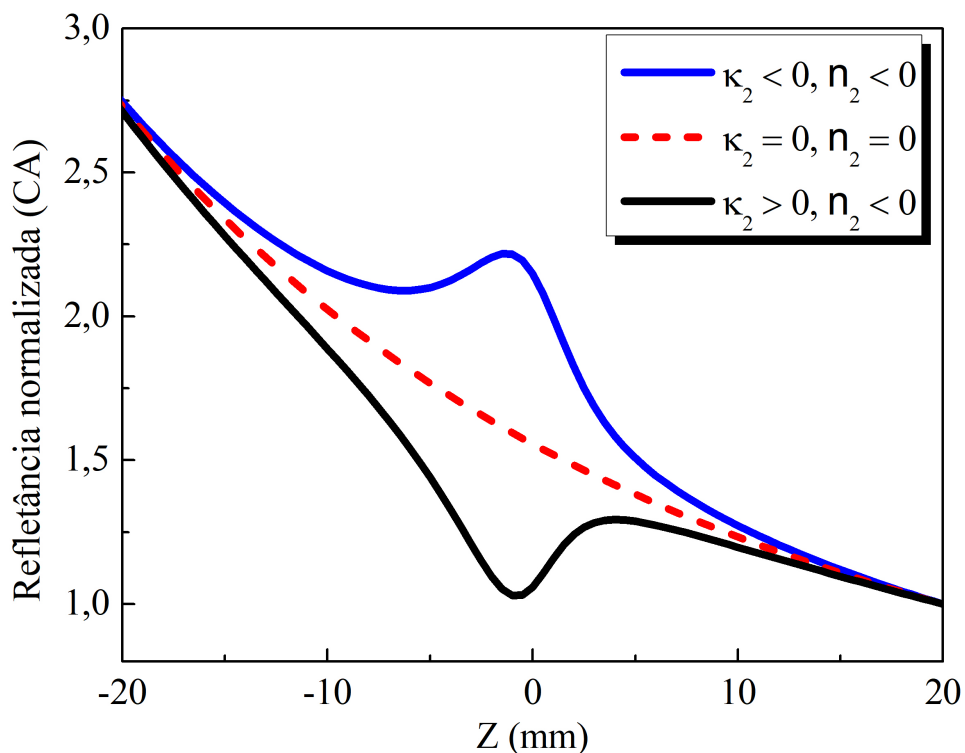
Fonte: Autor, 2023

A manifestação da absorção (ou extinção) NL nas curvas de CA RZ-scan está embutida na polarização que surge como resposta da interação entre o campo óptico e o meio. Por exemplo, se considerarmos o elétron preso ao núcleo do átomo, como um sistema oscilador massa-mola com amortecimento, a dissipação de energia desse sistema está diretamente relacionada à parte imaginária do índice de refração. Assim, para o caso de uma absorção pequena,  $\kappa$  está diretamente relacionada à defasagem entre a polarização do material e o campo elétrico incidente. Portanto, um maior atraso de fase ocorrerá quando  $\kappa$  também for maior. Nesse contexto, como a onda refletida é causada pela polarização do meio, a defasagem será maior à medida que a absorção linear do meio aumenta. Como consequência, a medida que  $\kappa$  aumenta, a distorção da fase na frente de onda também aumenta, antecipando a frente de onda refletida em relação a regiões com  $\kappa$  menores. Por outro lado, uma diminuição em  $\kappa$  reduzirá a distorção, resultando em um atraso na frente de onda refletida em comparação com regiões onde o  $\kappa$  é maior (Martinelli, 1998). Esses fenômenos NLs causam uma distorsão da frente de onda do feixe incidente em um caminho similar à autofocalização e autodesfocalização, que foi

discutido na técnica de TZ-scan. Por tal motivo, a curva de CA RZ-scan apresenta um perfil do tipo vale-pico (ou vice versa) que lembra as curvas de CA TZ-scan.

Finalmente, a figura 9 mostra um cálculo onde foram considerados valores de  $\kappa_2$  da ordem de  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ , similar à figura 8, porém considerando  $n_2 = -1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ . Neste caso, podemos observar que o  $n_2$  deforma as curvas de CA RZ-scan, e a estrutura pico-vale não é totalmente visível. Isto ocorre devido a que o índice de refração NL causa uma diminuição (ou aumento) na velocidade de propagação da onda quando interage com o meio, causando assim uma deformação na frente de onda do feixe refletido (Martinelli, 1998). Desta forma, verifica-se que tanto o  $n_2$  como o  $\kappa_2$  são responsáveis por definir o perfil da curva de CA RZ-scan.

Figura 9 – Curvas teóricas de CA RZ-scan para diferentes valores de  $\kappa_2$ , modificadas pela presença do índice de refração NL. Nas curvas azul e preto foi considerado  $|\kappa_2| = 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$  e  $n_2 = -1 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ .



Fonte: Autor, 2023

Nesta dissertação usamos a técnica de RZ-scan para medir o índice de refração NL e o coeficiente de extinção NL para vidros dopados com semicondutores. Porém, em nossos estudos observamos como, em altas intensidades, ambos os efeitos apresentam saturação. Desta forma, experimentos e cálculos numéricos foram desenvolvidos para medir a influência da saturação de  $n_2$  e  $\kappa_2$  nas curvas de RZ-scan.

### 3 CARACTERIZAÇÃO DA SATURAÇÃO DA REFRAÇÃO NL E ABSORÇÃO NL EM MEIOS REFLETORES

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são reportados os estudos da resposta óptica NL em vidros semicondutores que apresentam baixas porcentagens de transmitância (de até  $\approx 10\%$ ), caracterizados por meio da técnica RZ-scan. Em baixas intensidades, foram medidas as contribuições da não linearidade de terceira ordem, como reportado previamente em (Petrov, Gomes e Araújo, 1994). Contudo, com o aumento da intensidade foi possível caracterizar a saturação nos efeitos de refração NL e absorção NL. A caracterização da saturação das não linearidades pela técnica de RZ-scan corresponde a uma contribuição original desta dissertação, a qual foi observada experimentalmente, e modelada através de cálculos numéricos baseados nas equações de Fresnel no regime NL.

#### 3.2 DESCRIÇÃO DOS MEIOS NÃO LINEARES REFLETORES

As amostras empregadas neste estudo são vidros coloridos, fabricados pela Corning Glass, comercializados como filtros de absorção em faixas espectrais específicas da região visível e infravermelha. Para nosso estudo foram escolhidos os vidros catalogados como CS (*Color Specification*) 4-65, com dimensões de 51 mm x 51 mm e uma espessura média de 3 mm; e CS 4-74, com dimensões de 50 mm x 50 mm e uma espessura média de 2,5 mm. Os vidros consistem de uma matriz de sílica fundida, nos quais foram incorporados corantes, por meio de técnicas de suspensão ou dissolução. Apesar do fabricante não especificar, com detalhe, os corantes a serem utilizados para a fabricação de cada amostra, no seu catálogo é indicado que a coloração dos vidros depende das quantidades de óxido de níquel, óxido de cobalto e óxido de cromo, ou da mistura deles. Diante dessa informação, consideramos que os meios NLS estudados nesta dissertação correspondem a vidros dopados com semicondutores.

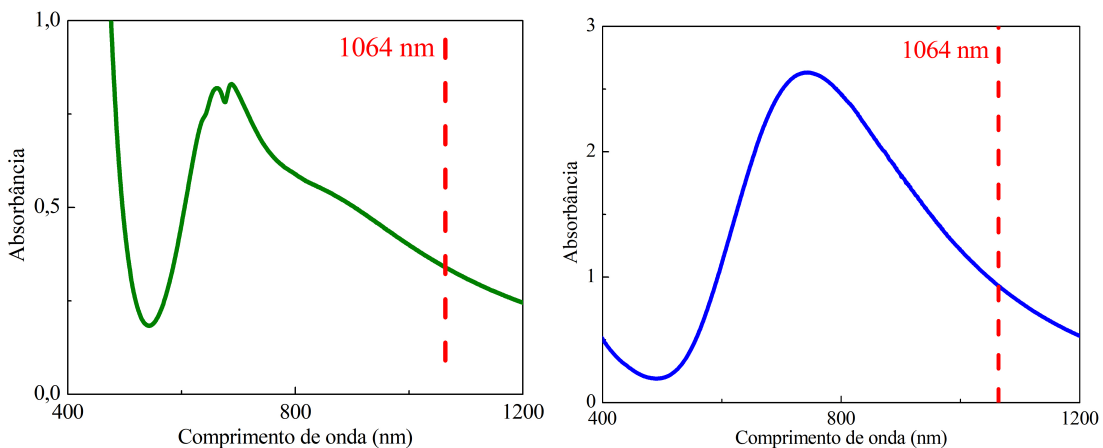
##### 3.2.1 Espectroscopia de absorção óptica linear

Para caracterizar as propriedades ópticas de absorção linear dos vidros estudados nesta dissertação foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR (ultra violeta-

vísivel-infravermelho próximo). Para isto, foi utilizado um espectrômetro Cary 5000 da Agilent Technologies, que se encontra instalado no laboratório multiusuário do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Os resultados dessas análises nos permitiram identificar as regiões de comprimentos de onda no qual os vidros apresentam absorção de luz, além de permitir calcular seu coeficiente de absorção linear.

A figura 10 apresenta os espectros de absorbância dos vidros CS 4-65 e CS 4-74, respectivamente, na região espectral entre 400 nm e 1200 nm. Nos espectros foram identificados o comprimento de onda de 1064 nm, que corresponde ao comprimento de onda de excitação do laser usado para caracterizar a resposta óptica NL das amostras. A partir destes espectros podemos obter o coeficiente de absorção linear das amostras. Por exemplo, para o vidro CS 4-65, a absorbância em 1064 nm foi de  $A = 0.32978$ , enquanto para o vidro CS 4-74 foi  $A = 0.93246$ . Assim, a partir da Lei de Lambert-Beer, que relaciona a absorbância de uma solução à sua concentração quando submetida a uma radiação luminosa monocromática, podemos encontrar uma relação entre a absorbância e o coeficiente de absorção linear dada por:  $\alpha_0 = 2,3026A/L$ , onde  $L$  é a espessura dos vidros. Desta forma, encontramos um coeficiente de absorção linear ( $\alpha_0$ ) de  $0,25 \text{ mm}^{-1}$  para o vidro CS 4-65 e de  $0,85 \text{ mm}^{-1}$  para o vidro CS 4-74, para  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ .

Figura 10 – (Lado esquerdo) Espectro de absorbância do vidro CS 4-65. (Lado direito) Vidro CS 4-74.



Fonte: Autor, 2023

Devemos mencionar que devido as amostras apresentarem baixos níveis de espalhamento de luz, o coeficiente de extinção, que é usado para os ajustes das curvas de RZ-scan, é considerado igual ao coeficiente de absorção. Assim,  $\kappa_0 = 0,25 \text{ mm}^{-1}$  para o vidro CS 4-65 e  $\kappa_0 = 0,85 \text{ mm}^{-1}$  para o vidro CS 4-74.

### 3.3 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NÃO LINEAR: MEDIÇÃO DO $n_2$ E $\kappa_2$

Para medir o índice de refração NL e coeficiente de absorção (ou extinção) NL dos vidros dopados com semicondutores foi utilizado a técnica de RZ-scan, descrita no capítulo anterior. A montagem, tratamento de dados, e cálculos numéricos para ajustes das curvas e obtenção dos parâmetros NLs são descritos a seguir.

#### 3.3.1 Arranjo experimental da técnica de RZ-scan

Conforme ilustrado na figura 11, o arranjo experimental da técnica de RZ-scan é notavelmente semelhante à utilizada na técnica de TZ-scan, sendo a única distinção a coleta da luz refletida (ao invés de transmitida) que emerge após interagir com o meio NL.

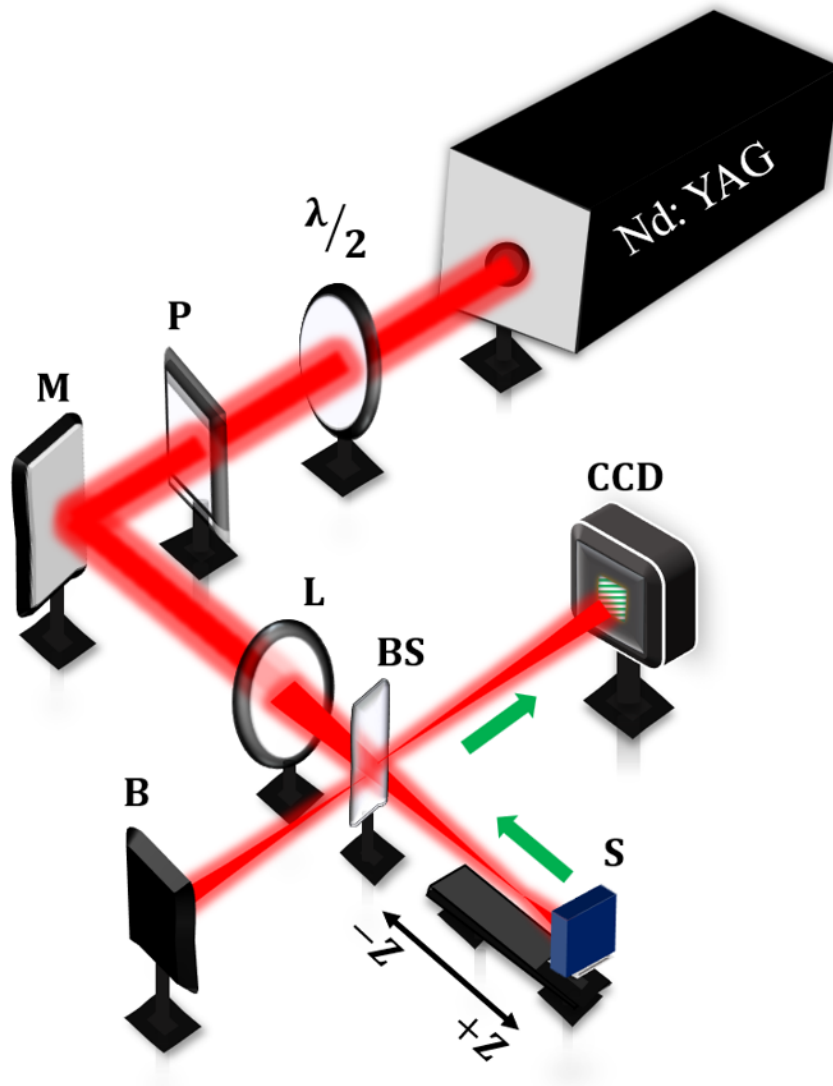
Para os estudos desta dissertação foi utilizado um laser pulsado de Nd:YAG (cristal de ítrio-alumínio-granada dopado com neodímio como meio de ganho) operando nos modos *Q-switch* e *mode-locked*. O laser emite trens de pulsos em 1064 nm, onde a taxa de repetição dos trens de pulso é de 5 Hz, com a duração de cada pulso sendo de 100 ps. Nesta configuração o laser apresenta uma potência média máxima de 0,13 mW e uma polarização linear bem definida na vertical. A luz que sai do laser passa por uma placa de meia onda ( $\lambda/2$ ), experimentando uma alteração na orientação de sua polarização linear, a qual pode ser controlada com o giro da placa. Sequencialmente, o feixe laser passa por um polarizador (P), que apenas permite a passagem da luz cujo campo elétrico oscile na mesma direção do eixo de polarização do cristal polarizador. Desta forma, o conjunto da placa de ( $\lambda/2$ ) e o polarizador define um sistema de controle de potência da luz incidente, a qual pode ser graduada com apenas o giro da placa de  $\lambda/2$ . Devemos lembrar que a direção da polarização linear agora é definida pelo eixo de polarização do polarizador (P).

O controle da potência (ou intensidade) da luz incidente com o giro do ângulo que forma entre a placa de  $\lambda/2$  e o polarizador, P, obedece a famosa Lei de Malus (Hecht, 2017), dada por:

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta, \quad (78)$$

onde  $I_t$  é a intensidade transmitida pelo polarizador,  $I_0$  é a intensidade inicial da luz incidente e  $\theta$  é o ângulo entre a polarização linear da luz que passa pela placa de  $\lambda/2$  e o eixo de

Figura 11 – Arranjo experimental da técnica de RZ-scan.



Fonte: Autor, 2023

transmissão do polarizador.

Após o estágio de controle de intensidade, o caminho óptico do feixe laser foi direcionado por um espelho (M) em um ângulo de  $90^\circ$ , para posterior focalização por meio de uma lente convergente (L) com distância focal de 10 cm. Entre a lente e o ponto focal foi posicionado um divisor de feixe (BS), que transmite 80% da luz incidente para a superfície da amostra (S). A luz refletida pelo BS é bloqueada e não será mais utilizado no aparato experimental. A amostra NL é posicionada perpendicular ao feixe incidente, de tal forma que o feixe ao ser refletido se propague pela mesma direção do feixe inicial (isto é, na configuração de retrorreflexão).

O feixe retrorrefletido passa novamente pelo divisor de feixe (BS) e é direcionado para a posição da câmera CCD (do inglês, *coupled-charge device*) que se encontra a um ângulo de



90° do feixe incidente. Em nossos experimentos usamos uma CCD (1280 × 1024 pixels) para coletar a luz refletida pela amostra, operando da mesma forma que um fotodetector. Neste caso, as configurações de RZ-scan de fenda fechada ou aberta são coletadas pela mesma CCD, porém usando uma máscara de integração virtual com tamanho variável (calculando o tamanho da fenda).

A varredura da amostra no RZ-scan foi realizada pela integração de um motor de passos a um estágio de translação, sendo o deslocamento da amostra controlado através de um software de automatização escrito em *LabVIEW*. O percurso total da amostra compreendeu uma extensão de 4 cm, com passos de 0,5 mm, ao redor do foco da lente (L). Assim, a amostra foi deslocada da posição  $z = +20mm$  para a posição  $z = -20mm$ , parando a cada passo para a CCD coletar um conjunto de imagens referentes ao feixe refletido nessa posição.

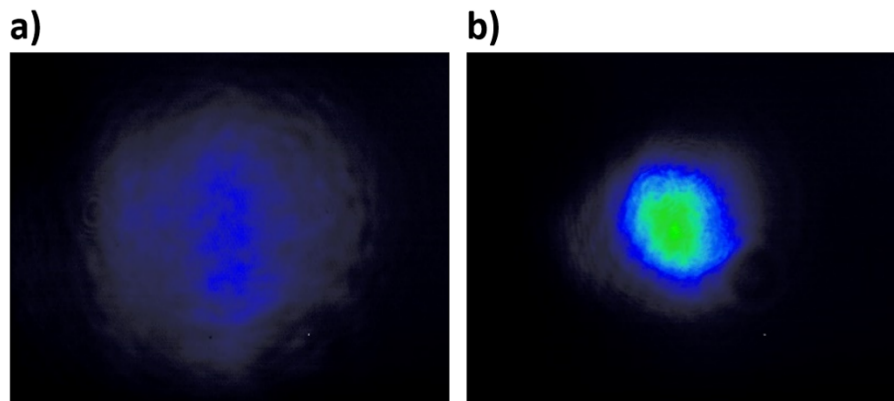
Como discutido na seção 2.6.1, o arranjo usado em nosso experimento envolve a varredura da amostra próxima ao ponto focal, enquanto o detector permanece em uma posição fixa. Esse método resulta na coleta de feixes refletidos de diferentes tamanhos no plano de detecção, devido à difração linear. Isto pode ser claramente observado na figura 12, já que nosso experimento usa uma CCD ao invés de fotodetectores. Na figura podemos observar que quando a amostra está posicionada inicialmente em  $z = +20mm$ , a dimensão do feixe capturado na CCD ocupa uma área consideravelmente maior que na posição  $z = -20mm$ . Portanto, a área do feixe coletada na CCD diminui gradualmente durante a varredura de  $+z$  para  $-z$ , fazendo com que a intensidade do feixe refletido aumente de  $+z$  para  $-z$ . Logo, na configuração de fenda fechada, uma inclinação da curva de refletância é observada mesmo no regime linear (ver figura 8).

Um detalhe importante do arranjo experimental é a posição da CCD em relação ao plano focal da lente (L). Em nossos experimentos, utilizamos uma distância de 18 cm, que garante que toda a área do feixe seja coletado pela CCD, porém ocupando o maior espaço possível do sensor. Isto é importante para termos uma boa sensibilidade espacial na detecção, além de conseguirmos medir as configurações de OA e CA RZ-scan simultaneamente.

### 3.3.2 Caracterização do feixe incidente

Devido a metodologia de ajuste das curvas de RZ-scan ser fundamentada no uso de um feixe de excitação Gaussiano,  $TEM_{00}$ , a caracterização do feixe incidente é importante para validar o uso desta teoria no ajuste de nossas medidas experimentais. Desta forma, a caracterização do

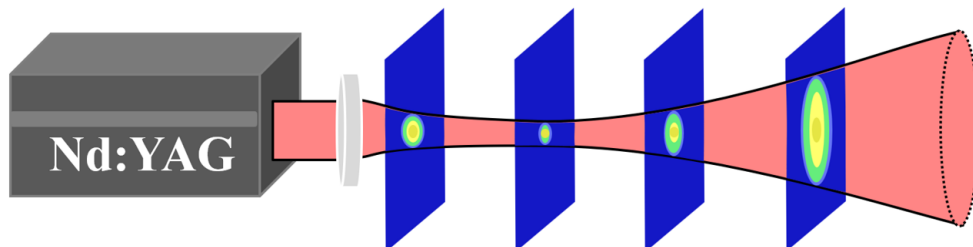
Figura 12 – Imagens do perfil espacial de intensidade do feixe refletido, coletadas pela CCD no experimento de RZ-scan, quando a amostra está localizada na posição a)  $z = +20mm$  e b)  $z = -20mm$ .



Fonte: Autor, 2023

feixe consistiu em adquirir o perfil transversal de intensidade do feixe em diferentes posições, na vizinhança da região focal da lente focalizadora (L) usada na técnica de RZ-scan. A figura 13 ilustra uma representação da evolução do perfil de intensidade do feixe Gaussiano ao longo da propagação.

Figura 13 – Representação da configuração experimental para caracterização do feixe incidente.



Fonte: Adaptado de Ocas (2017)

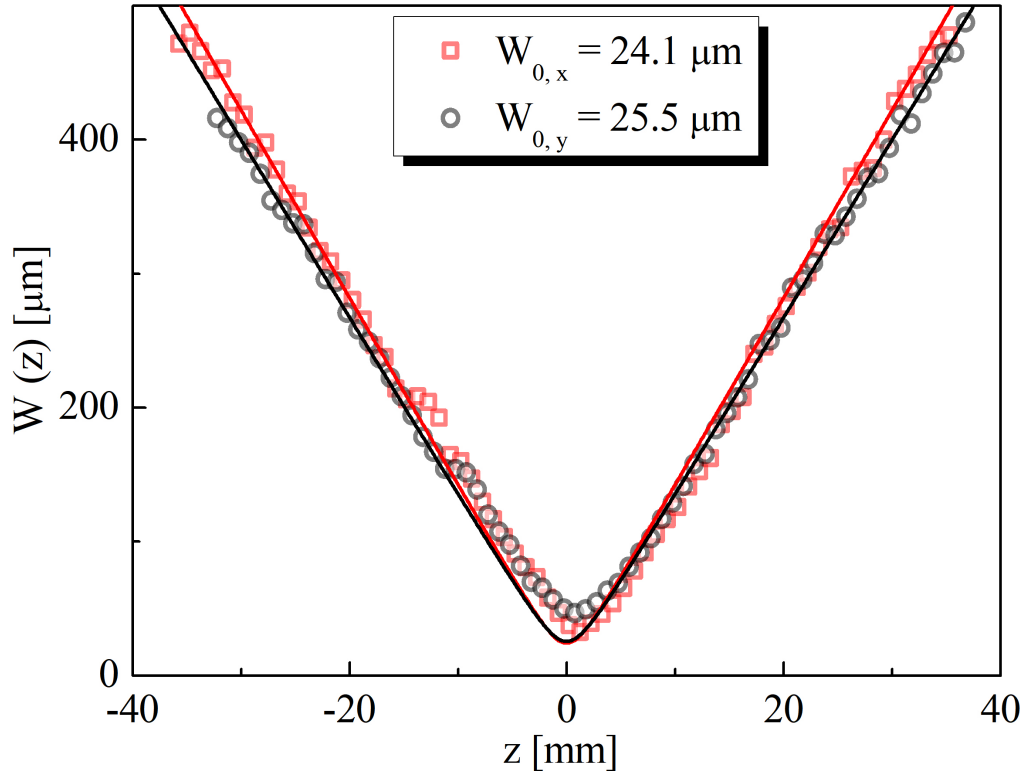
As imagens do perfil transversal de intensidade do feixe incidente foram analisadas por um programa numérico em Matlab. Como sabemos que o laser de Nd:YAG emite pulsos com perfil de intensidade Gaussiano, o programa ajusta uma função Gaussiana aos perfis de intensidade das imagens coletadas em cada posição, usando a expressão:

$$I(r, z) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{[W(z)]^2}\right), \quad (79)$$

com  $I_0$  sendo a intensidade no centro do feixe,  $r$  correspondendo ao eixo radial e  $W(z)$  representando o raio do feixe na posição  $z$ . Como resultado do ajuste, o programa entrega os valores de  $W$  em função de  $z$ , como mostrado pelo círculos pretos e quadrados vermelhos na

figura 14.  $W_x$  e  $W_y$  representam os raios do feixe medidos a partir dos eixos transversais  $x$  e  $y$ , respectivamente.

Figura 14 – Variação do raio do feixe gaussiano  $W(z)$  em relação à distância de propagação,  $z$ .



Fonte: Autor, 2023

Para determinar a cintura do feixe,  $W_0$ , o comprimento de Rayleigh,  $z_0$ , e o fator de qualidade do feixe,  $M^2$ , para os eixos  $x$  e  $y$ , realizamos o ajuste dos dados experimentais utilizando a equação para o raio do feixe Gaussiano, dada por:

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (80)$$

com o parâmetro de Rayleigh dado por:

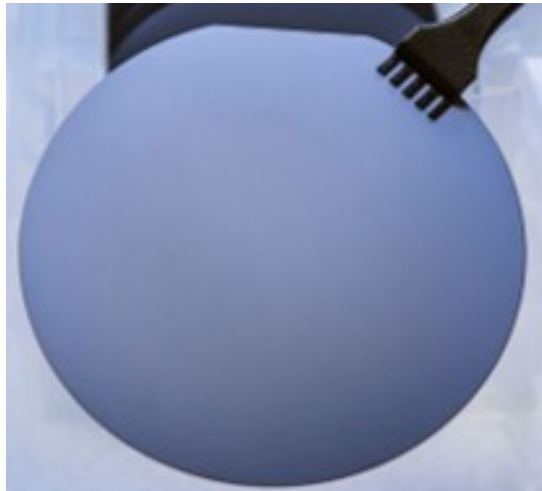
$$z_0 = \frac{n_0 \pi W_0^2}{\lambda M^2}, \quad (81)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear (para propagação no ar  $n_0 = 1$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente e  $M^2$  é o fator de qualidade do feixe, que para feixes gaussianos assume o valor de 1. Com base neste procedimento, obtemos os valores:  $W_{0,x} = 24,1 \mu m$ ;  $z_{0,x} = 1,71 mm$  e  $M_x^2 = 1.0$  para o eixo  $x$ , e  $W_{0,y} = 25,5 \mu m$ ;  $z_{0,y} = 1.91 mm$  e  $M_y^2 = 1.0$  para o eixo  $y$ . Após a caracterização, uma ligeira assimetria (elipticidade) é observado no perfil transversal do feixe.

### 3.3.3 Calibração da técnica de RZ-scan

Para ter confiabilidade nos resultados obtidos por nosso aparato experimental da técnica de RZ-scan, o sistema de medição foi devidamente calibrado através da caracterização de uma amostra de silício (Si) puro. A amostra corresponde a um disco de silício com átomos arranjados na orientação cristalina 111, identificados pelos índices de Miller. Uma fotografia da amostra, onde é possível visualizar sua superfície lisa e refletora, é mostrado na figura 15. Optamos por esta amostra como referência devido à sua extensa caracterização já existente na literatura, o que nos permite comparar nossos resultados com estudos anteriores de forma mais precisa.

Figura 15 – Amostra de Silício puro para calibração da técnica de RZ-scan.



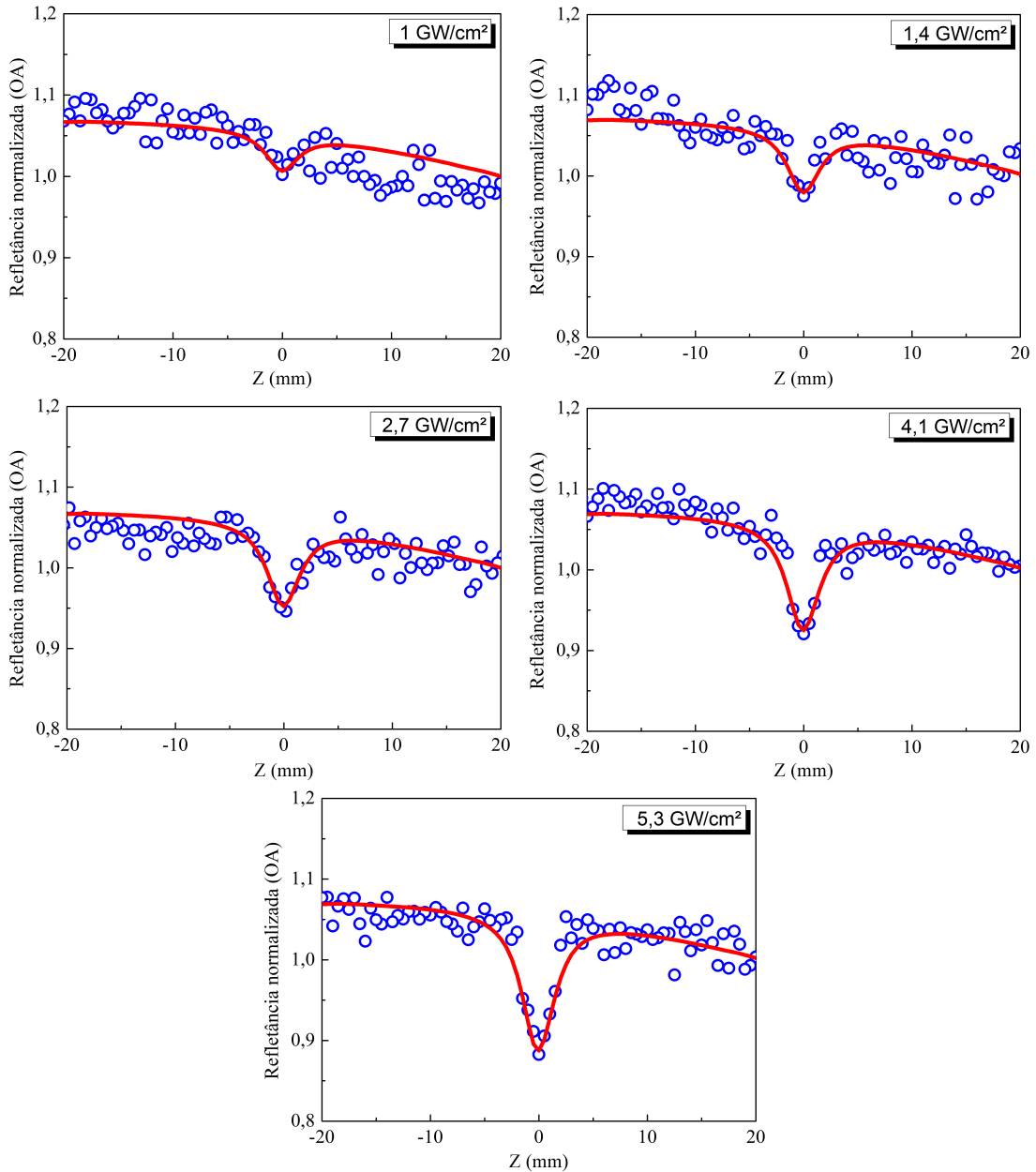
Fonte: Autor, 2023

As curvas de OA e CA RZ-scan para o silício puro são mostradas nas figuras 16 e 17, respectivamente, para intensidades incidentes variando entre  $1,0 \text{ GW/cm}^2$  e  $5,3 \text{ GW/cm}^2$ . Para a configuração de OA RZ-scan, as curvas de refletância apresentam um vale formado nas posições próximas ao ponto focal (ao redor de  $Z = 0$ ) e cuja profundidade aumenta gradativamente com a intensidade. Como discutido na seção 2.6.1, um vale indica que o meio é autodesfocalizador, apresentando um  $n_2 < 0$ .

Por outro lado, a configuração de CA RZ-scan apresenta curvas com um perfil vale-pico (de esquerda para direita) indicando um  $\kappa_2 > 0$ . Contudo a estrutura vale-pico não é totalmente simétrica, sendo o vale mais evidente que o pico. Isto ocorre porque tanto o  $n_2 < 0$  como o  $\kappa_2 > 0$  contribuem para a curva de CA RZ-scan.

O ajuste das curvas experimentais pode ser realizado usando as expressões analíticas,

Figura 16 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do silício puro, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos, representados pelas linhas vermelhas.

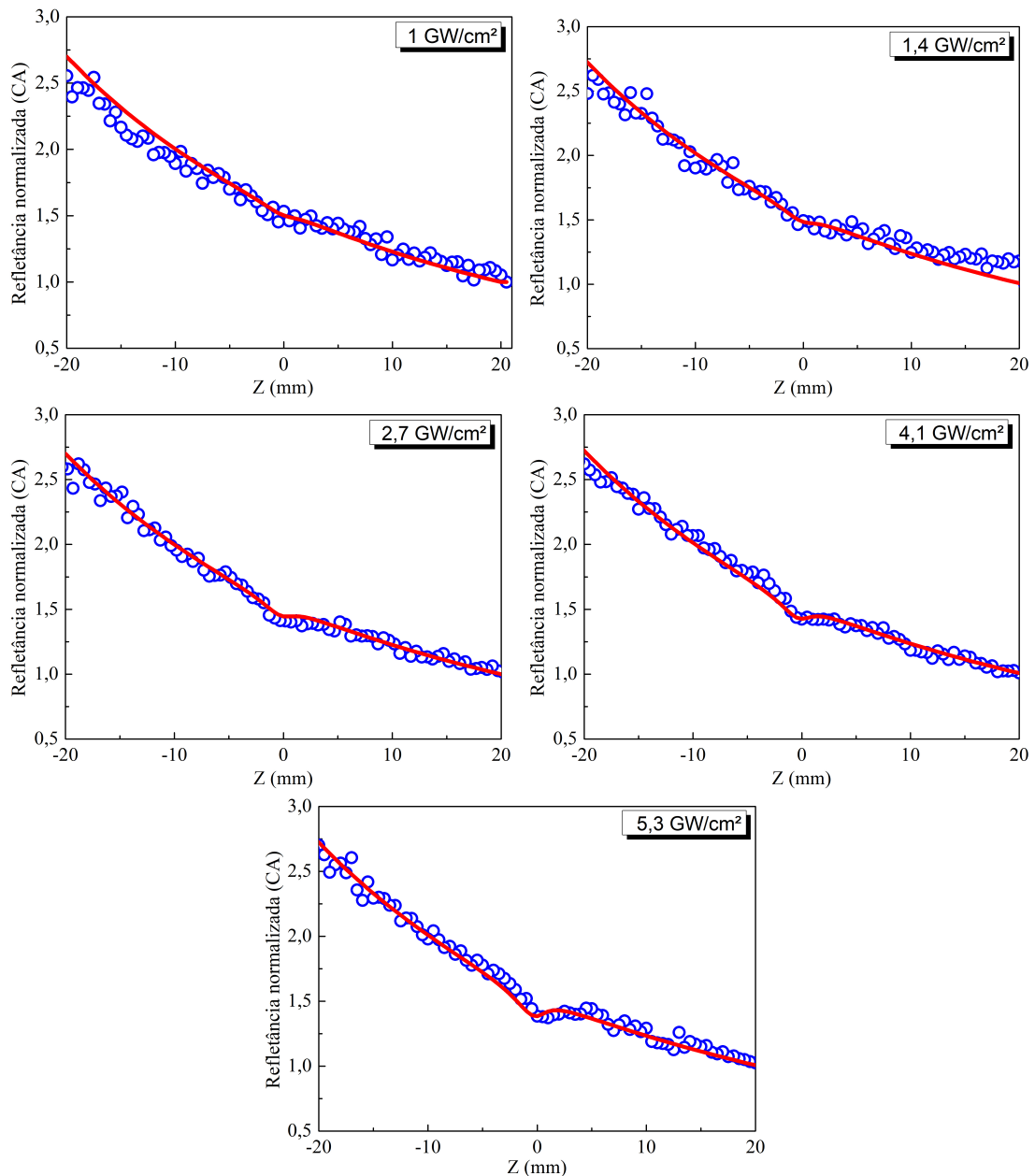


Fonte: Autor, 2023

encontradas por (Petrov, 1996) (equações 76 e 77) , utilizando os parâmetros ópticos lineares característicos do silício em 1064 nm,  $\kappa_0 = 1.11 \text{ mm}^{-1}$  e  $n_0 = 3.55$  (Green e Keevers, 1995). Entretanto, como o objetivo desta dissertação é avaliar uma dinâmica mais complexa dos efeitos de refração NL e absorção NL, que envolve a saturação dos fenômenos, nós optamos por realizar os ajustes das curvas por meio de cálculos numéricos baseados no *beam propagation method* (Hughes et al., 1995).

Os primeiros estágios do cálculo são similares aos descritos por (Petrov, Gomes e Araújo, 1994). A expressão do campo elétrico do feixe refletido é uma multiplicação do coeficiente de

Figura 17 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do silício puro, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos, representados pelas linhas vermelhas.



Fonte: Autor, 2023

reflexão de Fresnel (equação 65) com o campo elétrico do feixe Gaussiano incidente (equação 64), para todas as posições durante a varredura. Para o caso do silício puro, consideraremos que o índice de refração complexo que aparece no coeficiente de Fresnel é dado pela equação 67:  $n(I) = [n_0 + i\kappa_0] + [n_2 + i\kappa_2]I$ . Uma vez obtido o campo no plano de saída da amostra, procedemos à sua propagação para a região de campo distante. Nesta etapa surge a diferença entre o cálculo numérico e a metodologia adotada por (Petrov, Gomes e Araújo, 1994). Em nosso caso, o *Fast Fourier beam-propagation method* descrito por (Hughes et al., 1995) foi utilizado para propagar o campo que obtivemos na saída da amostra, até campo distante.

Neste ponto, o campo resultante foi integrado, nas duas dimensões, para todas as posições da amostra. Logo, por dividir todos os valores pela refletância obtida na posição  $z = +20\text{mm}$ , obtemos a curva de refletância normalizada para a configuração de OA RZ-scan. Além disso, por aplicar uma máscara ao campo resultante do tamanho de uma fenda de 0.335 mm, e integrar em 2D, obtemos a curva de refletância para a configuração de CA RZ-scan. Essa metodologia de ajuste além de permitir um ajuste mais preciso, por considerar todas as características do feixe dentro do tamanho da fenda, viabiliza uma maior versatilidade para trocar a expressão das contribuições NLs para o índice de refração complexo das amostras, o qual é requerido para o estudo dos vidros dopados com semicondutores.

Mediante esta metodologia, os ajustes das curvas de OA e CA RZ-scan são realizados de forma simultânea. As curvas vermelhas nas figuras 16 e 17 mostram os melhores ajustes dos dados experimentais do silício, obtidos usando  $n_2 = -2,2 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{W}$  e  $\kappa_2 = 1,0 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{W}$ . O valor do índice de refração NL é consistente com os resultados reportados na literatura, que apresentam uma  $Re[\chi^{(3)}] = -(5.6 \pm 1.68) \times 10^{-8}$  esu, correspondente a um índice de refração NL de  $n_2 = -(5 \pm 1.5) \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{W}$ , sob as condições de excitação similares (laser de ND:YAG operando a 1064 nm com duração de pulso de 30 ps) (Lettieri et al., 1999). Medidas de  $\kappa_2$  para o silício puro não foram reportadas, pois os autores alegam que o valor é inferior à sensibilidade dos aparatos experimentais usados na literatura.

### 3.3.4 Influência da saturação na refração NL nas curvas de RZ-scan: Vidro CS 4-65

Na literatura científica, diversos estudos de óptica NL têm sido reportados em vidros dopados com semicondutores, em diferentes regimes de excitação (Jain e Lind, 1983; Rustagi e Flytzanis, 1984; Roussignol, Ricard e Flytzanis, 1987; Acioli, Gomes e Leite, 1988; Coutaz e Kull, 1991; Singh, Bindra e Oak, 2010). Tais pesquisas revelam que a presença de cristalitos de semicondutores modificam as propriedades ópticas das matrizes vítreas, afetando tanto a absorção NL quanto a refração NL (Martinelli, 1998; Jain e Lind, 1983). Contudo, quando os vidros apresentam um nível de opacidade relevante (ou seja, baixa transmitância) os estudos tem sido limitados à caracterização dos fenômenos de refração NL e absorção NL de terceira ordem. Nesta dissertação, utilizamos a técnica de RZ-scan para medir os efeitos NLs de vidros dopados com semicondutores, com baixa transmissão de luz, os quais apresentam saturação em intensidades de excitação moderadas (da ordem de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ).

A figura 18 apresenta as curvas experimentais obtidas pela técnica de OA RZ-scan atribuídas à refração NL, conforme discutido na seção 2.6.1. Para uma intensidade de  $26.9 \text{ GW/cm}^2$ , a curva de refletância normalizada exibe um vale na região de maior intensidade ( $z = 0$ ), sendo característico de um índice de refração NL negativo ( $n_2 < 0$ ). No entanto, para aproximadamente o dobro da intensidade ( $I = 52.1 \text{ GW/cm}^2$ ), apenas um leve aumento na profundidade do vale da curva de OA RZ-scan é observada. Esse comportamento é contrário ao esperado, onde a profundidade do vale aumenta proporcionalmente ao aumento da intensidade incidente. Além disso, a curva de RZ-scan começa a apresentar um alargamento do seu perfil, que se faz mais evidente para intensidades maiores ( $I = 78 \text{ GW/cm}^2$ ). A falta do aumento na profundidade do vale, junto com o alargamento da curva, sugere a possibilidade de saturação no processo de refração NL.

Também, nota-se que para uma intensidade de  $I = 105.8 \text{ GW/cm}^2$ , no centro do vale da curva de OA RZ-scan ( $z = 0$ ), há um crescimento de um novo pico. A altura do pico aumenta ainda mais para uma intensidade de  $121.4 \text{ GW/cm}^2$ . Essa nova estrutura de vales e picos, observada nos resultados experimentais, não pode ser ajustado pela utilização da equação 67. Neste caso, optamos por incorporar um termo de saturação na refração NL no índice de refração complexo, sendo expresso por:

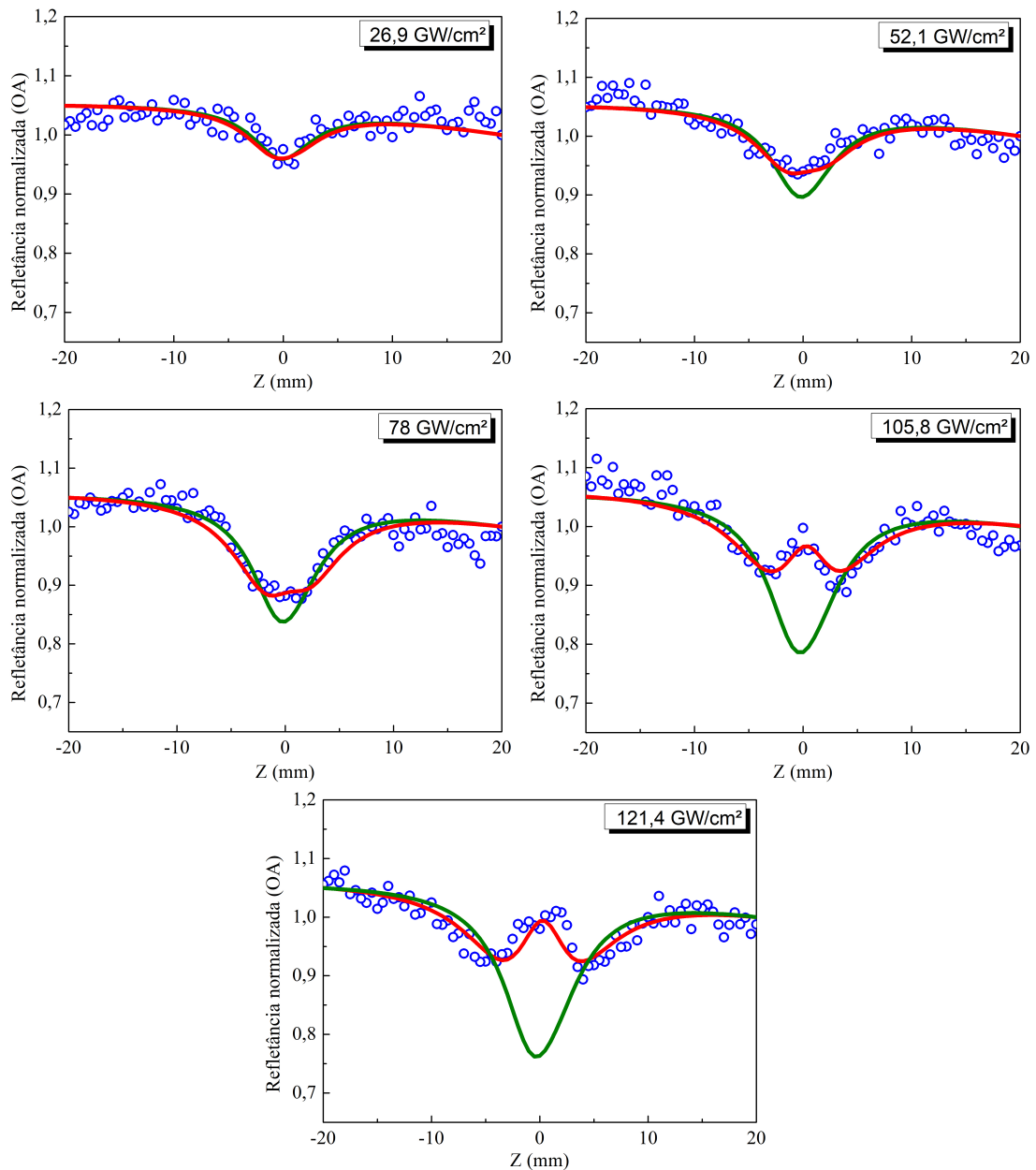
$$\tilde{n}(I) = [n_0 + i\kappa_0] + \frac{n_2 I}{\left(1 + \frac{I}{I_S}\right)^2} + i\kappa_2 I, \quad (82)$$

onde  $I_S$  representa a intensidade na qual o índice de refração de terceira ordem,  $n_2$ , começa a saturar. Assim, por utilizar a equação 82 no cálculo numérico descrito na seção anterior, podemos encontrar as curvas teóricas que melhor se ajustam aos resultados experimentais. Isto foi conseguido por usar os parâmetros ópticos NLs, dados por:  $n_2 = -3.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$  e  $I_S = 40 \text{ GW/cm}^2$  no cálculo numérico, como mostrado pelas curvas vermelhas da figura 18. Os parâmetros ópticos lineares, usados no cálculo, para o vidro CS 4-65, foram:  $\kappa_0 = 0.25 \text{ mm}^{-1}$ , obtido do experimento de espectroscopia de absorção (seção 3.2.1), e  $n_0 = 1.51$  referenciado pelo fabricante.

O bom ajuste numérico dos resultados experimentais demonstram que a equação 82 descreve adequadamente a influência da saturação no índice de refração NL, sob as condições experimentais aqui descritas. Nota-se que quando lidamos com valores de intensidade abaixo da intensidade de saturação ( $I \ll I_S$ ), retornamos ao modelo descrito pela equação 67, onde a contribuição NL do índice de refração é diretamente proporcional à intensidade incidente.



Figura 18 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-65, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos dados pela equação 82, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação da refração NL.



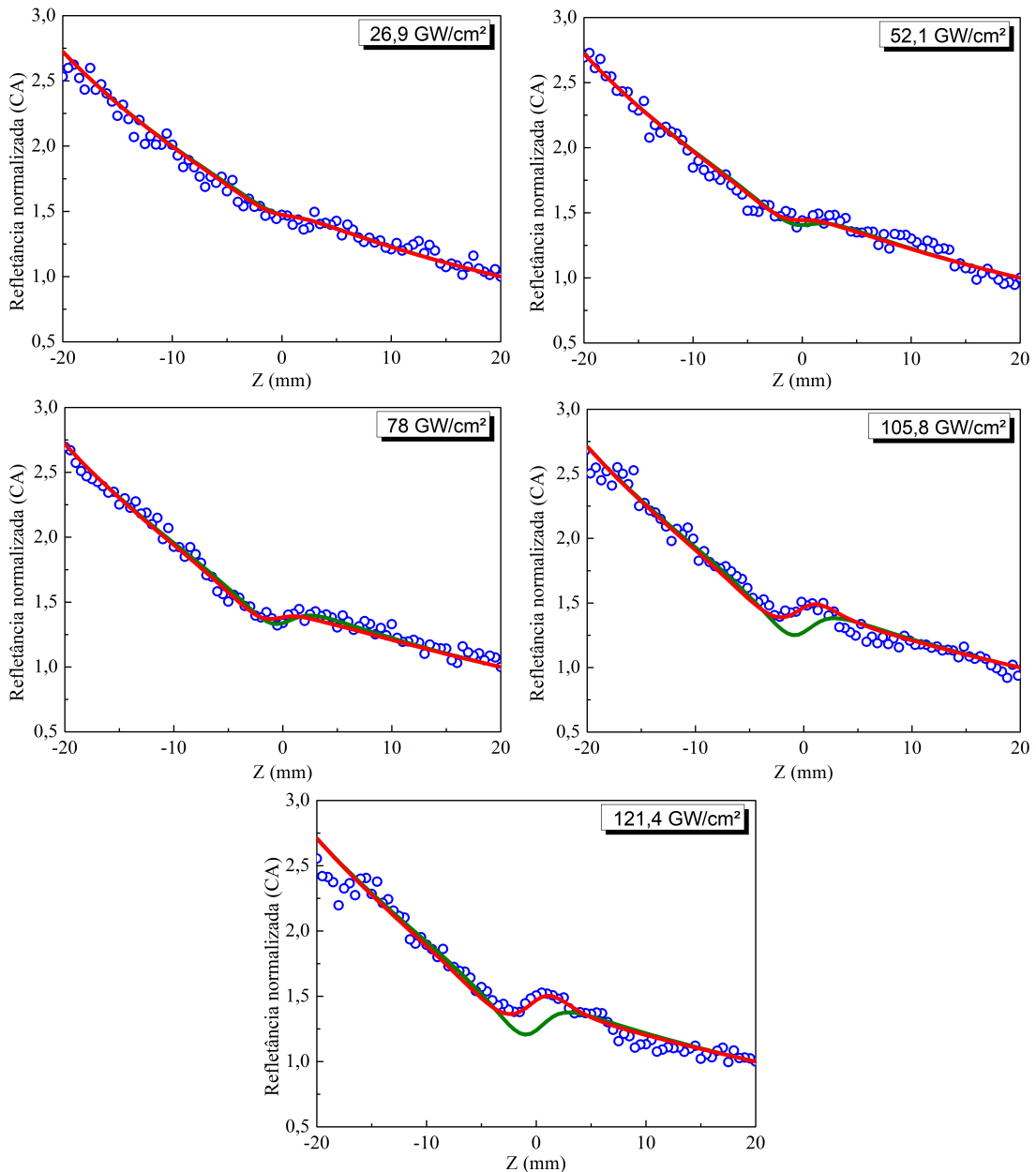
Fonte: Autor, 2023

Já para as intensidades maiores, o preenchimento das bandas dos semicondutores causa a influência da saturação no índice de refração NL, como reportado por (Roussignol, Ricard e Flytzanis, 1987) e (Coutaz e Kull, 1991).

Também devemos destacar que na equação 82 a saturação é apenas considerado na refração NL. Isto ocorre como uma observação da figura 19, onde as curvas de CA RZ-scan exibem consistentemente um perfil de vale-pico, que aumenta progressivamente à medida que a intensidade aumenta. Para o ajuste numérico, o coeficiente de extinção NL que resultou nas

curvas vermelhas da figura 19 foi de  $\kappa_2 = 2.0 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{W}$ .

Figura 19 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-65, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos dados pela equação 82, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação da refração NL.



Fonte: Autor, 2023

As figuras 18 e 19 também estão apresentando os cálculos usando a equação 67 (curvas verdes), isto é, sem saturação. Como esperado, o ajuste é adequado em baixas intensidades. Porém, para intensidades acima da intensidade de saturação, a curva teórica apresenta variações dos vales e/ou vale-picos maiores que os observados experimentalmente. Assim, a saturação da refração NL é necessária para a correta caracterização do vidro CS 4-65.

### 3.3.5 Influência da saturação na refração NL e absorção NL nas curvas de RZ-scan: Vidro CS 4-74

Nas figuras 20 e 21 são apresentadas as medidas da técnica de OA RZ-scan e CA RZ-scan, respectivamente, obtidos em diferentes intensidades. Contudo, diferente da caracterização do vidro CS 4-65, neste caso, para obter um bom ajuste das curvas experimentais foi necessário considerar a saturação tanto para a refração NL quanto para a absorção NL, mediante a seguinte equação:

$$\tilde{n}(I) = [n_0 + i\kappa_0] + \frac{n_2 I}{\left(1 + \frac{I}{I_{S,n}}\right)^2} + \frac{i\kappa_2 I}{\left(1 + \frac{I}{I_{S,\kappa}}\right)^2}, \quad (83)$$

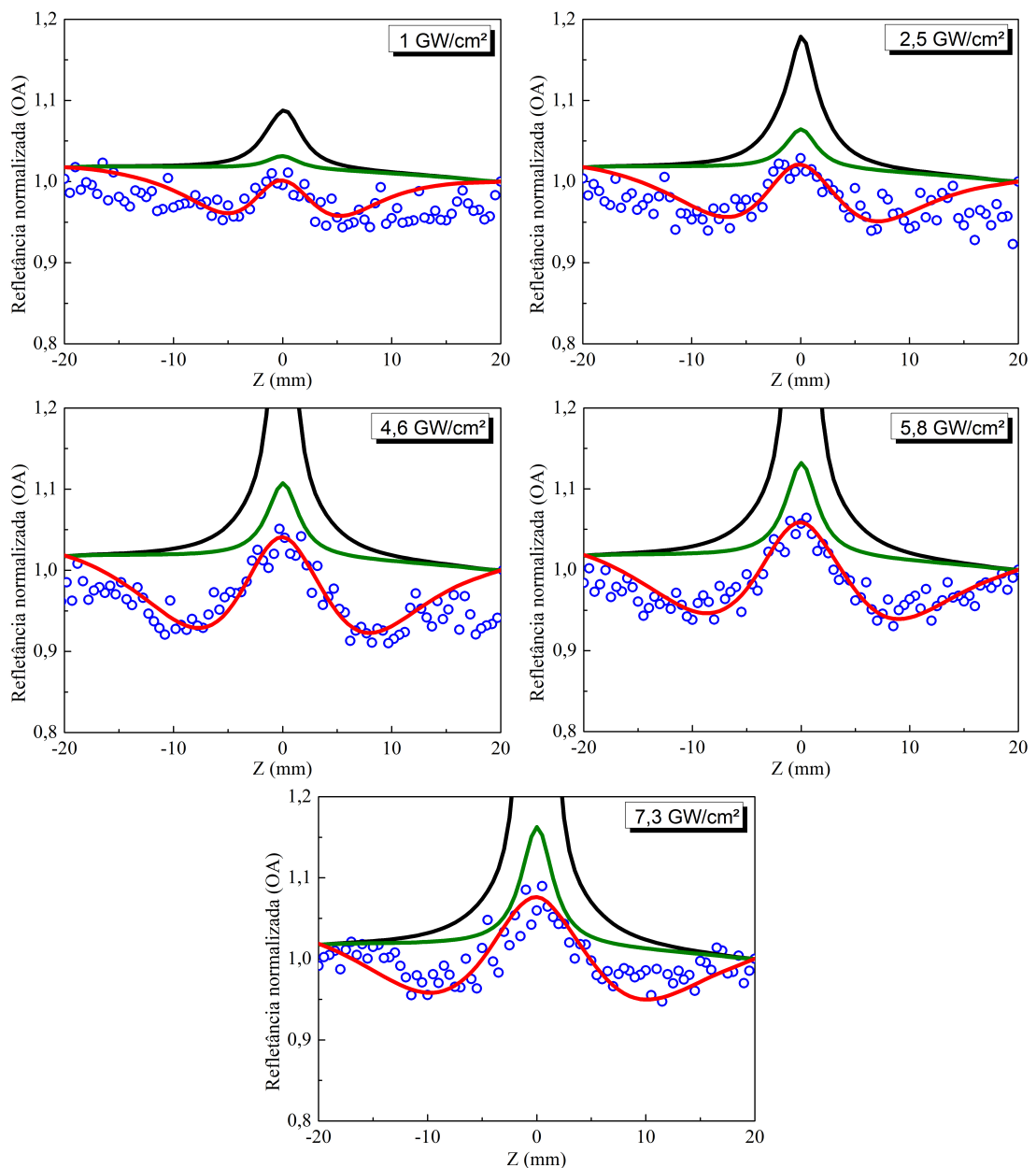
onde os parâmetros utilizados no cálculo foram:  $\kappa_0 = 0,85 \text{ mm}^{-1}$ ,  $n_0 = 1,5$ ,  $n_2 = -1,1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,  $\kappa_2 = 2,5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ , com  $I_{S,n} = 0,1 \text{ GW}/\text{cm}^2$  e  $I_{S,\kappa} = 0,06 \text{ GW}/\text{cm}^2$  sendo as intensidades de saturação para a refração NL e extinção NL, respectivamente. Os resultados indicam que o regime de saturação do vidro CS 4-74 já se manifesta em baixas intensidades.

A necessidade de considerar a saturação tanto na refração NL quanto na absorção NL no vidro CS 4-74 é claramente perceptível pelo aumento na largura das curvas das figuras 20 e 21, à medida que a intensidade incidente é aumentada. Além disso, a saturação dos efeitos NLs mesmo em baixas intensidades é suportado pelo forte comportamento absorvedor do vidro, caracterizado pelo espectro de absorbância na seção 3.2.1.

De forma similar à caracterização do vidro 4-65, para fins de comparação, nas figuras 20 e 21 também foram adicionados os cálculos numéricos onde a saturação não foi considerada ou foi considerada apenas a saturação na refração NL. Além disso, realizou-se caracterizações do mesmo vidro, porém com diferentes ângulos de polarização da luz incidente. Os ajustes resultaram em parâmetros NLs com variações abaixo do 10%, demonstrando a isotropia do meio NL, porém com alguma inhomogeneidade. É crucial destacar que todas as caracterizações NLs foram conduzidas com intensidades de excitação inferiores ao limiar de dano das amostras. Esse controle foi mantido através da execução repetida de cada varredura para monitorar a integridade das amostras.

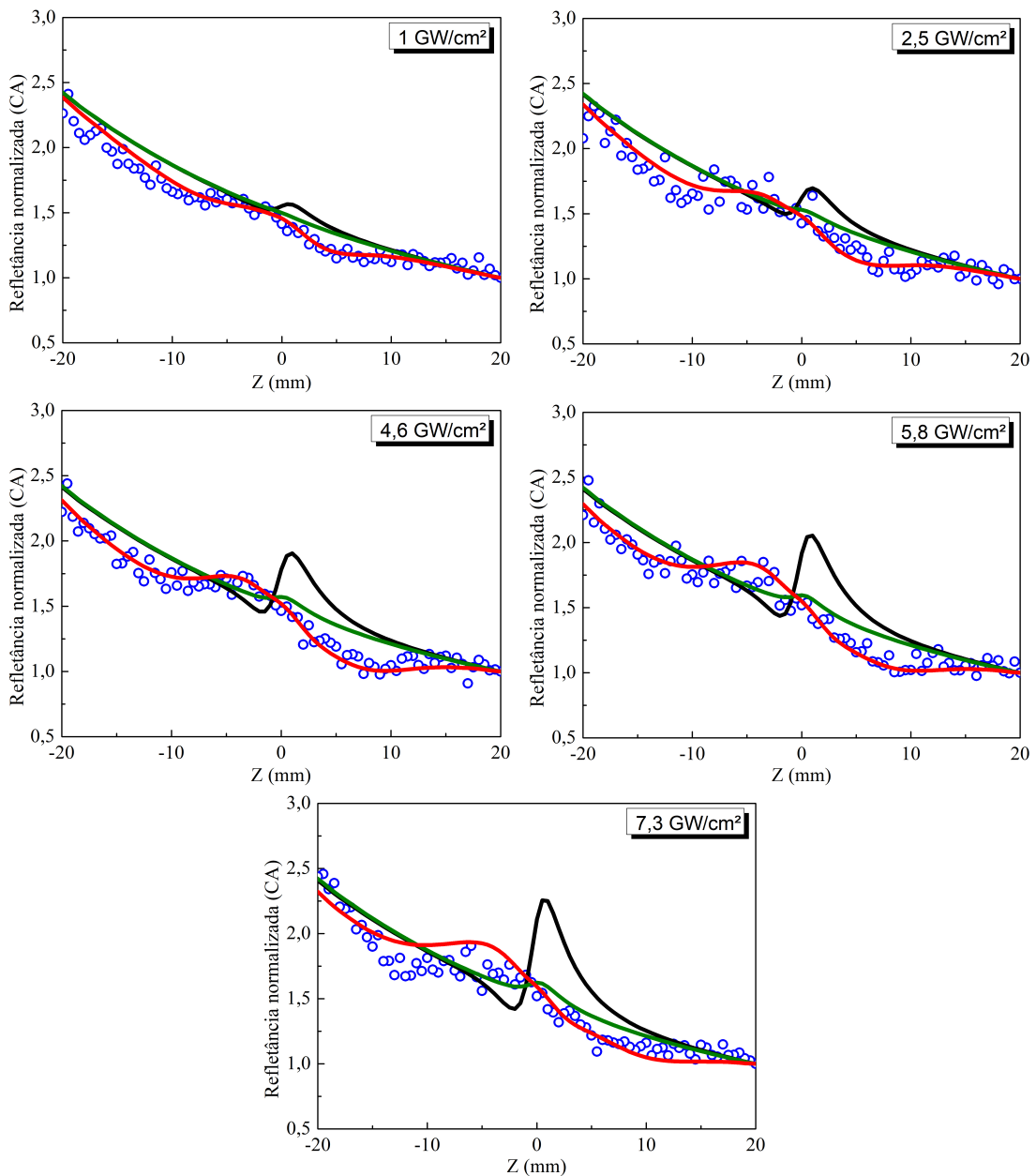
Os resultados reportados nesta seção mostram, pela primeira vez para o nosso conhecimento, os efeitos de saturação na refração NL e absorção NL nas curvas de RZ-scan, que são característicos de meios com alta opacidade.

Figura 20 – Curvas experimentais de OA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-74, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos usando o modelo descrito na equação 83, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação nos parâmetros NL e as linhas pretas consideram saturação apenas na refração NL.



Fonte: Autor, 2023

Figura 21 – Curvas experimentais de CA RZ-scan do vidro semiconductor CS 4-74, destacadas por círculos vazados, acompanhadas pelos ajustes numéricos usando o modelo descrito na equação 83, representados pelas linhas vermelhas. As linhas verdes correspondem a tentativas de ajustes usando o modelo sem considerar a saturação nos parâmetros NL e as linhas pretas consideram saturação apenas na refração NL.



Fonte: Autor, 2023

## 4 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA NL DE MEIOS OPACOS E ESPALHADORES DE LUZ

### 4.1 INTRODUÇÃO

Como discutido nos capítulos anteriores, a técnica de CA TZ-scan funciona por meio da análise da modulação que sofre a frente de onda ao interagir com o meio NL, como resultado dos fenômenos de autofocalização e autodesfocalização. Contudo, quando o espalhamento de luz é relevante, a técnica de TZ-scan pode levar a resultados errôneos na medição do índice de refração NL, pois o espalhamento de luz pode causar deformações nas frentes de onda dos feixes transmitidos pelo meio (Jorge et al., 2015). Para superar essa limitação foi desenvolvida a técnica de IC-scan, como uma metodologia que analisa as mudanças na frente de onda induzidas pelos efeitos de autofocalização (ou autodesfocalização) através das propriedades estatísticas dos padrões de *speckles* que são gerados por meios com alto grau de espalhamento (ou por passar através de um difusor de luz) (Crispim et al., 2023). Entretanto, a técnica de IC-scan, assim como a técnica de TZ-scan, trabalha com a transmissão de luz por um meio NL. Neste capítulo, nós desenvolvemos uma extensão da técnica de IC-scan para determinar os parâmetros NLs de materiais que são simultaneamente opacos e espalhadores. Além disso, propomos o uso dessa nova técnica para a caracterização NL de materiais em pó, os quais são capazes de gerar seu próprio padrão de *speckles*. Cabe destacar que, até o momento, não existem relatos na literatura sobre técnicas de espectroscopia óptica NL de terceira ordem de materiais em pó. Para o entendimento desta nova técnica, que batizamos de RIC-scan (do inglês, *Reflection Intensity Correlation scan*), a seguir discutimos os conceitos básicos da geração e caracterização dos padrões de *speckles*.

### 4.2 CONCEITOS BÁSICOS DE PADRÕES DE *SPECKLES*

#### 4.2.1 Origem dos padrões de *speckles*

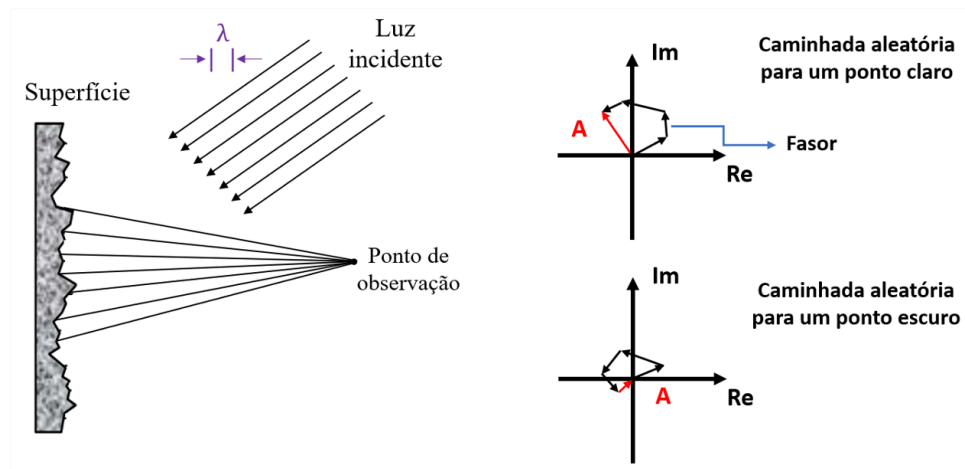
Por um longo período, os *speckles* foram predominantemente tratados apenas como ruído, interferindo na observação de diversos processos físicos, além de restringir a precisão e sensibilidade das técnicas ópticas (Goodman, 1975; Peters e Ranson, 1982; He et al., 2019; Zhan et al., 2013). Porém, após o surgimento do laser (Maiman, 1960), estudos relacionados a forma-

ção de padrões de *speckles* revelaram que as propriedades estatísticas desses padrões carregam uma quantidade significativa de informações sobre a fonte de luz e o meio que os originou (Goldfischer, 1965). Desta forma, foi interpretado que o padrão de *speckles*, que exibe uma distribuição aleatória de intensidade e de vetores de onda, pode ser originado quando luz coerente, como a emitida por um laser incide em uma superfície rugosa e é refletida; ou quando atravessa um meio com flutuações aleatórias do índice de refração (Goodman, 1975). Em termos gerais, os padrões de *speckles* são influenciados tanto pela coerência da luz incidente quanto pelas propriedades de espalhamento do meio (Goodman, 2007).

Para os fins deste estudo, descrevemos em detalhe a formação de um padrão de *speckles* gerado pela reflexão de um feixe de luz coerente em uma superfície rugosa, como mostrado na figura 22, à esquerda. Os fótons que são refletidos pela superfície, em direções aleatórias, se propagam até chegar a um plano de observação. Contudo, devido as rugosidades da superfície, os fótons percorrem trajetórias distintas enquanto se propagam pelo espaço livre, causando interferência. Essa interferência pode ser totalmente construtiva, totalmente destrutiva ou parcialmente construtiva. Por exemplo, se os fótons que chegam a um ponto no plano de observação adquirem uma defasagem na fase de  $0, 2\pi, 4\pi, \dots$ , ou em termos de comprimentos de onda de  $0, \lambda, 2\lambda, \dots$ , as ondas experimentam uma interferência construtiva. No padrão de *speckles*, isso se traduz na formação de um ponto claro (o *speckle*). Porém, se a medida que os fótons se propagam pelo espaço livre em direção ao ponto de observação, eles acumulam uma defasagem de  $\pi, 3\pi, 5\pi, \dots$ , ou em termos do comprimento de onda de  $(1/2)\lambda, (3/2)\lambda, (5/2)\lambda, \dots$ , as ondas sofrem uma interferência destrutiva. Como consequência dessa interferência, um ponto escuro é observado no padrão de *speckles*. Para defasagem com valores diferentes aos mencionados anteriormente, ocorre uma interferência parcial. Para que estas condições de interferência possam ocorrer e formar um padrão de *speckles* é necessário que a rugosidade da superfície seja da ordem do comprimento de onda da luz incidente,  $\lambda$ , (Cloud, 1998).

Uma forma de poder entender a formação dos *speckles* é através da teoria de caminhada aleatória, representado na figura 22, à direita. Neste caso, foi desenhado um esquema de fasores representando duas trajetórias da caminhada aleatória que resultou na formação de um ponto claro (interferência construtiva) e um ponto escuro (interferência destrutiva) no padrão de *speckles*. O diagrama de fasores é representado em relação às variações de amplitudes, onde os eixos da figura representam a parte real (eixo horizontal) e a parte imaginária (eixo vertical) dos campos. Em termos gerais, cada fasor (que representa um passo da caminhada aleatória)

Figura 22 – (Lado esquerdo) Esquema representativo para formação de um padrão de *speckles* usando luz coerente e uma superfície rugosa. (Lado direito) Propagação de fótons com fase aleatória, após interagir com uma superfície rugosa, representados por fasores no plano complexo.



Fonte: Adaptado de Goodman (2007)

corresponde à amplitude de uma onda refletida em um ponto da superfície rugosa e o ângulo que forma com o eixo horizontal refere-se à fase de cada onda, a qual varia porque os fótons percorrem distâncias diferentes.

É importante mencionar que as características dos *speckles* gerados dependem do comprimento de onda da luz incidente,  $\lambda$ , o diâmetro de iluminação da superfície rugosa,  $D$ , e a distância de propagação até o plano de observação,  $L$ . Desta forma, o diâmetro médio dos *speckles*, denotado por  $D_{OS}$ , pode ser calculado mediante a seguinte equação (Parry, 1975; Goodman, 1975):

$$D_{OS} \approx \frac{1,2\lambda L}{D}. \quad (84)$$

Contudo, devido aos padrões de *speckles* corresponderem a campos complexos, uma das formas de analisar suas características é através de uma análise estatística, usando as funções de correlação espacial de primeira e segunda ordem, as quais são discutidas a seguir.

#### 4.2.2 Estatística de primeira ordem

Nos padrões de *speckles*, a estatística de primeira ordem está relacionada à distribuição espacial (ou temporal) das variações de intensidade dos *speckles*, a qual pode ser calculada a partir da função densidade de probabilidade,  $P(I)$ , e o contraste de *speckles*,  $C(I)$ . Para isso, consideramos a amplitude complexa do fasor, no ponto de observação, com  $N$  contribuições



defasadas provenientes de diversas regiões dispersoras da superfície rugosa, descrita da forma;

$$A(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^n |a_k| e^{i\phi_k}, \quad (85)$$

onde a amplitude do fasor elementar, representada por  $\frac{a_k}{\sqrt{N}}$ , varia para valores de  $k = 1, 2, \dots, N$ , enquanto  $\phi_k$  denota a fase do  $k$ -ésimo fasor elementar. É importante ressaltar que ambos os parâmetros (a amplitude do fasor elementar e a fase) são estatisticamente independentes, tanto entre si quanto em relação às amplitudes e fases dos outros fasores elementares. Isso implica que as áreas de iluminadas de um padrão de *speckles* não estão interligadas e a intensidade de um componente espalhado não tem correlação com a sua fase. Adicionalmente, as fases  $\phi_k$  são distribuídas uniformemente no intervalo primário de  $(-\pi, \pi)$ . Isso ocorre porque a superfície é suficientemente irregular em comparação com o comprimento de onda, resultando em intervalos de fase abrangendo múltiplos de  $2\pi$  e, conseqüentemente, produzindo uma distribuição uniforme no intervalo primário.

Do ponto de vista experimental, o número  $N$  de contribuições elementares de fasores é geralmente muito grande. Portanto, as partes real ( $A^r$ ) e imaginária ( $A^i$ ) do campo podem ser representadas como somatórias envolvendo um grande número de variáveis aleatórias independentes. Ao aplicar o teorema central do limite (Middleton, Electrical e Engineers, 1960), considerando ( $N \rightarrow \infty$ ), temos que  $A^r$  e  $A^i$  convergem assintoticamente para distribuições gaussianas, na forma (Goodman, 1975):

$$P_{r,i}(A^{(r)}, A^{(i)}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp\left\{-\frac{[A^{(r)}]^2 + [A^{(i)}]^2}{2\sigma^2}\right\}, \quad (86)$$

com

$$\sigma^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{k=1}^n \frac{\langle |a_k|^2 \rangle}{2}. \quad (87)$$

Portanto, a equação 86 representa a função de densidade de probabilidade da amplitude do campo, a qual também é denominada de função de densidade gaussiana circular, devido aos contornos da função se manifestarem como círculos no plano complexo. Desta forma, a amplitude do fasor  $A$  é caracterizada como uma variável aleatória complexa gaussiana circular.

Para o desenvolvimento de uma técnica de espectroscopia óptica, a grandeza de interesse é a intensidade do campo. Dessa maneira, a intensidade  $I$  e a fase  $\theta$  do campo resultante podem ser relacionadas com as partes real e imaginária da amplitude complexa da seguinte forma:

$$I = [A^{(r)}]^2 + [A^{(i)}]^2, \quad (88)$$

com

$$\theta = \tan^{-1} \frac{A^{(i)}}{A^{(r)}}. \quad (89)$$

Usando essas expressões, a função de densidade de probabilidade da intensidade é descrita como:

$$P(I) = \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left(-\frac{I}{2\sigma^2}\right) \quad I \geq 0, \quad (90)$$

enquanto, a função de densidade de probabilidade da fase é representada por:

$$P_\theta(\theta) = \frac{1}{2\pi} \quad -\pi \leq \theta < \pi. \quad (91)$$

Desta forma, chegamos à conclusão de que para as condições dos *speckles* descritos aqui, a intensidade em um ponto  $P$  de um padrão de *speckles* polarizado segue uma distribuição exponencial negativa, enquanto a fase segue uma distribuição uniforme.

Além disso, podemos descrever o  $n$ -ésimo momento da intensidade dos *speckles* como:

$$\langle I^n \rangle = n!(2\sigma^2)^n. \quad (92)$$

No qual temos que o valor médio da intensidade, correspondente a  $n = 1$ , é dado por:  $\langle I \rangle = 2\sigma^2$ . De grande relevância para o estudo das propriedades estatísticas dos padrões de *speckles* também são o segundo momento e a variância, que podem ser expressos como:

$$\langle I^2 \rangle = 2(2\sigma^2)^2 = 2\langle I \rangle^2, \quad (93)$$

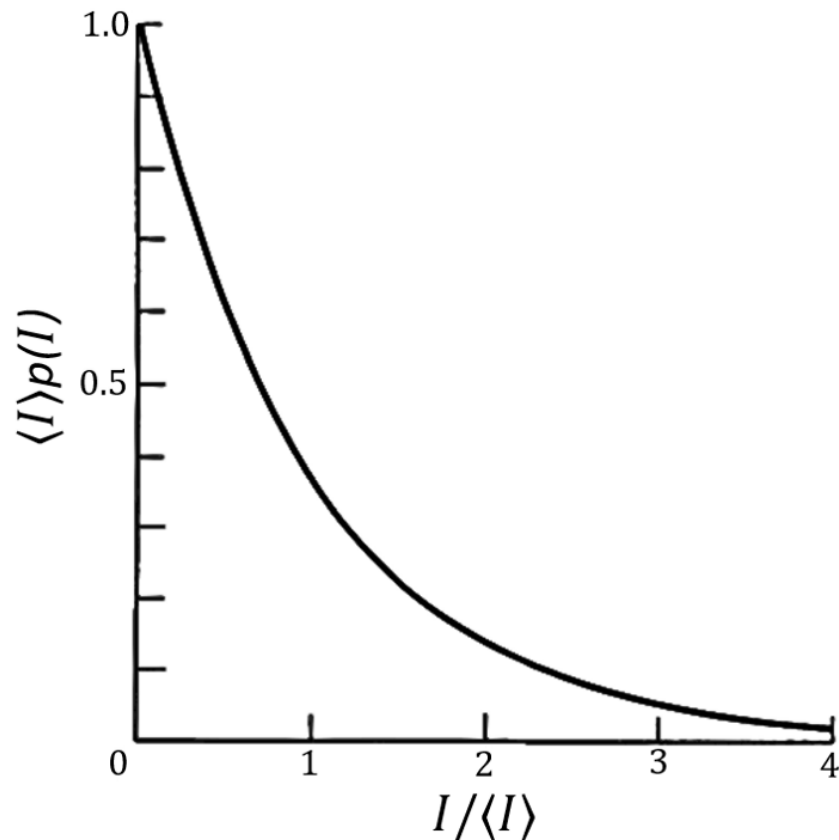
com a variância sendo definida por:

$$\sigma_I^2 = \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 = \langle I \rangle^2. \quad (94)$$

Como resultado, o desvio padrão,  $\sigma_I$ , de um padrão de *speckles* polarizado é igual à intensidade média. Substituindo a equação 92 com  $n = 1$  em 90 temos:

$$P(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right), \quad (95)$$

Figura 23 – Função de densidade de probabilidade para um padrão de *speckles* polarizado.



Fonte: Adaptado de Goodman (1976)

onde essa equação é satisfeita para  $I \geq 0$ , caso contrário,  $P(I) = 0$ . A representação gráfica da função de densidade de probabilidade da equação 95 pode ser observada na figura 23.

Uma característica fundamentalmente importante da distribuição exponencial negativa é que seu desvio padrão é precisamente igual à média. Portanto, o contraste de um padrão de *speckles* polarizado, pode ser descrito em unidades como:

$$C(I) = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle}. \quad (96)$$

Portanto, a equação 96 explica a percepção subjetiva de que as variações na irradiância em um padrão típico de *speckles* são, de fato, uma fração significativa da média.

#### 4.2.3 Estatística de segunda ordem

No padrão de *speckles*, a estatística de segunda ordem está relacionada ao tamanho da granularidade dos *speckles*, além de fornecer informações sobre as correlações espaciais (ou temporais) da intensidade no plano de observação (Goodman, 1975). Neste último caso, a

análise de correlação refere-se a uma comparação das características do padrão em pontos (ou instantes) diferentes de uma imagem, a fim de avaliar a evolução dos *speckles* no espaço ou no tempo. A função de correlação pode ser classificada em dois tipos: a autocorrelação, que envolve a correlação de um mesmo padrão de *speckles* (ou de padrões gerados sob as mesmas condições) em diferentes pontos ou momentos; e a correlação cruzada, que se refere à correlação entre padrões de *speckles* diferentes (ou gerados sob condições físicas diferentes).

De acordo com a notação estabelecida por (Ohtsubo, 1981), a função de correlação espaço-temporal normalizada é expressa da seguinte forma:

$$g^{(2)} = \frac{\langle I(\mathbf{X}_1, t_1)I(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}{\langle I(\mathbf{X}_1, t_1) \rangle \langle I(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}, \quad (97)$$

onde  $[\mathbf{X} = (X, Y)]$  é um vetor de coordenadas,  $t$  representa um instante de tempo específico,  $I$  representa a intensidade da seção transversal ao longo da direção radial ( $r$ ) e os colchetes angulares  $\langle \dots \rangle$  denotam a média ao longo de muitas realizações.

Além disso, de acordo com a relação de (Siegert, 1943), a função de correlação de intensidade de segunda ordem pode ser explicada em termos da correlação de primeira ordem,  $g^{(1)}$ , conforme apresentado por (Ohtsubo, 1981):

$$g^{(2)} = 1 + |g^{(1)}|^2, \quad (98)$$

com:

$$g^{(1)} = \frac{\langle a(\mathbf{X}_1, t_1)a^*(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle}{\sqrt{|\langle a(\mathbf{X}_1, t_1) \rangle|^2 |\langle a(\mathbf{X}_2, t_2) \rangle|^2}}, \quad (99)$$

onde  $a$  representa a amplitude complexa dos campos. Cabe mencionar que  $g^{(1)}(0, 0)$  varia entre 0 e 1, sendo 1 para uma fonte de luz coerente e 0 para uma incoerente. Assim,  $g^{(2)}(0, 0)$  varia entre 1 e 2, de acordo com a equação 98.

Do ponto de vista experimental, há duas maneiras de calcular a função de correlação de intensidade: *i*) Usando correlacionadores eletrônicos, onde a correlação pode ser realizada instantaneamente durante a medição; ou *ii*) Por um método digital, que envolve, primeiramente, a coleta de sinais usando fotodetectores, seguida pela realização de correlações digitais, via software. Nesta dissertação, usaremos a segunda metodologia, onde inicialmente são capturadas imagens do padrão de *speckles* por meio de uma câmera CCD e, em seguida, as correlações

são calculadas por um programa escrito em *python*. Essa metodologia também foi empregada na técnica de IC-scan, conforme discutido por (Crispim et al., 2023).

Os resultados apresentados na seção a seguir são analisados exclusivamente mediante a função de autocorrelação espacial de intensidade. Esta função pode ser expressa, de acordo com a equação 97 para um sistema de imagens bidimensional, onde  $r$  representa a posição radial, da forma:

$$g^{(2)} = \frac{\langle \int d^2r I(r) I(r + \Delta r) \rangle}{\int d^2r \langle I(r) \rangle \langle I(r + \Delta r) \rangle}, \quad (100)$$

onde  $\langle \rangle$  representa a média sobre múltiplas imagens coletadas para a mesma intensidade incidente.

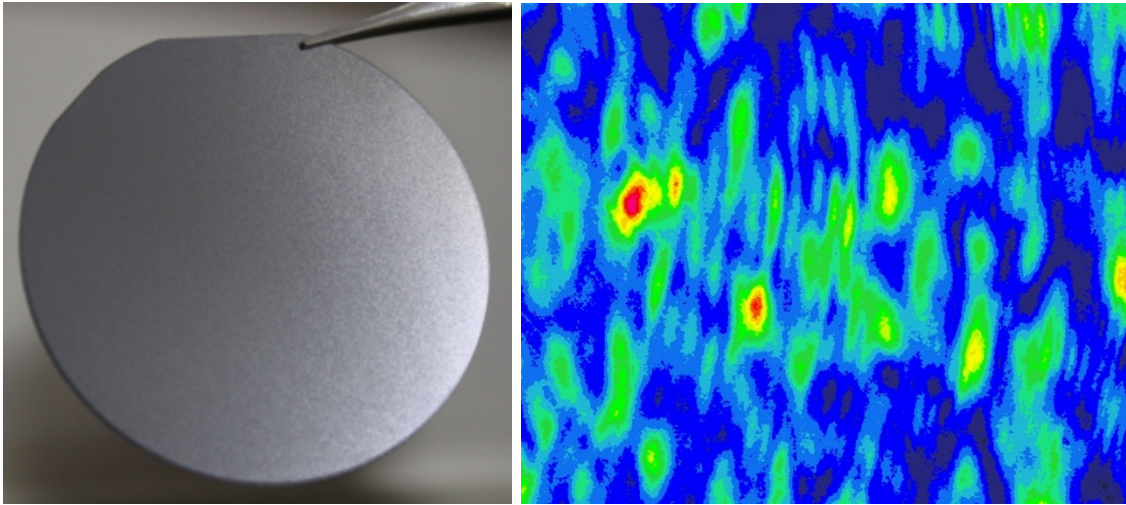
### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção descrevemos os detalhes da técnica que foi desenvolvida para a caracterização NL de meios que são simultaneamente opacos e espalhadores, a qual denominamos de RIC-scan (do inglês, *Reflection Intensity Correlation scan*). A técnica RIC-scan utiliza a mesma configuração experimental do RZ-scan, conforme descrito na seção 3.3.1. A diferença entre a técnica de RZ-scan e RIC-scan corresponde à análise das imagens coletadas pela CCD. No RZ-scan foi analisada a potência da luz refletida pela amostra correspondente à área total da imagem (OA RZ-scan) ou à área da fenda virtual (CA RZ-scan). Já no RIC-scan são analisadas as funções de correlação de primeira e segunda ordem da imagem coletada. Contudo, como o meio NL apresenta espalhamento, a imagem coletada corresponde a um padrão de *speckles*, cujas propriedades são modificadas pela intensidade do feixe incidente.

Para a calibração da técnica RIC-scan usamos uma superfície rugosa e opaca. Como previamente (no capítulo 3) caracterizamos uma amostra de Silício puro por meio do RZ-scan, usamos o mesmo material para o RIC-scan, pois já conhecemos os parâmetros NLs desse material. Para isto, aproveitamos que o disco de Silício, fabricado pela Sil'tronix, apresenta por um lado uma superfície lisa e pelo outro uma superfície rugosa, ambas feitas do mesmo material. No RZ-scan, foi utilizado a superfície lisa (polida) do disco de Silício. Porém, a superfície rugosa é usada para o RIC-scan, como mostrado na figura 24 (lado esquerdo).

Por utilizar a mesma configuração da técnica de RZ-scan (ver figura 11), na CCD foi coletado um padrão de *speckles* resultante da interação do feixe laser com a rugosidade da

Figura 24 – (Lado esquerdo) Amostra de Silício exibindo uma superfície rugosa. (Lado direito) Padrão de *speckles* gerado por iluminar a superfície rugosa do Silício usando a mesma configuração da técnica de RZ-scan.

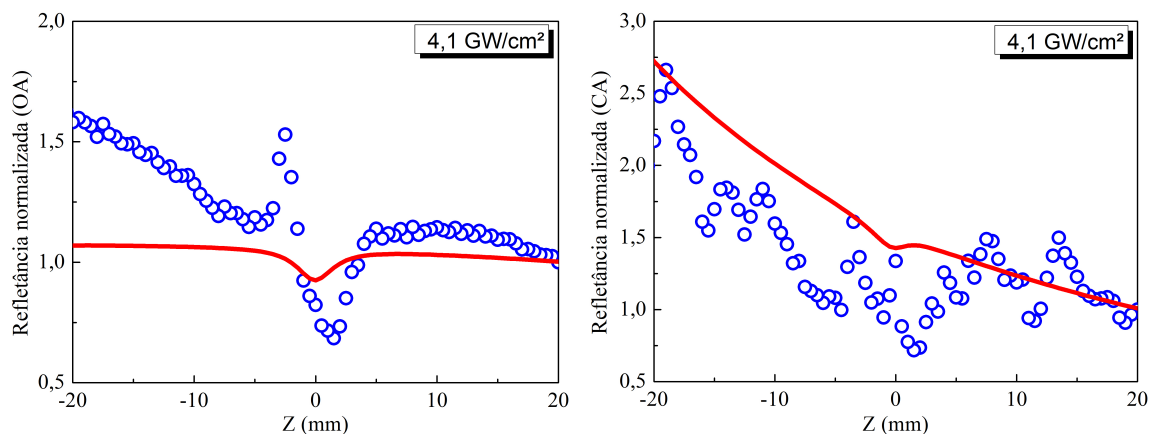


Fonte: Autor, 2023

superfície de Silício, como mostrado no lado direito da figura 24. Essa imagem exemplifica o tipo de perfil de intensidade analisado nesta técnica.

A figura 25 mostra um exemplo das curva de RZ-scan obtidas analisando a superfície rugosa do silício. As curvas vermelhas, correspondentes aos ajustes obtidos para a superfície polida do Silício sob as mesmas condições de excitação, mostram uma clara discrepância com os resultados experimentais que são afetados pelo espalhamento causado pela rugosidade da superfície. Enquanto a curva de OA RZ-scan apresenta um perfil inadequado para a configuração de fenda aberta, provavelmente devido ao forte espalhamento da luz; a curva de CA RZ-scan apresenta considerável ruído que impossibilita as análises dos parâmetros NLs com precisão.

Figura 25 – Curvas experimentais de OA e CA RZ-scan geradas a partir da superfície rugosa do silício.



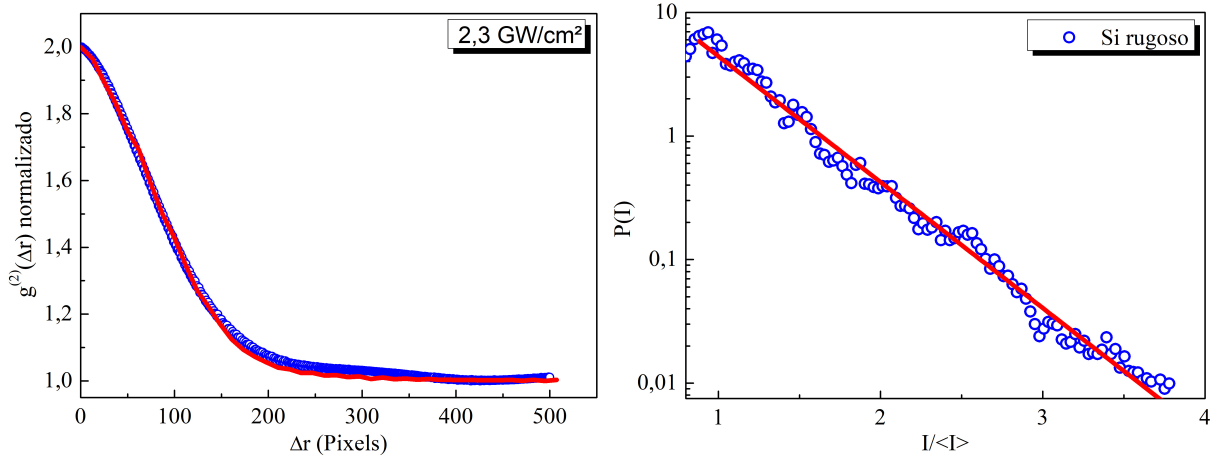
Fonte: Autor, 2023

Por outro lado, a técnica de RIC-scan consiste em coletar os padrões de *speckles*, gerados pela reflexão da superfície rugosa do disco de Silício, usando o arranjo experimental descrito na figura 11 porém, realizando uma varredura na intensidade de excitação ao invés da posição da amostra ao longo do eixo Z. Isto significa que a amostra foi localizada em uma posição fixa para todas as medições. Se colocarmos a amostra no foco da lente, onde o diâmetro de iluminação da amostra ( $D$ ) é muito pequeno, segundo a equação 84, teremos *speckles* com tamanhos grandes. Porém, o aumento no tamanho dos *speckles* causa uma diminuição no número de *speckles* gerados. Desta forma, no experimento foi escolhida uma posição que permita que a área de iluminação da superfície rugosa gerasse como resultado uma quantidade significativa de *speckles* no plano de observação (ver figura 24), assegurando uma boa análise da função de correlação. Contudo, como a posição selecionada tinha que ser distante do foco da lente, para aumentar o diâmetro de iluminação da superfície rugosa, isto causaria uma diminuição na intensidade de excitação, necessária para excitar os efeitos ópticos NLs. Portanto, no nosso caso foi escolhida uma posição que apesar de estar distante do foco, permitisse alcançar uma intensidade equivalente àquela caracterizada para o Silício puro na técnica de RZ-scan (usando a potência máxima do laser). No experimento, a posição foi escolhida para ser 9.1 cm após a lente focalizadora (que corresponde a posição  $Z = -9$  mm na técnica de RZ-scan).

As medidas de RIC-scan para o Silício puro foram conduzidas variando a intensidade de excitação, aumentando-a em incrementos de  $0,5 \text{ GW/cm}^2$ , desde a intensidade mais baixa, registrada em  $2,3 \text{ GW/cm}^2$ , até a mais alta, alcançando  $6,8 \text{ GW/cm}^2$ . Para cada intensidade, capturou-se 50 imagens, na mesma posição, e calculou-se a função de autocorrelação dada pela equação 100. A curva azul da figura 26 (Lado esquerdo) mostra a função de autocorrelação calculada para o padrão de *speckles* gerado por iluminar a superfície rugosa do Silício com a intensidade de excitação mais baixa ( $2,3 \text{ GW/cm}^2$ ). A partir dela, é possível obter o tamanho médio dos *speckles*, correspondente à largura da curva, que, neste caso foi de  $S \approx 200$  pixels.

Além disso, a probabilidade  $P(I)$  de medir uma determinada intensidade  $I \propto |E|^2$  em um padrão de *speckles* é determinada pela equação 95 e está representada na figura 26 (Lado direito). O decaimento linear da função densidade de probabilidade com  $I / \langle I \rangle$ , apresentado em escala semilogarítmica, indica que a distribuição de intensidade dos *speckles* gerados por iluminar a superfície rugosa do silício segue o comportamento de uma distribuição estatística normal. Esse tipo de estatística definido na função densidade de probabilidade concorda com o comportamento da função de autocorrelação, a qual varia de  $g^{(2)}(\Delta r = 0) = 2$  a  $g^{(2)}(\Delta r \rightarrow \infty) = 1$ .

Figura 26 – (Lado esquerdo) Função de autocorrelação espacial de intensidade normalizada, calculada para o padrão de *speckles* gerado por iluminar a superfície rugosa do Silício com a intensidade de  $2,3 \text{ GW/cm}^2$ . A curva azul corresponde ao cálculo obtido de uma medida experimental, enquanto a curva vermelha corresponde a um cálculo numérico. (Lado direito) Distribuição de probabilidade de intensidade.



Fonte: Autor, 2023

A curva vermelha da figura 26 (Lado esquerdo) mostra a função de autocorrelação obtida a partir de um cálculo numérico realizado de forma similar ao descrito para o ajuste das curvas de RZ-scan porém, com alterações para considerar a superfície rugosa do material NL. Os cálculos numéricos abrangem várias etapas para modelar as propriedades do feixe desde a incidência na amostra até a captura no plano de observação e o cálculo da função de autocorrelação, as quais são descritas de forma resumida a seguir:

- **Etapa 1:** Calcula-se o módulo do vetor campo elétrico de um feixe gaussiano incidente na amostra,  $E_{in}(\mathbf{r}, z)$ , através da equação 64.
- **Etapa 2:** Para a interação da luz incidente com a superfície rugosa, a qual gera o padrão de *speckles*, utilizou-se a metodologia descrita em (Crispim et al., 2023). Para isso, multiplica-se o campo incidente por uma fase  $exp(-i\Phi(\mathbf{r}))$ , onde  $\Phi(\mathbf{r})$  corresponde a uma matriz aleatória gerada a partir de uma distribuição uniforme no intervalo de  $(-\pi, \pi)$ . Assim, o campo de fase aleatória é dado por  $E_{rand}(\mathbf{r}, z) = E_{in}(\mathbf{r}, z)exp(-i\Phi(\mathbf{r}))$ .
- **Etapa 3:** Para controlar a rugosidade da superfície no cálculo numérico, um filtro de frequência espacial foi adicionado, como descrito em (Crispim et al., 2023). Desta forma, no domínio da frequência espacial, utilizamos:  $E(\mathbf{k}_r, z) = F_r[E_{rand}(\mathbf{r}, z)]H(\mathbf{k}_r)$ , onde o primeiro termo denota a transformada de Fourier bidimensional (em  $\mathbf{r} = (x, y)$ ) de



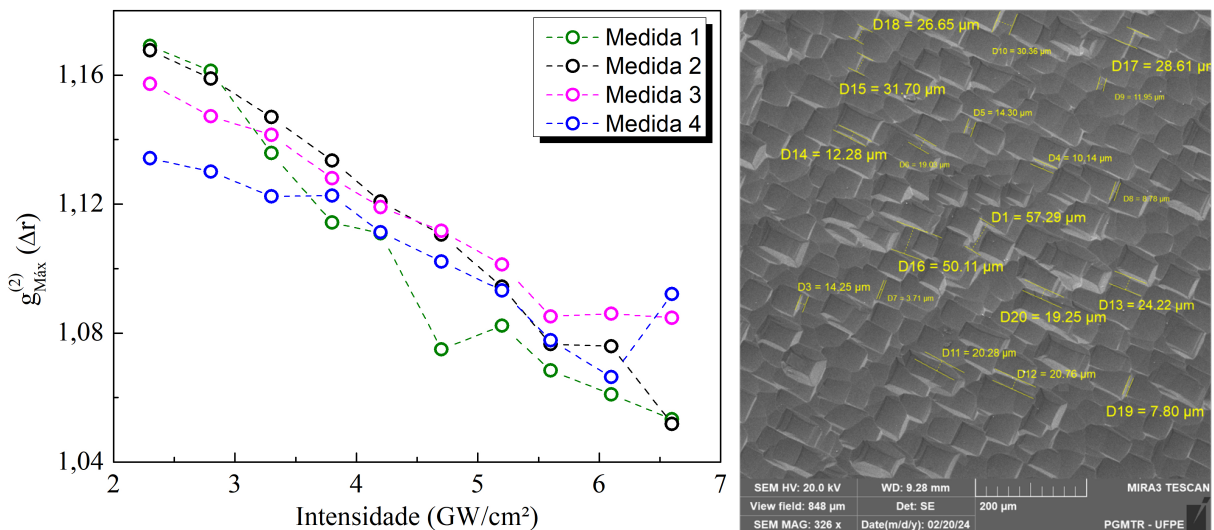
$E_{rand}(\mathbf{r}, z)$ .  $H(\mathbf{k}_r)$  é uma função pupila, que representa um filtro de frequência espacial contendo uma máscara no plano de Fourier, que permite a transmissão de fótons cujas frequências espaciais passam por uma abertura circular de raio  $\rho$ . Assim,  $H(\mathbf{k}_r)$  filtra os fótons com frequências espaciais (frequência de corte) inferiores a  $\rho k/f$ . Seguidamente, uma transformada inversa de Fourier é aplicada para retornar o campo ao domínio espacial,  $E(\mathbf{r}, z) = F_r^{-1}[E(\mathbf{k}_r, z)]$ . Desta forma, variando o raio  $\rho$  podemos controlar o tamanho dos *speckles* gerados, os quais correspondem a um tamanho de rugosidade específica.

- **Etapa 4:** A amplitude complexa do campo elétrico refletido pela superfície rugosa é calculado por multiplicar o campo obtido na etapa anterior com o coeficiente de reflexão de Fresnel, da forma:  $E_{out}(\mathbf{r}, z) = E(\mathbf{r}, z)R(\mathbf{r}, z)$ . Destaca-se que o coeficiente de Fresnel (equação 65) leva em consideração o índice de refração NL complexo, dada pela equação 67. Neste caso, foram utilizados os parâmetros ópticos lineares do Silício:  $\kappa_0 = 1.11 \text{ mm}^{-1}$  e  $n_0 = 3.55$  (Green e Keevers, 1995) e os parâmetros NLs obtidos pela técnica de RZ-scan, dados por:  $n_2 = -2, 2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$  e  $\kappa_2 = 1, 0 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{W}$ , como descrito no capítulo 3. Esta etapa representa a obtenção do campo elétrico refletido pela amostra, na face de saída da amostra.
- **Etapa 5:** Aplica-se o método de propagação de campos de *speckles* no espaço livre por usar a integral de difração de Fresnel-Kirchoff, como descrito por (Hamarová et al., 2012), para obter o padrão no plano de detecção (plano da CCD).
- **Etapa 6:** Calcula-se a função de autocorrelação  $g^{(2)}(\Delta r)$ , descrita na equação 100, que dá como resultado a curva vermelha da figura 26 (Lado esquerdo), com o intuito de reproduzir as características dos padrões de *speckles* obtidos experimentalmente. Cabe mencionar que o parâmetro importante para comparação entre a curva de  $g^{(2)}(\Delta r)$  experimental e teórica corresponde à largura da curva, a qual representa padrões contendo *speckles* com o mesmo tamanho.

Desde o ponto de vista experimental, os cálculos das funções de autocorrelação foram realizadas para todas as intensidades de excitação, entre 2, 3 e 6, 8  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Porém, para a técnica de RIC-scan, de forma similar à técnica de IC-scan (Crispim et al., 2023), utilizou-se apenas o valor máximo apresentado pela função de autocorrelação, isto é:  $g_{max}^{(2)}(\Delta r) = \max[g^{(2)}(\Delta r)] = g^{(2)}(\Delta r = 0)$ . Desta forma, a figura 27 (Lado esquerdo) apresenta os dados

experimentais que ilustram a variação de  $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$  em função da intensidade, obtida por analisar a superfície rugosa do silício puro em diferentes regiões de iluminação. A figura 27 (Lado esquerdo) apresenta uma curva inclinada, que indica que à medida que a intensidade aumenta, o  $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$  diminui. As 4 curvas apresentadas na figura 27 correspondem a medidas realizadas em regiões diferentes da amostra, com o intuito de medir a robustez da técnica. Para isto, uma medida de microscopia eletrônica de varredura foi realizada na superfície rugosa do silício (ver lado direito da figura 27), indicando que a amostra apresenta um nível de rugosidade similar para as diferentes regiões analisadas.

Figura 27 – (Lado esquerdo) Comportamento do valor máximo da função de autocorrelação,  $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$ , com a intensidade incidente, obtidos por explorar 4 regiões diferentes da superfície de silício puro com a técnica de RIC-scan. (Lado direito) Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da superfície rugosa do disco de Silício.

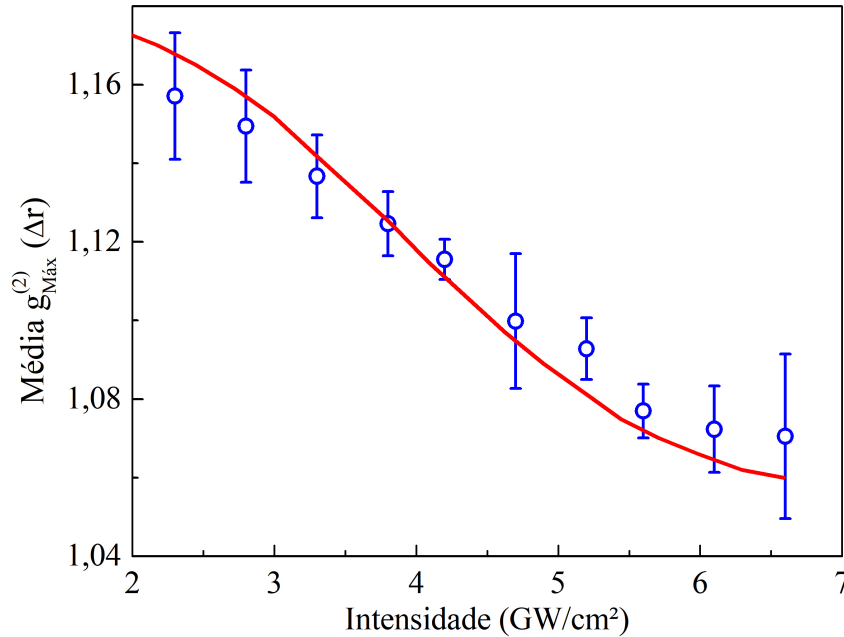


Fonte: Autor, 2023

Com o objetivo de corroborar as medidas experimentais, para as diferentes intensidades, com os resultados do cálculo numérico, foi calculado o valor médio das 4 medições apresentadas na figura 27 (Lado esquerdo), além da barra de erro, como mostrado pelos círculos azuis da figura 28. A curva em vermelho representa o comportamento do  $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$  obtido pelos cálculos numéricos, após fixar o tamanho dos *speckles*, como descrito nas diferentes etapas destes cálculos. A consistência entre os resultados experimentais e numéricos reforça a robustez da técnica de RIC-scan para caracterizar o comportamento óptico NL de superfície simultaneamente opacas e espalhadoras.

Em resumo, a técnica de RIC-scan baseia-se na análise da variação do valor máximo de  $g^{(2)}$ , extraído dos padrões de *speckles*, em função da intensidade incidente. De forma que para caracterizar a resposta NL da amostra são realizados cálculos numéricos usando

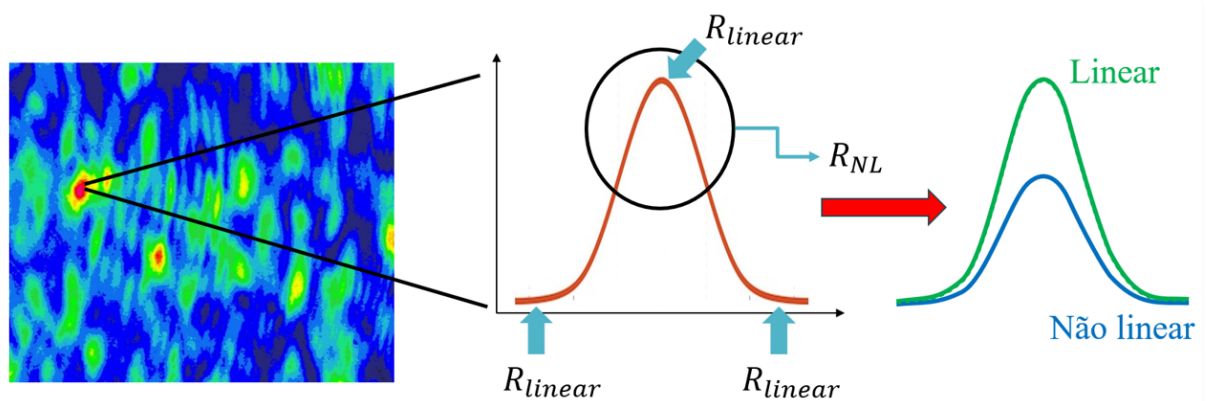
Figura 28 – Evolução de  $g_{max}^{(2)}(\Delta r)$  com o aumento da intensidade incidente, obtidos experimental (círculos azuis) e numericamente (curva vermelha) usando a técnica de RIC-scan.



Fonte: Autor, 2023

coeficientes NL adequados para fazer coincidir a inclinação da curva de  $g_{max}^{(2)}$  vs Intensidade, com os resultados experimentais, como apresentado na figura 28. Cabe mencionar que a inclinação negativa da curva pode ser entendida a partir de um índice de refração NL com sinal negativo, que para o caso do silício corresponde a  $n_2 = -2,2 \times 10^{-10} cm^2/W$ . Isto pode ser explicado por analisar a distribuição de intensidade dos *speckles* que constituem o padrão da figura 24, os quais apresentam uma intensidade maior no centro que nas bordas. Uma ilustração para essa explicação é fornecida na figura 29. Assim, em baixas intensidades de excitação, a porcentagem do feixe incidente que é refletido pela superfície é dado pelo coeficiente de reflexão de Fresnel, dado por:  $R_{linear} = \frac{(n_0 + i\kappa_0) - 1}{(n_0 + i\kappa_0) + 1}$ , tanto no centro como nas bordas de cada *speckle*. Porém, em altas intensidades de excitação, devido a que o centro do *speckle* é intenso, o coeficiente de Fresnel considera a contribuição do índice de refração NL dado por:  $R_{NL} = \frac{(n_0 + i\kappa_0 + [n_2 + i\kappa_2]I) - 1}{(n_0 + i\kappa_0 + [n_2 + i\kappa_2]I) + 1}$ . Enquanto nas bordas o coeficiente de Fresnel continua sendo o  $R_{linear}$ . Usando a serie de Taylor em primeira aproximação, temos que:  $R_{NL} \approx R_{linear} + \frac{2I(n_2 + i\kappa_2)}{(n_0 + i\kappa_0 + 1)^2}$ . Desta forma, se considerarmos uma contribuição NL dominada pelo índice de refração NL negativo ( $n_2 < 0$ ), temos que  $R_{NL} < R_{linear}$ . Como resultado desta diferença no coeficiente de reflexão de Fresnel, o feixe na saída da amostra, e conseqüentemente no plano de detecção, no regime NL apresenta uma diferença em intensidade entre o centro e a borda dos *speckles* que é menor que a do feixe no regime

Figura 29 – Ilustrando a explicação da diminuição do  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  à medida que a intensidade ( $I$ ) aumenta.



Fonte: Autor, 2023

linear. Isto significa que o contraste do *speckle*, e consequentemente o  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$ , diminui com o aumento da intensidade para um  $n_2 < 0$ . Devemos mencionar que a curva vermelha da figura 28 não apresenta um comportamento linear porque a expressão de  $R_{NL}$  em função da intensidade é NL, além disso,  $R_{NL}$  leva em consideração a contribuição do  $\kappa_2$ .

#### 4.3.1 Caracterização óptica NL de amostras em pó

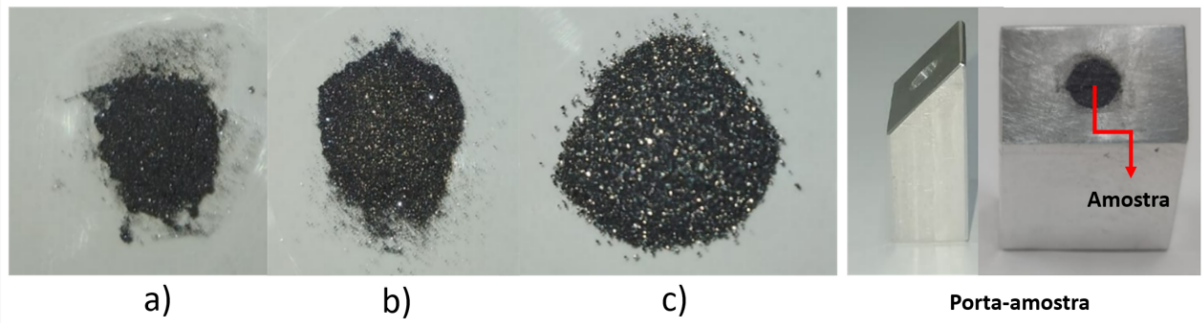
Nesta seção mostramos o potencial de aplicação da técnica de RIC-scan para a caracterização NL de materiais na forma de pó, os quais geram seus padrões de *speckles* quando iluminados com um feixe de luz laser. Para prova de princípios, continuamos usando o Silício como meio NL porém, o disco de silício foi triturado até ficar um pó. A amostra triturada foi passada por peneiras granulométricas, com diferentes tamanhos de furos (aberturas), para facilitar a passagem de partículas dentro de uma faixa específica de tamanho. Na figura 30 é apresentado o silício em pó com três faixas distintas de tamanho de grânulos ( $p$ ), sendo elas:  $37\mu m \geq p$ ,  $53\mu m \geq p > 37\mu m$  e  $177\mu m \geq p > 53\mu m$ , os quais foram obtidos por usar peneiras de 80, 270 e 400 *Mesh*, conforme destacado na tabela 1.

Tabela 1 – Tamanho dos furos (abertura) das peneiras usadas para filtrar as partículas de silício triturado.

Filtros da abertura de elemento Mesh	
U.S. Mesh	$\mu m$
80	177
270	53
400	37

Fonte: Autor, 2023

Figura 30 – Amostras de silício triturada e peneirada, apresentando três intervalos de tamanhos de partículas:  $37\mu\text{m} \geq p$  (amostra a),  $53\mu\text{m} \geq p > 37\mu\text{m}$  (amostra b) e  $177\mu\text{m} \geq p > 53\mu\text{m}$  (amostra c). Imagem do porta-amostra usado para as amostras em pó na técnica de RIC-scan.

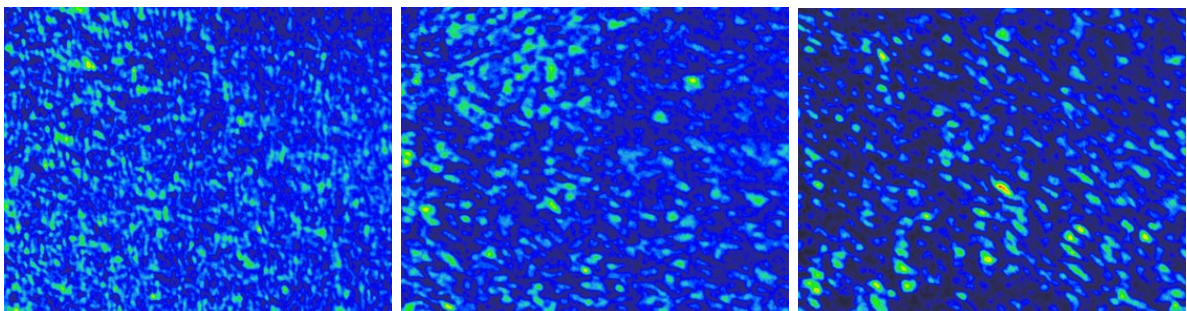


Fonte: Autor, 2023

Para à aquisição dos padrões de *speckles* gerados pelo silício em forma de pó, empregou-se uma configuração experimental similar à descrita na figura 11, como pequenas alterações na distância entre a amostra e a CCD. Neste caso, a CCD foi colocada mais próxima da amostra devido à intensa difusão da luz refletida induzida pelo pó. Isso leva a uma redução da intensidade que atinge a CCD, aproximando-a do limiar de sensibilidade de detecção, comprometendo, assim, a análise das imagens adquiridas. Contudo, devido à impossibilidade de aproximar a CCD na configuração de retroreflexão, foi fabricado um porta-amostra que permite que a reflexão da luz seja a 90 graus em relação ao feixe laser incidente. Uma imagem do porta-amostra é mostrada no lado direito da figura 30. Desta forma, a amostra continuou na posição fixa de  $Z = -9$  mm (9.1 cm após a lente focalizadora) e foi possível localizar a CCD à 4,5 cm do porta-amostra.

Nesta nova configuração experimental foram coletadas os padrões de *speckles* para cada tamanho de partículas, como mostrado na figura 31. Como pode ser observado, o tamanho dos *speckles* aumentam com o tamanho das partículas que constituem o pó.

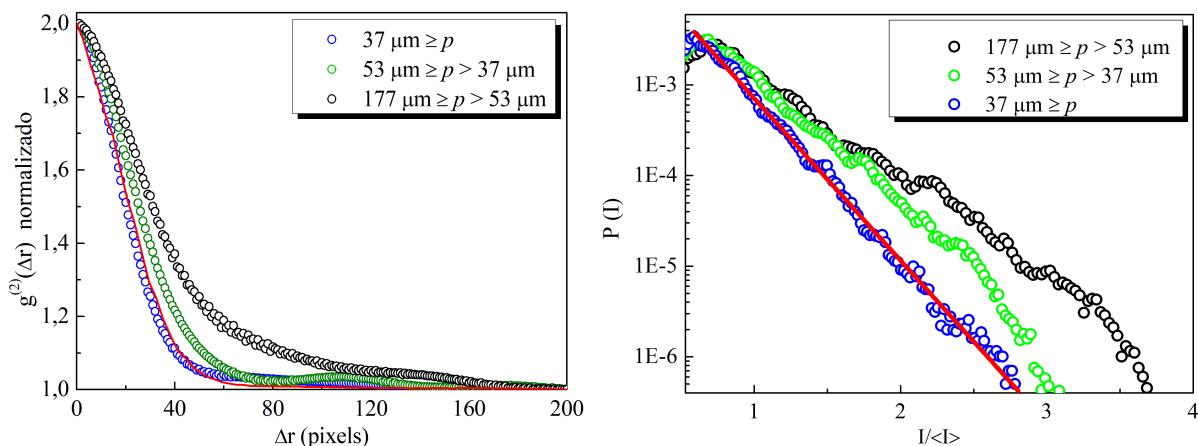
Figura 31 – Padrões de *speckles* capturados pela CCD para as amostras (de esquerda para direita) como tamanho de partículas de:  $37\mu\text{m} \geq p$  (amostra a),  $53\mu\text{m} \geq p > 37\mu\text{m}$  (amostra b) e  $177\mu\text{m} \geq p > 53\mu\text{m}$  (amostra c).



Fonte: Autor, 2023

As medidas usando a técnica de RIC-scan para o Silício em pó foram conduzidas para as três amostras (com diferentes tamanhos de partículas), iniciando o estudo mediante a análise da função de autocorrelação de segunda ordem. A figura 32 mostra as funções de autocorrelação e de densidade de probabilidade calculadas para os três padrões de *speckles* da figura 31, obtidas para uma intensidade de excitação baixa ( $2,2 \text{ GW/cm}^2$ ). Como pode ser observado, para partículas com tamanhos entre  $53 \mu\text{m}$  e  $177 \mu\text{m}$ , a função de correlação apresenta um decaimento rápido para  $\Delta r$  pequenos ( $\Delta r < 40$  Pixels), seguida por um decaimento lento para  $\Delta r > 40$  Pixels. Esse tipo de curva pode ser associado ao tamanho das partículas presentes no pó, que apresentam valores que são consideravelmente superiores ao comprimento de onda da luz de excitação ( $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ). Contudo, o decaimento lento é atenuado para amostras em pó que apresentam partículas menores, exibindo uma curva de  $g^{(2)}(\Delta r)$  bem comportada para a amostra com partículas menores que  $37 \mu\text{m}$  e que apresentam uma distribuição normal de intensidade, representada pelo decaimento linear da função densidade de probabilidade em escala semilogarítmica. Além disso, da largura da curva de  $g^{(2)}(\Delta r)$  nota-se que o tamanho dos *speckles* ( $\approx 60 \mu\text{m}$ ) foi menor que o calculado para a superfície rugosa do Silício (figura 26). Isto ocorre, principalmente, pela menor distância que existe entre a amostra espalhadora e o plano de detecção.

Figura 32 – (Lado esquerdo) Funções de autocorrelação espacial de intensidade normalizada calculada para os padrões de *speckles* gerados por iluminar as amostras de silício em pó com diferentes tamanhos de partículas, com uma intensidade de  $2,2 \text{ GW/cm}^2$ . A curva vermelha representa o resultado do cálculo numérico para as partículas com tamanho menor que  $37 \mu\text{m}$ . (Lado direito) Distribuição de probabilidade de intensidade para as mesmas 3 amostras em pó.



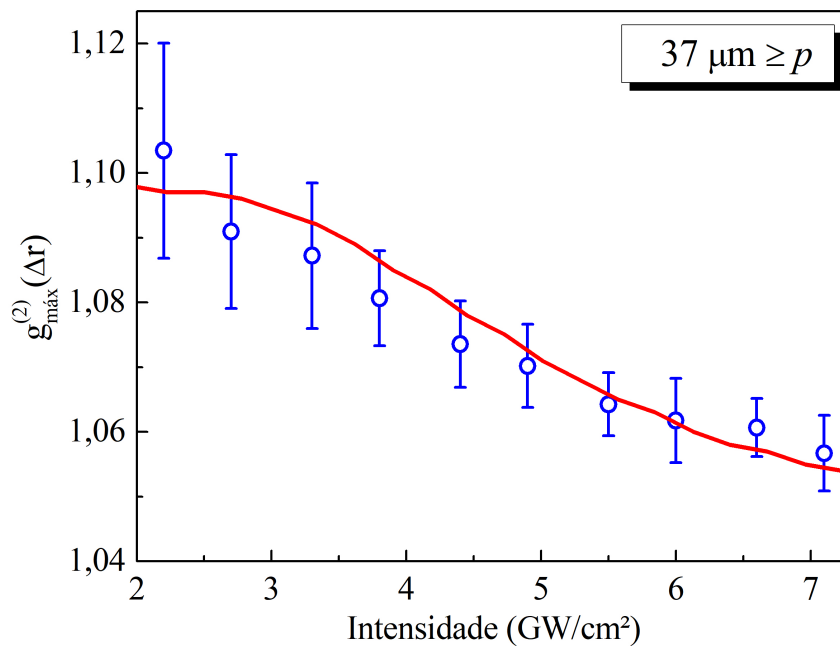
Fonte: Autor, 2023

Nesta dissertação decidiu-se aplicar a técnica de RIC-scan para a caracterização óptica NL da amostra com menor tamanho de partículas ( $37 \mu\text{m} \geq p$ ) por obedecer a distribuição de intensidade normal, a qual foi implementada nos cálculos numéricos, bem como pelo bom

comportamento que exhibe sua função de correlação de segunda ordem. Assim, um cálculo numérico foi conduzido de maneira análoga ao processo descrito anteriormente, para encontrar os parâmetros NLs. Como primeiro passo para validar os resultados do cálculo numérico foi ajustado a curva de  $g^{(2)}(\Delta r)$ , de forma a encontrar o nível de rugosidade da amostra (grãos de pó). A curva vermelha da figura 32 mostra que o cálculo numérico apresentou um bom ajuste dos resultados experimentais para a amostra com tamanho de partículas menor que  $37\mu m$  (círculos azuis). Após encontrar o melhor ajuste da curva de  $g^{(2)}(\Delta r)$  para a menor intensidade de excitação, por variar o tamanho da função pupila na Etapa 3 dos cálculos numéricos, foi realizado a caracterização das amostras para uma faixa de intensidade de excitação similar ao feito para a superfície rugosa do disco de Silício (variando entre  $2,2\text{ GW/cm}^2$  a  $7,1\text{ GW/cm}^2$ ).

Os círculos azuis na figura 33 apresentam os resultados experimentais que destacam a variação de  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  em relação à intensidade de excitação, para a amostra com tamanho de partículas menores que  $37\mu m$ . Foram realizadas medições em seis regiões distintas da amostra em pó, visando verificar a robustez da técnica. A figura 33 mostra a média das seis medidas experimentais e sua correspondente barra de erro.

Figura 33 – Evolução de  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  com o aumento da intensidade incidente, obtidos experimentalmente (círculos azuis) para o silício puro em pó, com tamanhos de partículas menores que  $37\mu m$ . A curva em vermelho representa o resultado do cálculo numérico usando os parâmetros NLs obtidos pela técnica de RZ-scan e o nível de rugosidade obtido no ajuste da figura 32.



Fonte: Autor, 2023

Como esperado, a inclinação da curva de  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  com o aumento da intensidade também é negativa, pelo Silício ser um meio NL autodesfocalizador ( $n_2 < 0$ ). Contudo, observa-se uma

menor variação do  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  entre a menor e maior intensidade de excitação que a obtida para a superfície rugosa do disco de silício (ver figura 28). Nós entendemos que essa diferença na variação do  $g_{\max}^{(2)}(\Delta r)$  ocorre devido à diferença no grau de rugosidade (e conseqüentemente, de espalhamento) que apresenta a superfície rugosa e o pó de Silício. Para verificar isto, foi realizado um cálculo numérico usando os parâmetros NLs conhecidos para o Silício (mediante a técnica de RZ-scan) e o nível de rugosidade obtido no ajuste da figura 32. A curva vermelha da figura 33 mostra que existe uma boa concordância entre os resultados experimentais e numéricos, indicando que a técnica de RIC-scan é robusta para a caracterização óptica NL de materiais em pó. Cabe destacar a importância da técnica de RIC-scan, tendo em vista que até hoje não existe relatos de uma técnica de espectroscopia óptica NL de terceira ordem para caracterização de materiais em pós.



## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados dos estudos realizados nesta dissertação mostram que as técnicas de RZ-scan (*Reflection Z-scan*) e RIC-scan (*Reflection Intensity Correlation scan*) são técnicas robustas para a caracterização da resposta óptica NL de materiais que são desde simultaneamente opacos e espalhadores até amostras em pó.

No primeiro estudo, utilizamos a técnica de RZ-scan (já conhecida na literatura) para a caracterização NL de vidros dopados com semicondutores, os quais apresentam um forte comportamento de extinção de luz (isto é, baixos níveis de transparência) em 1064 nm. Durante a caracterização em intensidades de excitação moderadas foi possível caracterizar os fenômenos NLs de autodesfocalização e absorção de dois fótons, mediante metodologias já reportadas previamente (Petrov, Gomes e Araújo, 1994). Contudo, em altas intensidades de excitação (da ordem de  $\text{GW}/\text{cm}^2$ ), os vidros revelam uma influência significativa da saturação dos efeitos de refração NL e absorção NL. Embora a saturação de efeitos NLs sejam conhecidos na literatura, não existem relatos que mostrem a influência da saturação nas curvas de RZ-scan. Portanto, para encontrar os parâmetros de refração NL e absorção NL, bem como as intensidades de saturação, foi preciso desenvolver cálculos numéricos com base nas equações de Fresnel no regime NL. Desta forma, esta dissertação mostra uma metodologia adequada para caracterizar o comportamento óptico de meios opacos que apresentam resposta NL saturada.

Após caracterizar a resposta óptica NL de meios opacos, foram realizadas medidas usando a técnica de RZ-scan em meios que apresentam simultaneamente opacidade e espalhamento. Para isto, utilizamos um disco de Silício apresentando uma superfície polida (apenas opacidade) e outra rugosa (opacidade e espalhamento). A técnica de RZ-scan se apresentou adequada para a caracterização da superfície polida do silício, tendo como resultados a medida do índice de refração NL e o coeficiente de extinção NL. Contudo, nas mesmas condições experimentais, o espalhamento induzido pela superfície rugosa do Silício comprometeu a precisão na medida dos parâmetros NLs devido ao ruído apresentado nas curvas de RZ-scan. Neste contexto, desenvolvemos a técnica de RIC-scan, como uma analogia da técnica de RZ-scan, que usa a análise da função da correlação dos padrões de *speckles* gerados pela superfície rugosa para medir os parâmetros ópticos NLs das amostras opacas e espalhadoras. Cálculos numéricos foram desenvolvidos para corroborar os resultados experimentais, bem como para definir uma metodologia efetiva para medir os parâmetros NLs. A técnica de RIC-scan apresenta-se como

uma extensão da técnica de IC-scan (*intensity correlation scan*), recentemente reportada por nosso grupo de pesquisa (Crispim et al., 2023) para caracterização NL de meios espalhadores, que pode ser aplicada em meios opacos.

A técnica de RIC-scan também foi aplicada para a caracterização da resposta óptica NL de materiais em pó. Para isto, o disco de Silício foi moído e penerado para apresentar grãos com tamanhos menores que  $37 \mu m$ , os quais geram padrões de *speckles*, cujas propriedades estatísticas mudam com o incremento da intensidade de excitação. Os resultados da técnica RIC-scan obtidos experimentalmente, para intensidades entre  $2,2 \text{ GW/cm}^2$  a  $7,1 \text{ GW/cm}^2$ , foram corroborados por cálculos numéricos, usando os parâmetros NLs obtidos previamente para o silício polido usando RZ-scan. A boa concordância, tanto qualitativa quanto quantitativamente, entre os resultados experimentais e numéricos reforça a robustez da técnica de RIC-scan, proporcionando resultados valiosos sobre a caracterização da resposta óptica NL de meios opacos e espalhadores que podem variar desde superfícies rugosas até amostras em pó. Cabe destacar que, até onde temos conhecimento, a técnica de RIC-scan corresponde à primeira técnica reportada na literatura capaz de caracterizar a resposta óptica NL (de terceira ordem) em pó.

A robustez da técnica de RIC-scan frente aos efeitos de espalhamento, que são prejudiciais para a maioria de técnicas de espectroscopia óptica NL reportadas na literatura, permite que seja uma técnica com grande potencial para ser aplicado na caracterização de materiais em diversas áreas. Portanto, como perspectivas deste trabalho, propomos o uso de RIC-scan para a caracterização óptica NL de tecidos e materiais biológicos, os quais apresentam como característica comum a opacidade e espalhamento de luz. Além disso, RIC-scan apresenta um grande potencial de aplicação para a caracterização de vidros sem polimento, bem como daqueles que apresentam defeitos em sua fabricação (decorrentes de tratamento térmico ou cristalização).

## REFERÊNCIAS

- ACIOLI, L. H.; GOMES, A. S. L.; LEITE, J. R. R. Measurement of high-order optical nonlinear susceptibilities in semiconductor-doped glasses. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 53, n. 19, p. 1788–1790, Nov. 1988. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/53/19/1788/54353/Measurement-of-high-order-optical-nonlinear>. Acesso em: 30 out. 2023.
- AGRAWAL, G. P. Nonlinear fiber optics. In: **Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000. p. 195–211. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-46629-0\\_9](https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-46629-0_9). Acesso em: 22 nov. 2023.
- AKHMANOV, S.; KRINDACH, D.; MIGULIN, A.; SUKHORUKOV, A.; KHOKHLOV, R. Thermal self-actions of laser beams. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 568–575, Out. 1968. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/1074930>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- ARAÚJO, C. B. de; GOMES, A. S. L.; BOUDEBS, G. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. **Reports on Progress in Physics**, [S. l.], v. 79, n. 3, p. 1–30, Fev. 2016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/79/3/036401>. Acesso em: 11 set. 2023.
- ARMSTRONG, J. A.; BLOEMBERGEN, N.; DUCUING, J.; PERSHAN, P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. **Physical Review**, [S. l.], v. 127, n. 6, p. 1918–1939, Set. 1962. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.127.1918>. Acesso em: 26 nov. 2023.
- BALDWIN, G. C. **An Introduction to NONLINEAR OPTICS**. Plenum/Rosetta edition. New York: Plenum Publishing Corporation, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4613-4615-9>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- BEZERRA, G. S.; OCAS, L. R.; KUMADA, D. K.; MARTINS, W. S.; KASSAB, L. R. P.; REYNA, A. S. Influence of plasmonic and thermo-optical effects of silver nanoparticles on near-infrared optical thermometry in nd<sup>3+</sup>-doped teo<sub>2</sub>-zno glasses. **Journal of Luminescence**, [S. l.], v. 265, p. 1–11, Jan. 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231323005550>. Acesso em: 15 nov. 2023.
- BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. Rochester, New York: Academic Press, 1992.
- BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 2. ed. Rochester, New York: Academic Press, 2003.
- BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 3. ed. Rochester, New York: Academic Press, 2007.
- BUTCHER, P. N. **Nonlinear Optical Phenomena**. Ohio: Engineering Experiment Station of the Ohio State University, 1965.
- BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The elements of nonlinear optics**. Cambridge: Cambridge University Press, 1990. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=su\\_pUXQqm5sC&oi=fnd&pg=PR11&dq=BUTCHER,+P.+N.%3B+COTTER,+D.+The+elements+of+nonlinear+optics.+Cambridge+university+press,+1990.&ots=VFXbSlq\\_bw&sig=\\_PATAIPE8WrZO-rfFY-JdvjGyCI&redir\\_esc=y#v=onepage&q=BUTCHER%2C%20P.%20N.%3B%20COTTER%2C%20D.%20The%20elements%20of%](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=su_pUXQqm5sC&oi=fnd&pg=PR11&dq=BUTCHER,+P.+N.%3B+COTTER,+D.+The+elements+of+nonlinear+optics.+Cambridge+university+press,+1990.&ots=VFXbSlq_bw&sig=_PATAIPE8WrZO-rfFY-JdvjGyCI&redir_esc=y#v=onepage&q=BUTCHER%2C%20P.%20N.%3B%20COTTER%2C%20D.%20The%20elements%20of%20)

20nonlinear%20optics.%20Cambridge%20university%20press%2C%201990.&f=false. Acesso em: 25 nov. 2023.

CLOUD, G. L. **Optical methods of engineering analysis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1998. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HBj46O8j91AC&oi=fnd&pg=PR11&dq=CLOUD,+G.+L.+Optical+methods+of+engineering+analysis.+Cambridge+university+press,+1998&ots=7f0mf1An3v&sig=ajJYt5o29UdTxr0-UWzRnl0cfSs&redir\\_esc=y#v=onepage&q=CLOUD%2C%20G.%20L.%20Optical%20methods%20of%20engineering%20analysis.%20Cambridge%20university%20press%2C%201998&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=HBj46O8j91AC&oi=fnd&pg=PR11&dq=CLOUD,+G.+L.+Optical+methods+of+engineering+analysis.+Cambridge+university+press,+1998&ots=7f0mf1An3v&sig=ajJYt5o29UdTxr0-UWzRnl0cfSs&redir_esc=y#v=onepage&q=CLOUD%2C%20G.%20L.%20Optical%20methods%20of%20engineering%20analysis.%20Cambridge%20university%20press%2C%201998&f=false). Acesso em: 08 fev. 2024.

COTTER, D.; MANNING, R. J.; BLOW, K. J.; ELLIS, A. D.; KELLY, A. E.; NESSET, D.; PHILLIPS, I. D.; POUSTIE, A. J.; ROGERS, D. C. Nonlinear optics for high-speed digital information processing. **Science**, [S. l.], v. 286, n. 5444, p. 1523–1528, Nov. 1999. Disponível em: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.286.5444.1523>. Acesso em: 03 dez. 2023.

COUTAZ, J.-L.; KULL, M. Saturation of the nonlinear index of refraction in semiconductor-doped glass. **JOSA B**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 95–98, Jan. 1991. Disponível em: <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-8-1-95>. Acesso em: 27 nov. 2023.

CRISPIM, M. J. B.; PEREIRA, C. C. S.; OLIVEIRA, N. T. C.; CHEVROLIER, M.; OLIVEIRA, R. A. de; MARTINS, W. S.; REYNA, A. S. Intensity correlation scan (ic-scan) technique to characterize the optical nonlinearities of scattering media. **Scientific Reports**, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 1–13, Mai. 2023. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/s41598-023-34486-0>. Acesso em: 02 nov. 2023.

CRISPIM, M. J. B. S. **IC-scan: uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, 2022. Disponível em: <http://www.tede2.ufrpe.br:8080/tede/handle/tede2/8588>. Acesso em: 02 nov. 2023.

DEMTRÖDER, W. **Laser spectroscopy 1: basic principles**. 5. ed. Berlin: Springer, 2014. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=39wkBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=DEMTR%C3%96DER,+W.+Laser+spectroscopy+1:+basic+principles.+5%C2%AA+ed.+Springer,+2014.&ots=rqKCBjnVSO&sig=fyTUeYZlga3jn\\_Lo2qZSX7o48W8&redir\\_esc=y#v=onepage&q=DEMTR%C3%96DER%2C%20W.%20Laser%20spectroscopy%201%3A%20basic%20principles.%205%C2%AA%20ed.%20Springer%2C%202014.&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=39wkBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=DEMTR%C3%96DER,+W.+Laser+spectroscopy+1:+basic+principles.+5%C2%AA+ed.+Springer,+2014.&ots=rqKCBjnVSO&sig=fyTUeYZlga3jn_Lo2qZSX7o48W8&redir_esc=y#v=onepage&q=DEMTR%C3%96DER%2C%20W.%20Laser%20spectroscopy%201%3A%20basic%20principles.%205%C2%AA%20ed.%20Springer%2C%202014.&f=false). Acesso em: 04 jan. 2024.

EL-DIASTY, F.; ABDEL-WAHAB, F. Nonlinear spectroscopy of deoxyribonucleic acid bases for dna mesoscopic biophotonic devices. **Biomedical Physics & Engineering Express**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 1–8, Jan. 2016. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2057-1976/2/1/015005/meta>. Acesso em: 03 dez. 2023.

FALCÃO-FILHO, E. L.; ARAÚJO, C. B. de; RODRIGUES, J. J. High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles. **JOSA B**, [S. l.], v. 24, n. 12, p. 2948–2956, Nov. 2007. Disponível em: <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-24-12-2948>. Acesso em: 13 set. 2023.

FOSTER, M. A.; SALEM, R.; GERAGHTY, D. F.; FOSTER, A. C. Turner; LIPSON, M.; GAETA, A. L. Silicon-chip-based ultrafast optical oscilloscope. **Nature**, [S. l.], v. 456,

n. 7218, p. 81–84, Nov. 2008. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/nature07430>. Acesso em: 25 nov. 2023.

FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 118–119, Ago. 1961. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.7.118>. Acesso em: 27 jul. 2023.

GOLDFISCHER, L. I. Autocorrelation function and power spectral density of laser-produced speckle patterns. **Journal of the Optical Society of America**, [S. l.], v. 55, n. 3, p. 247–253, Mar. 1965. Disponível em: <https://opg.optica.org/josa/abstract.cfm?uri=josa-55-3-247>. Acesso em: 02 nov. 2023.

GOODMAN, J. W. Statistical properties of laser speckle patterns. In: *DAINTY, J. C. et al. Laser speckle and related phenomena*. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. p. 9–75. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43205-1\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43205-1_3). Acesso em: 03 nov. 2023.

GOODMAN, J. W. Some fundamental properties of speckle. **JOSA**, [S. l.], v. 66, n. 11, p. 1145–1150, Nov. 1976. Disponível em: <https://opg.optica.org/josa/abstract.cfm?uri=josa-66-11-1145>. Acesso em: 08 fev. 2024.

GOODMAN, J. W. **Speckle phenomena in optics: theory and applications**. Englewood, Colorado: Roberts and Company Publishers, 2007. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=TynXEcS0DncC&oi=fnd&pg=PA1&dq=SPECKLE+PHENOMENA+IN+OPTICS+THEORY+AND+APPLICATIONS&ots=4-J70r3\\_VO&sig=xfT3gBXT7KT2qipqzvOGkNI2zj0&redir\\_esc=y#v=onepage&q=SPECKLE%20PHENOMENA%20IN%20OPTICS%20THEORY%20AND%20APPLICATIONS&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=TynXEcS0DncC&oi=fnd&pg=PA1&dq=SPECKLE+PHENOMENA+IN+OPTICS+THEORY+AND+APPLICATIONS&ots=4-J70r3_VO&sig=xfT3gBXT7KT2qipqzvOGkNI2zj0&redir_esc=y#v=onepage&q=SPECKLE%20PHENOMENA%20IN%20OPTICS%20THEORY%20AND%20APPLICATIONS&f=false). Acesso em: 03 nov. 2023.

GREEN, M. A.; KEEVERS, M. J. Optical properties of intrinsic silicon at 300 k. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 189–192, Jan. 1995. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pip.4670030303>. Acesso em: 08 jan. 2024.

HAMAROVÁ, I.; HORVÁTH, P.; ŠMÍD, P.; HRABOVSKÝ, M. The simulation of the origin and propagation of speckle field generated through a plane wave and gaussian beam and its verification by speckle correlation method. **Optik**, [S. l.], v. 123, n. 5, p. 404–408, Mar. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402611002191>. Acesso em: 15 nov. 2023.

HE, P.; PERLIN, M. A.; MULEADY, S. R.; LEWIS-SWAN, R. J.; HUTSON, R. B.; YE, J.; REY, A. M. Engineering spin squeezing in a 3d optical lattice with interacting spin-orbit-coupled fermions. **Physical Review Research**, [S. l.], v. 1, n. 3, p. 1–19, Nov. 2019. Disponível em: <https://journals.aps.org/prresearch/pdf/10.1103/PhysRevResearch.1.033075>. Acesso em: 15 nov. 2023.

HECHT, E. **Optics**. 5. ed. Boston: Pearson, 2017. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5054148/mod\\_resource/content/1/Hecht-optics-5ed.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5054148/mod_resource/content/1/Hecht-optics-5ed.pdf). Acesso em: 24 out. 2023.

HERCHER, M. An analysis of saturable absorbers. **Applied Optics**, [S. l.], v. 6, n. 5, p. 947–954, Mai. 1967. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/viewmedia.cfm?uri=ao-6-5-947&seq=0&html=true>. Acesso em: 06 set. 2023.

HUGHES, S.; BURZLER, J. M.; SPRUCE, G.; WHERRETT, B. S. Fast fourier transform techniques for efficient simulation of z-scan measurements. **JOSA B**, [S. I.], v. 12, n. 10, p. 1888–1893, Out. 1995. Disponível em: <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-12-10-1888>. Acesso em: 10 out. 2023.

JAIN, R. K.; LIND, R. C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. **JOSA**, [S. I.], v. 73, n. 5, p. 647–653, Mai. 1983. Disponível em: <https://opg.optica.org/josa/abstract.cfm?uri=josa-73-5-647>. Acesso em: 30 out. 2023.

JEROME, V. M.; NEWELL, C. A. **Nonlinear optics**. Boca Raton: CRC Press, 2018. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=EUpaDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=JEROME,+V.+M.%3B+NEWELL,+C.+A.+Nonlinear+optics.+CRC+Press,+2018.&ots=YlIt9VmP0\\_&sig=bTNDVrgHAeA\\_g6xkqyOJcjcTEvs&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=EUpaDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=JEROME,+V.+M.%3B+NEWELL,+C.+A.+Nonlinear+optics.+CRC+Press,+2018.&ots=YlIt9VmP0_&sig=bTNDVrgHAeA_g6xkqyOJcjcTEvs&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). Acesso em: 27 ago. 2023.

JORGE, K. C.; GARCÍA, H. A.; AMARAL, A. M.; REYNA, A. S.; MENEZES, L. d. S.; ARAÚJO, C. B. de. Measurements of the nonlinear refractive index in scattering media using the scattered light imaging method-slim. **Optics Express**, [S. I.], v. 23, n. 15, p. 19512–19521, Jul. 2015. Disponível em: <https://opg.optica.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-23-15-19512&id=322768>. Acesso em: 15 jan. 2024.

KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in ca f 2: Eu 2+. **Physical Review Letters**, [S. I.], v. 7, n. 6, p. 229–231, Set. 1961. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.7.229>. Acesso em: 26 nov. 2023.

KENYON, I. R. **The light fantastic: A modern introduction to classical and quantum optics**. Oxford, New York: Oxford University Press, 2008. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=piTeWaYb-LEC&oi=fnd&pg=PA1&dq=KENYON,+I.+R.+The+light+fantastic:+a+modern+introduction+to+classical+and+quantum+optics.+Oxford+University+Press,+USA,+2008&ots=Vjva3zEfOn&sig=0VUMQee3thKBSAVHOxaFqwSEatM&redir\\_esc=y#v=onepage&q=KENYON%2C%20I.%20R.%20The%20light%20fantastic%3A%20a%20modern%20introduction%20to%20classical%20and%20quantum%20optics.%20Oxford%20University%20Press%2C%20USA%2C%202008&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=piTeWaYb-LEC&oi=fnd&pg=PA1&dq=KENYON,+I.+R.+The+light+fantastic:+a+modern+introduction+to+classical+and+quantum+optics.+Oxford+University+Press,+USA,+2008&ots=Vjva3zEfOn&sig=0VUMQee3thKBSAVHOxaFqwSEatM&redir_esc=y#v=onepage&q=KENYON%2C%20I.%20R.%20The%20light%20fantastic%3A%20a%20modern%20introduction%20to%20classical%20and%20quantum%20optics.%20Oxford%20University%20Press%2C%20USA%2C%202008&f=false). Acesso em: 15 nov. 2023.

KOGELNIK, H.; LI, T. Laser beams and resonators. **Applied Optics**, [S. I.], v. 5, n. 10, p. 1550–1567, Out. 1966. Disponível em: <https://opg.optica.org/ao/fulltext.cfm?uri=ao-5-10-1550&id=14408>. Acesso em: 05 jan. 2024.

KOLKOWSKI, R.; SAMOC, M. Modified z-scan technique using focus-tunable lens. **Journal of Optics**, [S. I.], v. 16, n. 12, p. 1–6, Out. 2014. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2040-8978/16/12/125202/pdf>. Acesso em: 01 dez. 2023.

LETTIERI, S.; FIORE, O.; MADDALENA, P.; NINNO, D.; FRANZIA, G. D.; FERRARA, V. L. Nonlinear optical refraction of free-standing porous silicon layers. **Optics Communications**, [S. I.], v. 168, n. 5-6, p. 383–391, Set. 1999. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030401899003624>. Acesso em: 25 out. 2023.

LIU, W.-W.; ZENG, X.; LIN, L.; QI, P.-F.; ZHANG, N. Spectral domain z-scan technique. **Optics and Lasers in Engineering**, [S. I.], v. 146, n.

106693, p. 1–7, Nov. 2021. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143816621001639?casa\\_token=XxQ5uqENZecAAAAA:16Jx3C86nU7sACODnNCszQIpHYfbQCfWiZD6E0I4tCWXc4vcJmYMiCvnjI5OrGhYFXIDfypIA](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143816621001639?casa_token=XxQ5uqENZecAAAAA:16Jx3C86nU7sACODnNCszQIpHYfbQCfWiZD6E0I4tCWXc4vcJmYMiCvnjI5OrGhYFXIDfypIA). Acesso em: 01 dez. 2023.

MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, [S. l.], v. 187, n. 4736, p. 493–494, Ago. 1960. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/187493a0>. Acesso em: 27 jul. 2023.

MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, [S. l.], v. 137, n. 3A, p. A801–A818, Fev. 1965. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.137.A801>. Acesso em: 25 nov. 2023.

MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W.; SAVAGE, C. M. Intensity-dependent changes in the refractive index of liquids. *Physical Review Letters*, [S. l.], v. 12, n. 18, p. 507–509, Mai. 1964. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.12.507>. Acesso em: 26 nov. 2023.

MALAGON, L. A. G. **Espectroscopia óptica não linear de vidros especiais e colóides**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008. Disponível em: [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6342/1/arquivo4283\\_1.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6342/1/arquivo4283_1.pdf). Acesso em: 05 jan. 2024.

MARTINELLI, M. **Medida de efeitos ópticos não-lineares por reflexão de luz polarizada**. Dissertação (Mestrado em ciências) - Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43133/tde-13082002-100046/publico/Mestrado.pdf>. Acesso em: 15 out. 2023.

MENDONÇA, C. R.; MISOGUTI, L.; DALL'AGNOL, F. F.; ZÍLIO, S. C. Demonstração de um efeito óptico não-linear utilizando a técnica de varredura-z em uma amostra de chá chinês. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 272–279, Jun. 1999. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/256096705\\_Demonstracao\\_de\\_um\\_Efeito\\_Optico\\_Nao-Linear\\_Utilizando\\_a\\_Tecnica\\_de\\_Varredura-Z\\_em\\_uma\\_Amostra\\_de\\_Cha\\_Chines](https://www.researchgate.net/publication/256096705_Demonstracao_de_um_Efeito_Optico_Nao-Linear_Utilizando_a_Tecnica_de_Varredura-Z_em_uma_Amostra_de_Cha_Chines). Acesso em: 12 set. 2023.

MIDDLETON, D.; ELECTRICAL, I.; ENGINEERS, E. An introduction to statistical communication theory. **McGraw-Hill**, New York, v. 960, 1960.

OCAS, A. S. R. **Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em colóides metálicos**. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/11057/1/Dissertacao%20final%20completa.pdf>. Acesso em: 17 ago. 2023.

OCAS, A. S. R. **High-order nonlinearities of photonics materials: Fundamentals and applications**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/25595/1/TESE%20Albert%20Stevens%20Reyna%20Ocas.pdf>. Acesso em: 27 ago. 2023.

OHTSUBO, J. The second-order statistics of speckle patterns. *Journal of Optics*, Paris, v. 12, n. 2, p. 129–142, Jan. 1981. DOI: <https://doi.org/10.1088/0150-536X/12/2/005>. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0150-536X/12/2/005/meta>. Acesso em: 03 nov. 2023.

OLIVEIRA, N. T. C. **Nanopartículas plasmônicas para óptica não linear e laser aleatório**. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/40088/1/TESE%20Nath%c3%a1lia%20Talita%20Candido%20de%20Oliveira.pdf>. Acesso em: 06 set. 2023.

OLIVEIRA, N. T. C.; VIEIRA, A. M.; ARAÚJO, C. B. de; MARTINS, W. S.; OLIVEIRA, R. A. de; REYNA, A. S. Light disorder as a degree of randomness to improve the performance of random lasers. **Phys. Rev. Appl.**, [S. l.], v. 15, n. 6, p. 1–8, Jun. 2021. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.15.064062>. Acesso em: 15 nov. 2023.

OLIVEIRA, T. P. **Não linearidades de terceira ordem de nanocolóides, filmes finos e vidros fotônicos**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010. Disponível em: [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6646/1/arquivo907\\_1.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/6646/1/arquivo907_1.pdf). Acesso em: 04 jan. 2024.

PARRY, G. Speckle patterns in partially coherent light. In: *DAINTY, J. C. et al. Laser speckle and related phenomena*. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1975. p. 77–121. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43205-1\\_3](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-43205-1_3). Acesso em: 03 nov. 2023.

PETERS, W. H.; RANSON, W. F. Digital imaging techniques in experimental stress analysis. **Optical Engineering**, [S. l.], v. 21, n. 3, p. 427–431, Jun. 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1117/12.7972925>. Acesso em: 15 nov. 2023.

PETROV, D. V. Reflection z-scan technique for the study of nonlinear refraction and absorption of a single interface and thin film. **JOSA B**, [S. l.], v. 13, n. 7, p. 1491–1498, Jul. 1996. Disponível em: <https://opg.optica.org/josab/abstract.cfm?uri=josab-13-7-1491>. Acesso em: 10 out. 2023.

PETROV, D. V.; GOMES, A. S. L.; ARAÚJO, C. B. de. Reflection z-scan technique for measurements of optical properties of surfaces. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 65, n. 9, p. 1067–1069, Set. 1994. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/224434530\\_Reflection\\_Z-scan\\_technique\\_for\\_measurements\\_of\\_optical\\_properties\\_of\\_surfaces](https://www.researchgate.net/publication/224434530_Reflection_Z-scan_technique_for_measurements_of_optical_properties_of_surfaces). Acesso em: 30 ago. 2023.

PETROV, D. V.; GOMES, A. S. L.; ARAÚJO, C. B. de. Reflection of a gaussian beam from a saturable absorber. **Optics Communications**, [S. l.], v. 123, n. 4-6, p. 637–641, Fev. 1996. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401895005935>. Acesso em: 13 set. 2023.

POURMOSTAFA, D.; TAJALLI, H.; VAHEDI, A.; MILANCHIAN, K. Mgo nanoparticle effect on nonlinear refractive index of nematic liquid crystal doped with sudan black b dye using z-scan method. **Optical and Quantum Electronics**, [S. l.], v. 55, n. 169, p. 1–10, Jan. 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11082-022-04360-w>. Acesso em: 03 dez. 2023.

RAJI, S.; HADDAD, M. A.; MOSHTAGHIOUN, S. M.; DEGHAN, Z. Nonlinear optical investigation of biochemical analytes in blood serum via z-scan technique. **International Journal of Medical Laboratory**, [S. l.], v. 8, n. 4, p. 291–303, Dez. 2021. Disponível em: <https://publish.kne-publishing.com/index.php/IJML/article/view/8100/8112>. Acesso em: 03 dez. 2023.



ROUSSIGNOL, P.; RICARD, D.; FLYTZANIS, C. Nonlinear optical properties of commercial semiconductor-doped glasses. **Applied Physics A**, [S. l.], v. 44, p. 285–292, Dez. 1987. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00624594>. Acesso em: 30 out. 2023.

RUSTAGI, K. C.; FLYTZANIS, C. Optical nonlinearities in semiconductor-doped glasses. **Optics Letters**, [S. l.], v. 9, n. 8, p. 344–346, Ago. 1984. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-9-8-344>. Acesso em: 30 out. 2023.

SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2019. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=rcqKDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=SALEH,+B.+E.%3B+TEICH,+M.+C.+Fundamentals+of+photonics.+John+Wiley+%26+sons,+2019&ots=tlblf4DEs\\_&sig=5ltX3L4zpsCo3o3El6tu2yrL\\_iM&redir\\_esc=y#v=onepage&q=SALEH%2C%20B.%20E.%3B%20TEICH%2C%20M.%20C.%20Fundamentals%20of%20photonics.%20John%20Wiley%20%26%20sons%2C%202019&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=rcqKDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=SALEH,+B.+E.%3B+TEICH,+M.+C.+Fundamentals+of+photonics.+John+Wiley+%26+sons,+2019&ots=tlblf4DEs_&sig=5ltX3L4zpsCo3o3El6tu2yrL_iM&redir_esc=y#v=onepage&q=SALEH%2C%20B.%20E.%3B%20TEICH%2C%20M.%20C.%20Fundamentals%20of%20photonics.%20John%20Wiley%20%26%20sons%2C%202019&f=false). Acesso em: 25 nov. 2023.

SCHNEIDER, T. **Nonlinear optics in telecommunications**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Z13xCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=SCHNEIDER,+T.+Nonlinear+optics+in+telecommunications.+Springer+Science+%26+Business+Media,+2004&ots=fVYQVltK6v&sig=GSznq0izsGWNrWECjZc1R8ZZ18s&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=Z13xCAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA1&dq=SCHNEIDER,+T.+Nonlinear+optics+in+telecommunications.+Springer+Science+%26+Business+Media,+2004&ots=fVYQVltK6v&sig=GSznq0izsGWNrWECjZc1R8ZZ18s&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false). Acesso em: 25 nov. 2023.

SERNA, J.; HENAO, J.; RUEDA, E.; HAMAD, A.; GARCIA, H. Reflection technique for determination of nonlinear-refractive index of thin-film semiconductors using an electrically focus-tunable lens. **Laser Science**, [S. l.], p. JW4A–12, Set. 2019. Disponível em: <https://opg.optica.org/abstract.cfm?uri=LS-2019-JW4A.12>. Acesso em: 01 dez. 2023.

SHAPIRO, S. L.; AUSTON, D. H. **Ultrashort Light Pulses: Picosecond techniques and applications**. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, v. 18, 1977. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-662-22574-5>. Acesso em: 06 jan. 2024.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam  $n_2$  measurements. **Optics Letters**, [S. l.], v. 14, n. 17, p. 955–957, Set. 1989. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-14-17-955>. Acesso em: 27 nov. 2023.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; WEI, T.-H.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, [S. l.], v. 26, n. 4, p. 760–769, Abr. 1990. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/53394>. Acesso em: 27 jul. 2023.

SHEN, Y. R. **Principles of nonlinear optics**. Berkeley, California: John Wiley and Sons, 1984.

SIEGERT, A. **On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers**. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1943.

SIEGMAN, A. E. **Lasers**. Sausalito, California: University Science Books, 1986. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1BZVwUZLTkAC&oi=fnd&pg=PR13&dq=SIEGMAN,+A.+E.+Lasers.+University+science+books,+1986&ots=6C8r1N-kKc&sig=RB36GCJO87wVRsY3J8zhdEOcCQA&redir\\_esc=y#v=onepage&q=](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=1BZVwUZLTkAC&oi=fnd&pg=PR13&dq=SIEGMAN,+A.+E.+Lasers.+University+science+books,+1986&ots=6C8r1N-kKc&sig=RB36GCJO87wVRsY3J8zhdEOcCQA&redir_esc=y#v=onepage&q=)

SIEGMAN%2C%20A.%20E.%20Lasers.%20University%20science%20books%2C%201986&f=false. Acesso em: 25 nov. 2023.

SINGH, C. P.; BINDRA, K. S.; OAK, S. M. Nonlinear optical studies in semiconductor-doped glasses under femtosecond pulse excitation. **Pramana**, [S. l.], v. 75, n. 6, p. 1169–1173, Jun. 2010. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12043-010-0202-9>. Acesso em: 30 out. 2023.

STEGEMAN, G. I.; STEGEMAN, R. A. **Nonlinear optics: phenomena, materials and devices**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=eolElcV7MEMC&oi=fnd&pg=PR5&dq=STEGEMAN,+G.+I.%3B+STEGEMAN,+R.+A.+Nonlinear+optics:+phenomena,+materials+and+devices.+John+Wiley+%26+Sons,+2012.&ots=E6U-FDlwLF&sig=FRMhwwuVHgb8S0OWDp2pWBQBBVM&redir\\_esc=y#v=onepage&q=STEGEMAN%2C%20G.%20I.%3B%20STEGEMAN%2C%20R.%20A.%20Nonlinear%20optics%3A%20phenomena%2C%20materials%20and%20devices.%20John%20Wiley%20%26%20Sons%2C%202012.&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=eolElcV7MEMC&oi=fnd&pg=PR5&dq=STEGEMAN,+G.+I.%3B+STEGEMAN,+R.+A.+Nonlinear+optics:+phenomena,+materials+and+devices.+John+Wiley+%26+Sons,+2012.&ots=E6U-FDlwLF&sig=FRMhwwuVHgb8S0OWDp2pWBQBBVM&redir_esc=y#v=onepage&q=STEGEMAN%2C%20G.%20I.%3B%20STEGEMAN%2C%20R.%20A.%20Nonlinear%20optics%3A%20phenomena%2C%20materials%20and%20devices.%20John%20Wiley%20%26%20Sons%2C%202012.&f=false). Acesso em: 26 nov. 2023.

STRYLAND, E. W. V.; SHEIK-BAHAE, M. Z-scan. In: *Carl W. Dirk; Mark C. Kuzyk. Characterization techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials*. 1. ed. New York: Routledge, 1998. p. 671–708. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9781315139036-15/scan-eric-van-stryland-mansoor-sheik-bahae>. Acesso em: 27 nov. 2023.

TAHERI, B.; LIU, H.; JASSEMNEJAD, B.; APPLING, D.; POWELL, R. C.; SONG, J. Intensity scan and two photon absorption and nonlinear refraction of c60 in toluene. **Applied Physics Letters**, [S. l.], v. 68, n. 10, p. 1317–1319, Mar. 1996. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/apl/article/68/10/1317/777384/Intensity-scan-and-two-photon-absorption-and>. Acesso em: 01 dez. 2023.

TUTT, L. W.; BOGGESS, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. **Progress in Quantum Electronics**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 299–338, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/007967279390004S>. Acesso em: 06 set. 2023.

VIEIRA, A. M.; OLIVEIRA, N. T. C.; ARAÚJO, C. B. de; MARTINS, W. S.; OLIVEIRA, R. A. de; REYNA, A. S. Influence of the excitation light disorder on the spatial coherence in the stimulated raman scattering and random lasing coupled regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 125, n. 10, p. 5919–5926, Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00266>. Acesso em: 15 nov. 2023.

YANG, L.; DORSINVILLE, R.; WANG, Q. Z.; YE, P. X.; ALFANO, R. R.; ZAMBONI, R.; TALIANI, C. Excited-state nonlinearity in polythiophene thin films investigated by the z-scan technique. **Optics Letters**, [S. l.], v. 17, n. 5, p. 323–325, Mar. 1992. Disponível em: <https://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?uri=ol-17-5-323>. Acesso em: 04 jan. 2024.

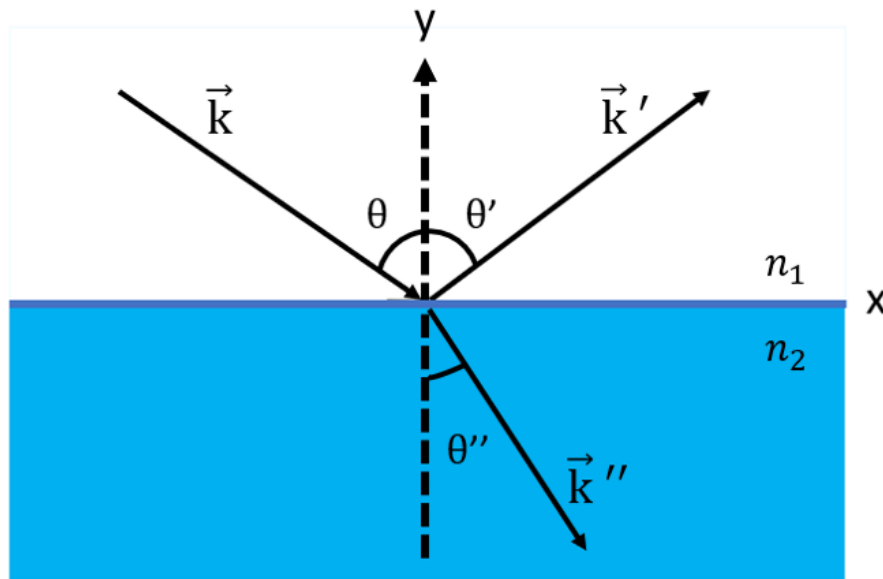
ZHAN, P.; SI, J.; TAN, W.; LIU, X.; WU, B.; XU, S.; CHEN, F.; HOU, X. The influence of turbid medium properties on object visibility in optical kerr gated imaging. **Laser Physics**, [S. l.], v. 24, n. 1, p. 1–7, Dez. 2013. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1054-660X/24/1/015401>. Acesso em: 15 nov. 2023.

ZILIO, S. C. **Óptica moderna**: Fundamentos e aplicações. São Paulo: Instituto de Física de São Carlos, 2009. Disponível em: <https://www.livrosabertos.abcd.usp.br/portaldelivrosUSP/catalog/view/96/80/396>. Acesso em: 15 out. 2023.

## APÊNDICE A – EQUAÇÃO DE FRESNEL PARA A REFLEXÃO

O estudo da reflexão de uma onda que incide na interface entre dois meios, com índices de refração  $n_1$  e  $n_2$ , pode ser realizada através das equações de Fresnel (ZILIO, 2009). Para isto, consideramos que a onda inicial, com amplitude  $E$ , se propaga através do meio 1 e incide sobre a interface formando um ângulo  $\theta$  com a normal (ao eixo  $y$ ), como mostra a figura 34. A onda refletida, com amplitude  $E'$ , emerge da interface com sua direção de propagação especificada pelo ângulo  $\theta'$ . Enquanto, a onda refratada, com amplitude  $E''$ , atravessa para o meio 2 formando um ângulo  $\theta''$  com a normal. Além disso, consideramos que o índice de refração do meio 2 é maior que do meio 1.

Figura 34 – Geometria da reflexão e refração de um raio de luz.



Fonte: Adaptado de (ZILIO, 2009)

Da figura 34 podemos expressar os campos elétricos das 3 ondas, da forma:

$$\mathbf{E} = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \mathbf{E}' = E'_0 e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega' t)}, \mathbf{E}'' = E''_0 e^{i(\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r} - \omega'' t)}, \quad (101)$$

onde os vetores de onda, representados pelo vetor  $\mathbf{k}$ , representam a direção de propagação de cada uma das ondas. Utilizando as equações de Maxwell, podemos deduzir as condições de contorno que estabelecem a continuidade das componentes do  $\mathbf{E}$  ao passar de um meio para outro. Portanto, na fronteira entre o meio 1 e o meio 2, temos que:

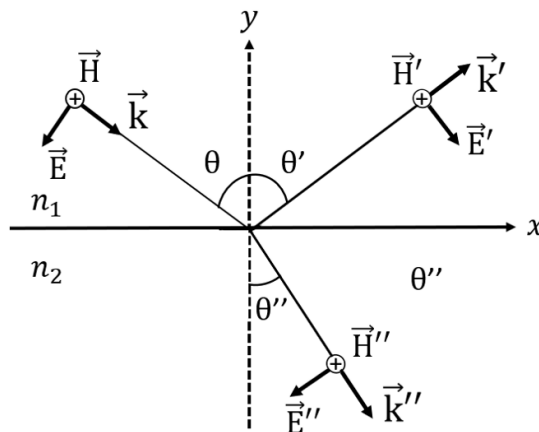
$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} = \mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r}, \quad (102)$$

de tal forma que  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  e  $\mathbf{k}''$  são vetores coplanares. Por igualar os dois primeiros termos da equação 102, encontramos que  $\theta = \theta'$ , devido ao fato de  $k = k' = \omega/v$ , com  $\omega$  sendo a frequência do campo incidente e  $v$  é a velocidade da luz no meio. Em outras palavras, o ângulo de incidência  $\theta$  é igual ao ângulo de reflexão  $\theta'$ .

Por outro lado, por igualar o primeiro com o terceiro termo da equação 102, encontramos a famosa lei da refração de Snell, dada por:  $n_1 \sin(\theta) = n_2 \sin(\theta'')$ .

Referente as amplitudes dos campos refletidos e refratados, deduziremos apenas o caso da onda transversal magnética (TM), na qual o campo magnético é paralelo à interface (e, portanto, perpendicular ao plano  $xy$ ). Para o caso em que os campos estão entrando no plano  $xy$ , na interface entre os dois meios temos que (KENYON, 2008):

Figura 35 – Reflexão e refração de uma onda TM (polarização p). O símbolo de cruz no círculo indica que o campo está entrando no plano  $xy$ .



Fonte: Adaptado de (KENYON, 2008).

$$-H - H' = -H'', \quad (103)$$

e as componentes tangenciais de  $\mathbf{H}$  podem ser apresentadas como (ZILIO, 2009):

$$-H \cos \theta + H' \cos \theta' = -H'' \cos \theta''. \quad (104)$$

Como as componentes do campo elétrico se relacionam com as do campo magnético, através da relação  $H = \frac{kE}{\mu\omega}$ , com  $\mu$  sendo a permeabilidade magnética do meio, podemos reescrever a equação anterior na forma:

$$-kE\cos\theta + k'E'\cos\theta' = -k''E''\cos\theta''. \quad (105)$$

Ao multiplicar cada componente por  $c/\omega$ , podemos definir o índice de refração para cada componente na forma,  $n = ck/\omega$ . Após alguns procedimentos algébricos, é possível definir o coeficiente de reflexão na seguinte forma (KENYON, 2008):

$$R_{TM} = \frac{E'}{E} = \frac{n_2\cos\theta - n_1\cos\theta''}{n_2\cos\theta + n_1\cos\theta''}, \quad (106)$$

e o coeficiente de transmissão na forma:

$$T_{TM} = \frac{E''}{E} = \frac{2n_1\cos\theta}{n_1\cos\theta'' + n_2\cos\theta}. \quad (107)$$

Além disso, podemos expressar o coeficiente de reflexão,  $R_{TM}$ , em termos do ângulo de incidência  $\theta$ , por usar a lei de Snell e a identidade trigonométrica  $\cos\theta'' = \sqrt{1 - \sin^2\theta''} = \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \sin^2\theta}$ , onde o índice de refração relativo é  $n = \frac{n_2}{n_1}$ . Fazendo as substituições necessárias temos:

$$\cos\theta'' = \frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}. \quad (108)$$

Portanto, ao substituir a equação 108 em 106, o coeficiente  $R_{TM}$  em termos do ângulo de incidência é descrito como:

$$R_{TM} = \frac{n\cos\theta - \frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}{n\cos\theta + \frac{1}{n}\sqrt{n^2 - \sin^2\theta}}. \quad (109)$$

Para os experimentos desta dissertação, a incidência do feixe é normal à superfície da amostra. De tal forma que, fazendo  $\theta = 0$ , temos que:

$$R_{TM} = \frac{n - 1}{n + 1}. \quad (110)$$

No caso da técnica de RZ-scan, o índice de refração na equação 110 apresenta contribuições lineares e NLs.