

**Título em Português:** Determinação de espectros de não linearidades de soluções de corantes pelas medidas de rotação não linear da polarização elíptica

**Título em Inglês:** Nonlinear spectra determination of dye solutions by nonlinear elliptical polarization rotation measurements

**Autor:** Renato Mafra Moysés

**Instituição:** Universidade de São Paulo

**Unidade:** Instituto de Física de São Carlos

**Orientador:** Lino Misoguti

**Área de Pesquisa / SubÁrea:** Física da Matéria Condensada

**Agência Financiadora:** CNPq - PIBIC

# DETERMINAÇÃO DE ESPECTROS DE REFRAÇÃO NÃO LINEAR DE SOLUÇÕES DE CORANTES PELAS MEDIDAS DE ROTAÇÃO NÃO LINEAR DA POLARIZAÇÃO ELÍPTICA

Renato Mafra Moysés

Lino Misoguti

Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo

[renatomaframoyses@usp.br](mailto:renatomaframoyses@usp.br), [misoguti@ifsc.usp.br](mailto:misoguti@ifsc.usp.br)

## Objetivos

Pretendemos estudar o sinal da rotação não linear da polarização elíptica (RNLPE) em função do comprimento de onda para determinar o espectro de refração não linear ( $n_2$ ) de diferentes corantes em diferentes solventes. A partir desses espectros, também determinar os espectros de absorção não linear ( $\beta$ ) dos corantes, fornecendo assim ampla caracterização não linear destes.

## Métodos e Procedimentos

A RNLPE é um tipo particular de efeito não linear refrativo do tipo Kerr, o qual aparece quando um feixe de luz elipticamente polarizado propaga-se ao longo de um meio não linear. Sendo o meio isotrópico, a rotação da polarização é proporcional a constante B ( $B=6\chi_{1221}^{(3)}$ ) [1], a qual está relacionado a  $n_2$ . A rotação de um feixe elipticamente polarizado pode ser determinada, então, como uma mudança de fase de um sinal modulado, podendo ser facilmente medido em um amplificador sensível à fase (*lock-in*) de fase dupla [2,3]. Na condição de forte focalização (amostra grossa), a RNLPE permite medidas autorreferenciadas em varredura única, garantindo obtenção rápida e precisa de  $n_2$ .

Neste experimento, utilizamos como fonte de luz pulsos ultracurtos de femtosegundos gerados por sistema laser amplificado de Ti:safira, com taxa de repetição de pulsos de 1

kHz, sintonizáveis a partir de sistema amplificador paramétrico óptico (APO), no qual pode-se variar o comprimento de onda do feixe.

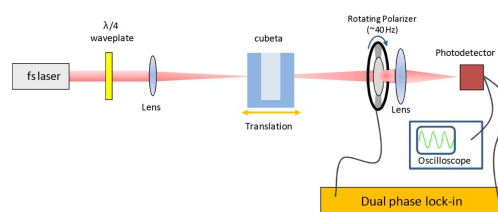


Figura 1: Esquema da montagem experimental para as medidas de RNLPE.

Para cada comprimento de onda, determina-se diretamente  $n_2$  a partir da razão entre o sinal de RNLPE da solução (corante mais solvente) e o da referência (cubeta de sílica). O espectro puro do corante é obtido descontando a influência do  $n_2$  do solvente [4].

A partir das mesmas varreduras, foi também medida a transmitância na amostra, permitindo também a determinação de  $\beta$  para cada comprimento de onda.

## Resultados

De maneira geral, os resultados obtidos são satisfatórios, pois foi possível a determinação dos espectros de  $n_2$  e  $\beta$  de quatro soluções de corantes, DR13, DR1, DR19 e DO3, dissolvidos em metanol e acetona todos na concentração de  $10^{-2}$  mol/L (Fig.2).

## Conclusões

Foi observado que as medidas de RNLPE, em regime de forte focalização, são extremamente eficientes na determinação de espectros de refração e absorção não lineares de soluções de corantes. Obteve-se espectro entre aproximadamente 650 e 1300 nanômetros de quatro diferentes azocorantes: DR13, DR1, DR19 e DO3 dissolvidos em dois solventes diferentes, metanol e acetona, assim possibilitando comparação e análise da influência destes nos corantes. Para o caso do metanol, os espectros de  $n_2$  obtidos são inéditos e os de  $\beta$  foram compatíveis aos já publicados na literatura. Já para a acetona, novas medidas ainda serão feitas e novas médias tiradas para o refinamento dos espectros e checagem com a literatura.

## Referências Bibliográficas

- [1] R. W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, 1992.
- [2] MIGUEZ, M.L. Rotação não linear da polarização elíptica : novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas. 2017. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [3] M. L. Miguez, E. C. Barbano, J. A. Coura, S. C. Zílio, and L. Misoguti, "Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples," Appl. Phys. B: Laser and Optics 120, 653-658 (2015). DOI: 10.1007/s00340-015-6178-x.
- [4] M.S.Melhado, E.C.Barbano, M.G.Vivas, S.C.Zílio and L.Misoguti, "Absolute Nonlinear Refractive Index Spectra Determination of Organic Molecules in Solutions," J. Phys. Chem. A 2019, 123, 4, 951-957. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b10984
- [5] "Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds". Leonardo De Boni, Lino Misoguti, Sergio C. Zílio, and Cleber R. Mendonça. DOI: 10.1002/cphc.200400391.

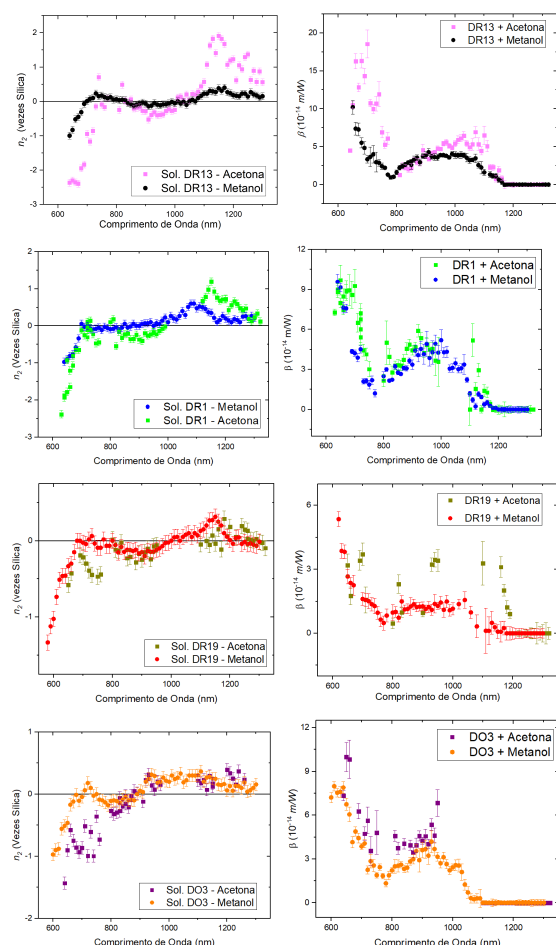


Figura 2: Gráficos dos espectros de refração não linear (quatro à esquerda) e de absorção não linear (quatro à direita) dos quatro corantes quando dissolvidos em metanol ou acetona.

Nota-se que, para o caso de  $n_2$ , os quatro corantes possuem espectros similares, que variam de acordo com o comprimento de onda entre valores negativos, aproximadamente nulos e positivos. Assim pode-se observar qual o potencial de aplicação desses corantes em diferentes experimentos. Já para  $\beta$ , observa-se a formação de uma larga banda de absorção de dois fótons [5], que complementa a caracterização não linear desses materiais.

A partir dos dados, pode-se comparar a influência dos dois solventes nos corantes, considerando que podem acentuar as não linearidades dos materiais e também deslocar os picos de absorção de dois fótons.

# NONLINEAR REFRACTION SPECTRA DETERMINATION OF DYE SOLUTIONS BY NONLINEAR ELLIPSE ROTATION MEASUREMENTS

**Renato Mafra Moysés**

**Lino Misoguti**

Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo

[renatomaframoyeses@usp.br](mailto:renatomaframoyeses@usp.br), [misoguti@ifsc.usp.br](mailto:misoguti@ifsc.usp.br)

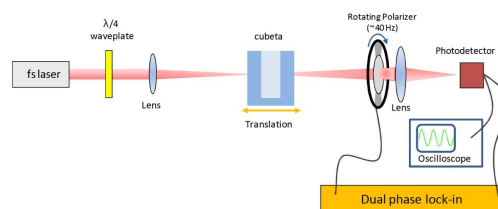
## Objectives

We intend to study the nonlinear ellipse rotation (NER) signal as a function of wavelength in order to determine the nonlinear refraction spectra ( $n_2$ ) of different dyes in different solvents. From these spectra, it's possible to determine the nonlinear absorption spectra ( $\beta$ ) of the dyes, thus providing a broad nonlinear characterization of them.

## Materials and Methods

NER is a particular type of nonlinear refractive Kerr effect which appears when an elliptically polarized light beam propagates along a nonlinear medium. If the medium is isotropic, the polarization rotation is proportional to the constant B ( $B=6\chi_{1221}^{(3)}$ ) [1], which is linked to  $n_2$ . The rotation of an elliptically polarized beam can then be determined as a phase shift of a modulated signal and can be easily measured in a dual-phase lock-in amplifier [2,3]. In strong focusing regime (thick sample), NER signal allows self-referenced measurements in a single scan, ensuring fast and accurate obtaining of  $n_2$ .

In this experiment, we used ultrashort femtosecond pulses generated by a Ti:sapphire amplified laser system as a light source, with a pulse repetition rate of 1 kHz, tunable from an optical parametric amplifier system (OPA), in which the beam wavelength can be varied.



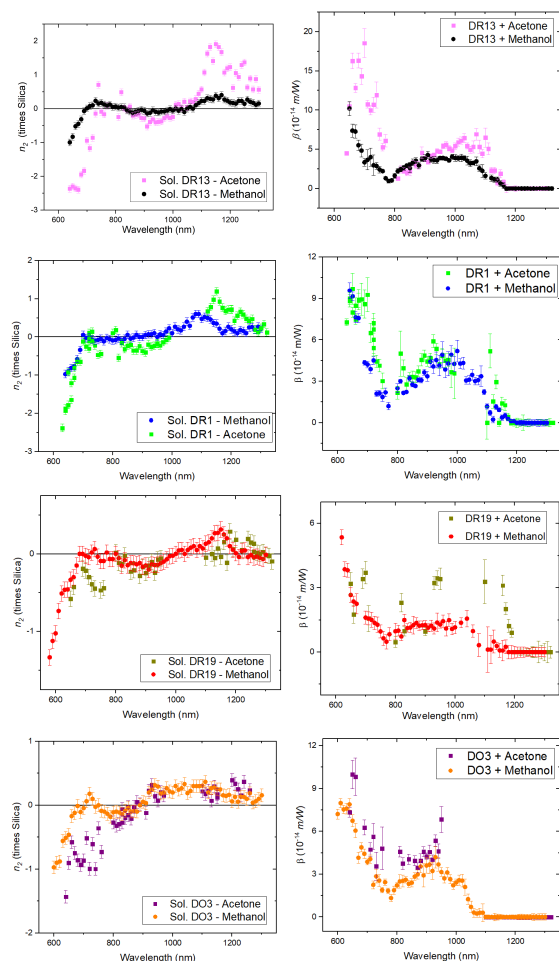
Picture 1: Experimental setup scheme for NER measurements.

For each wavelength,  $n_2$  is directly determined from the ratio between the solution's (dye plus solvent) NER signal and the reference (silica cuvette) NER signal. The pure dye spectrum is obtained by discounting the influence of the solvent's  $n_2$  [4].

From the same scan, the sample's transmittance sample was also measured, allowing the determination of  $\beta$  for each wavelength.

## Results

In general, the results obtained are satisfactory, as it was possible to determine the  $n_2$  and  $\beta$  spectra of four dye solutions, DR13, DR1, DR19 and DO3, dissolved in methanol and acetone, all at a concentration of  $10^{-2}$  mol/L (Pic.2).



Picture 2: Graphs of the nonlinear refraction (four on left) and nonlinear absorption (four on right) spectra of the four dyes when dissolved in methanol or acetone.

Note that, for  $n_2$  case, the four dyes have similar spectra, which vary according to the wavelength between negative, approximately null and positive values. Thus, it is possible to observe the application potential of these dyes in different experiments. For  $\beta$ , the formation of a wide two-photon absorption band is observed [5], which complements the non-linear characterization of these materials.

From the data, it is possible to compare the influence of the two solvents on the dyes, considering that they can enhance the nonlinearities of the materials and also shift the absorption peaks of two photons.

## Conclusions

In conclusion, NER measurements, under strong focusing regime, are extremely efficient in the determination of nonlinear refraction and absorption spectra of dye solutions. A spectrum between approximately 650 and 1300 nanometers was obtained for each of the four azodyes studied, DR13, DR1, DR19 and DO3, dissolved in two different solvents, methanol and acetone, thus enabling comparison and analysis of their influence on the dyes. In methanol's case, the obtained  $n_2$  spectra are novel and  $\beta$  spectra were compatible with those already published in the literature. As for acetone, new measurements will still be made and new averages taken to refine the spectra and check with the literature.

## References

- [1] R. W. Boyd, Nonlinear Optics, Academic Press, 1992.
- [2] MIGUEZ, M.L. Rotação não linear da polarização elíptica : novas propostas para o estudo de não linearidades refrativas. 2017. 180 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.
- [3] M. L. Miguez, E. C. Barbano, J. A. Coura, S. C. Zílio, and L. Misoguti, "Nonlinear ellipse rotation measurements in optical thick samples," Appl. Phys. B: Laser and Optics 120, 653-658 (2015). DOI: 10.1007/s00340-015-6178-x.
- [4] M.S.Melhado, E.C.Barbano, M.G.Vivas, S.C.Zílio and L.Misoguti, "Absolute Nonlinear Refractive Index Spectra Determination of Organic Molecules in Solutions," J. Phys. Chem. A 2019, 123, 4, 951-957. DOI: 10.1021/acs.jpca.8b10984
- [5] "Degenerate Two-Photon Absorption Spectra in Azoaromatic Compounds". Leonardo De Boni, Lino Misoguti, Sergio C. Zílio, and Cleber R. Mendonça. DOI: 10.1002/cphc.200400391.