



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Estudo da Técnica de Espectroscopia
Thermal Transient Grating

Acadêmico: João Pedro Podolan

Orientador: Prof. Dr. Nelson G. Astrath

Maringá, 28 de janeiro de 2025



Universidade Estadual de Maringá
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

Estudo da Técnica de Espectroscopia
Thermal Transient Grating

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Nelson Astrath, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Física

Acadêmico: João Pedro Podolan

Orientador: Prof. Dr. Nelson G. Astrath

Maringá, 28 de janeiro de 2025

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Introdução	1
1 Produção de <i>Gratings</i>	2
1.1 Interferência de feixes	2
1.1.1 Superposição de duas ondas planas	2
1.1.2 Tamanho finito	7
1.2 Reação Material	8
1.2.1 Modulação de Propriedades Ópticas	9
2 Difração no <i>Grating</i>	11
2.1 <i>Thick Transmission Gratings</i>	11
2.2 <i>Thin Transmission Gratings</i>	16
3 <i>Thermal Grating</i>	17
4 Montagens Experimentais	21
4.1 Medições de condutividade térmica	21
4.2 Detecção Heteródina	23
Considerações Finais	25
A IRRADIÂNCIA	26
B EQUAÇÃO DA DIFUSÃO PARA A TEMPERATURA MODULADA	28
C LEI DE BRAGG	30
Referências Bibliográficas	31

Agradecimentos

Gostaria de começar agradecendo àqueles que contribuíram tanto para a realização deste trabalho quanto para a minha formação em geral.

Sendo assim, agradeço inicialmente ao meu orientador, Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath, por todo o apoio e confiança na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Luis Carlos Malacarne, pela ajuda valiosa na compreensão de questões importantes nos assuntos aqui abordados.

Ao Prof. Dr. Breno Ferraz de Oliveira, por ter me instruído e aconselhado quando precisei no decorrer do curso.

À Profa. Dr. Hatsumi Mukai e a tantos outros, sem os quais este trabalho não seria possível.

Agradeço à Universidade Estadual de Maringá e ao Departamento de Física por fornecer os meios para a realização deste e de tantos outros trabalhos e formações, essenciais ao desenvolvimento científico, tanto brasileiro quanto internacional.

Agradeço também aos meus colegas de aulas e laboratório, em especial ao meu amigo Andrey Karvat, pela companhia, conversas e amizade, que tornaram todos estes anos de formação muito mais agradáveis.

Agradeço à minha namorada, Gabriella M. Lovo, por todo o amor, carinho e alegria. Por me apoiar em todos os momentos, e me fazer mais feliz.

Por fim, gostaria de agradecer à minha família. Aos meus irmãos, Gabriel e Leticia, por serem meus mais próximos amigos desde o momento em que nasci. Ao meu pai, Fernando, por sempre me apoiar, e incentivar, em todos os aspectos da vida. Sem ele, nada disso seria possível. E à minha amada mãe, Patricia, que infelizmente não pôde acompanhar minha formação, mas foi, e sempre será, de grande importância para a pessoa que sou, e em minhas memórias nunca será esquecida.

Resumo

Neste trabalho, serão estudados os processos físicos envolvidos no método de espectroscopia fototérmica resolvido no tempo conhecido como *Thermal Transient Grating*, bem como sua modelagem teórica e montagem experimental. Partindo de conceitos básicos de física óptica e desenvolvendo as equações que descrevem os processos nos quais o método se baseia até resultados de utilização prática em experimentos de laboratório. Visando proporcionar ao leitor uma fonte concisa e compreensível para o entendimento da geração de *gratings* térmicos em materiais isotrópicos com a utilização de dois feixes laser pulsados TEM₀₀ (feixes de excitação), e como a difusividade térmica desses materiais pode ser aferida a partir da difração de um terceiro feixe laser TEM₀₀ (feixe de prova) durante o processo de relaxação do *grating* em questão.

Palavras-chave: *Thermal Transient Grating*, Física Óptica, Difusividade Térmica

Introdução

O desenvolvimento do laser, em meados de 1960, por Theodore Harold Maiman [1], marcou um divisor de águas na física óptica, possibilitando a observação de novos e inesperados fenômenos. O princípio linear de superposição, que até então descrevia com sucesso a interação de ondas eletromagnéticas em condições tradicionais, mostrou-se insuficiente para explicar os efeitos observados em regimes de alta intensidade do campo elétrico da luz, como a geração de segundo harmônico, demonstrado pela primeira vez em 1961 [2], e a mistura de quatro ondas. Esses novos fenômenos, que ficaram conhecidos como *ópticos não lineares*, passaram a ser facilmente evidenciados graças às características únicas do laser. A coerência temporal e espacial, a alta intensidade luminosa e a colimação dos feixes tornaram o laser uma ferramenta revolucionária, com uma ampla gama de aplicações em experimentos no campo da óptica.

Em especial, o laser permitiu que o fenômeno da interferência, no qual feixes sobrepostos criam um padrão modulado de intensidade luminosa na região de cruzamento, ocorresse de forma intensa. Isso tornou possível a excitação modulada da matéria e a consequente criação de estruturas que atuam como grades de difração, os chamados *gratings*¹ ópticos. Quando gerados não permanentemente, isto é, quando a modulação nas propriedades ópticas se dissipa com o término da excitação óptica, estes serão chamados *gratings* dinâmicos ou *transient gratings*. O método de espectroscopia de *transient grating* então se baseia na investigação da relaxação de tais estruturas, feita a partir do monitoramento de um terceiro feixe de laser que difratará pela matéria apenas durante o período de duração da modulação óptica.

Interessantemente, a utilização de *gratings* transientes para o estudo de materiais iniciou-se antes mesmo de que fontes luminosas fossem coerentes e fortes o suficiente para produzi-las adequadamente. Já em 1932, com artigos como *On The Scattering Of Light By Supersonic Waves* de P. Debye e F. W. Sears [3], *gratings* transientes eram gerados com a utilização de ondas ultrassônicas para a determinação de propriedades como a velocidade do som em materiais. Porém, com o advento e popularização do laser, a técnica passou a investigar diversos tipos de fenômenos de relaxação em materiais de todos os tipos.

Neste trabalho será realizado um estudo sobre a técnica de espectroscopia *transient grating* térmico, uma subárea da espectroscopia *transient grating* onde a modulação das propriedades ópticas da amostra ocorre em decorrência da produção de calor em processos de relaxação de moléculas no estado excitado. Fazendo assim com que a dinâmica que rege o processo de difusão térmica na amostra seja relacionada à eficiência de difração do terceiro feixe investigado, e a difusividade térmica possa ser determinada.

¹No decorrer deste trabalho, serão utilizados termos em inglês devido à sua maior recorrência em trabalhos acadêmicos publicados majoritariamente nessa língua, bem como termos em português, quando considerados mais convenientes.

Capítulo 1

Produção de *Gratings*

Na técnica de espectroscopia de *Transient Grating*, dois pulsos de feixe laser (feixe de excitação) se cruzam espacialmente interferindo em uma amostra. Os fenômenos de interferência produzem uma intensidade espacialmente periódica de luz e/ou uma distribuição de polarização que muda propriedades ópticas do material localizado nessa região. Essa modulação espacial das propriedades do material age por sua vez como uma grade de difração. A análise da dependência temporal dos processos de relaxação dessa grade permite a determinação de propriedades do material associadas a mudança das propriedades ópticas, especificamente o índice de refração e o coeficiente de absorção.

Neste capítulo, a formação de *gratings* na estrutura material será investigada formalmente a partir das equações que regem os processos de interferência, irradiância e reações dos parâmetros ópticos à excitações na matéria.

1.1 Interferência de feixes

1.1.1 Superposição de duas ondas planas

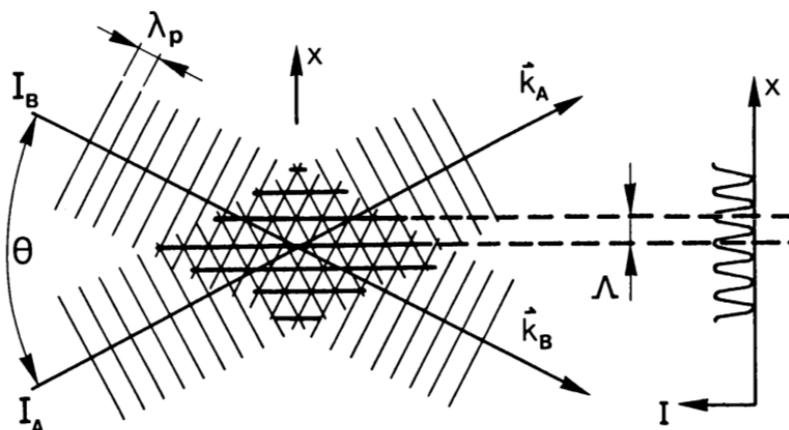


Figura 1.1: Produção de *grating* pela interferência de duas ondas de luz com intensidade I_A e I_B , e vetores de onda \vec{k}_A e \vec{k}_B . Fonte: [4].

Em montagens experimentais usuais, a luz de um feixe laser de excitação é dividida em dois feixes monocromáticos de polarização paralela, com vetores de onda \vec{k}_A e \vec{k}_B , amplitudes de campo elétrico \vec{A}_A e \vec{A}_B e intensidades I_A e I_B , como apresentado na Figura 1.1. Estes são propagados e redirecionados de forma a se cruzar na amostra em um ângulo θ , criando um padrão de interferência cujo vetor de *grating* (grade) \vec{q} é

$$\vec{q} = \pm(\vec{k}_A - \vec{k}_B), \quad (1.1)$$

ilustrado na Figura 1.2.

O período espacial Λ , ou período de *grating*, que define o espaçamento entre as franjas do padrão periódico de intensidade é dado por

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q}, \quad (1.2)$$

onde q é o módulo do vetor de *grating*, $q = |\vec{q}|$ [4].

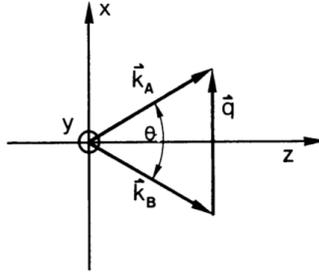


Figura 1.2: Adição dos vetores de onda \vec{k}_A e \vec{k}_B . Fonte: [4].

Uma relação trigonométrica simples permite a descrição de Λ em termos do comprimento de onda dos feixes de excitação λ_e e do ângulo de cruzamento dos feixes θ ,

$$\Lambda = \frac{\lambda_e}{2 \sin(\theta/2)}. \quad (1.3)$$

Como observado por Eichler,

”Pela variação do ângulo de interseção θ_0 , medido fora da amostra¹, varia-se o período de *grating* Λ , com seu valor máximo limitado pelo diâmetro do feixe de laser responsável pela excitação da amostra, e os menores valores alcançados quando os feixes estão antiparalelos com $\theta = 180^\circ$ alcançando um valor mínimo de $\Lambda = \lambda_e/2$ [...]” (EICHLER, 2013, p. 16. Tradução nossa).

Para uma descrição espacial mais precisa dos fenômenos relacionados à interferência dos feixes, é necessário lembrar que um vetor de onda \vec{k} tridimensional pode ser definido como a soma de seus componentes multiplicados pelos vetores unitários \hat{x} , \hat{y} e \hat{z} adequados, que representam a direção dos eixos x , y e z , respectivamente,

$$\vec{k} = k_x \hat{x} + k_y \hat{y} + k_z \hat{z}. \quad (1.4)$$

¹ $\sin \theta_0 = n \sin \theta$. Sendo n o índice de refração do material

Utilizando o sistema de referência indicado na Figura 1.2, os vetores de onda \vec{k}_A , \vec{k}_B podem ser descritos por

$$\vec{k}_A = k_x \hat{x} + k_z \hat{z}, \quad (1.5)$$

$$\vec{k}_B = -k_x \hat{x} + k_z \hat{z}. \quad (1.6)$$

Além disso, substituindo as expressões acima na Equação (1.1), \vec{q} pode ser expresso como

$$\vec{q} = \pm q \hat{x} = \pm 2k_x \hat{x}. \quad (1.7)$$

Os vetores de campo elétrico $\vec{E}_A(\vec{r}, t)$ e $\vec{E}_B(\vec{r}, t)$, descritos em função do tempo t e do vetor posição \vec{r} ², dos feixes de excitação são dados em sua forma real por [5],

$$\vec{E}_A = \vec{A}_A \cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_A), \quad (1.8)$$

$$\vec{E}_B = \vec{A}_B \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_B), \quad (1.9)$$

onde ϕ representa a fase inicial de cada feixe, e ω , definido por $\omega = 2\pi\nu$, a frequência angular da onda, que mede a velocidade com que um ângulo de fase é percorrido, nela ν representa a frequência (Hz). Pela fórmula de Euler para o cosseno³, as equações podem ser também reescritas em sua forma exponencial,

$$\vec{E}_A(\vec{r}, t) = \frac{\vec{A}_A}{2} e^{i(\vec{k}_A \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_A)} + \frac{\vec{A}_A}{2} e^{-i(\vec{k}_A \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_A)}, \quad (1.10)$$

$$\vec{E}_B(\vec{r}, t) = \frac{\vec{A}_B}{2} e^{i(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_B)} + \frac{\vec{A}_B}{2} e^{-i(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_B)}. \quad (1.11)$$

O produto escalar entre o vetor posição \vec{r} e os respectivos vetores de onda \vec{k} presentes nas equações mostradas podem ser interpretados como o termo responsável pela variação da fase, em decorrência da distância percorrida pela onda a solução dos produtos será,

$$\vec{k}_A \cdot \vec{r} = k_x x + k_z z, \quad (1.12)$$

$$\vec{k}_B \cdot \vec{r} = -k_x x + k_z z, \quad (1.13)$$

onde x e z são componentes do vetor posição \vec{r} .

Para a região onde ocorre a sobreposição dos feixes o vetor campo elétrico total $\vec{E}(\vec{r}, t)$ é definido como,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_A(\vec{r}, t) + \vec{E}_B(\vec{r}, t), \quad (1.14)$$

substituindo os termos para os vetores de campo $\vec{E}_A(\vec{r}, t)$ e $\vec{E}_B(\vec{r}, t)$ descritos pelas e Equações (1.10) e (1.11) junto dos resultados de (1.12) e (1.13) a expressão torna-se,

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) = & \frac{\vec{A}_A}{2} e^{i(k_x x + k_z z - \omega t + \phi_A)} + \frac{\vec{A}_A}{2} e^{-i(k_x x + k_z z - \omega t + \phi_A)} \\ & + \frac{\vec{A}_B}{2} e^{i(-k_x x + k_z z - \omega t + \phi_B)} + \frac{\vec{A}_B}{2} e^{-i(-k_x x + k_z z - \omega t + \phi_B)}, \end{aligned} \quad (1.15)$$

² $\vec{r} = x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}$.

³ $e^{-ix} + e^{+ix} = 2 \cos x$.

que com as devidas manipulações dos termos exponenciais pode ser reescrita como,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left[\vec{A}_A e^{i(k_x x + \phi_A)} + \vec{A}_B e^{-i(k_x x - \phi_B)} \right] e^{i(k_z z - \omega t)} + \frac{1}{2} \left[\vec{A}_A e^{-i(k_x x + \phi_A)} + \vec{A}_B e^{i(k_x x - \phi_B)} \right] e^{-i(k_z z - \omega t)}. \quad (1.16)$$

A equação acima é um tanto comprida, porém se reduzirá, definindo a distribuição de amplitude \vec{A} do campo elétrico dentro da região de interferência como,

$$\vec{A} = \vec{A}_A e^{i(k_x x + \phi_A)} + \vec{A}_B e^{-i(k_x x - \phi_B)}. \quad (1.17)$$

Pela substituição da Equação (1.17) na Equação (1.16), a expressão final para o vetor campo elétrico, na região onde os feixes se cruzam, pode ser escrita como,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{\vec{A}}{2} e^{i(k_z z - \omega t)} + \frac{\vec{A}^*}{2} e^{-i(k_z z - \omega t)}, \quad (1.18)$$

onde * indica o complexo conjugado do vetor em questão.

A irradiância I , definida como a energia média por unidade de tempo, é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico [5],

$$I = \epsilon v \langle \vec{E}^2 \rangle_T, \quad (1.19)$$

nesta ϵ e v são a permissividade elétrica e a velocidade de propagação da onda eletromagnética no material, respectivamente. Esta velocidade v da onda pode ser definida em termos da permissividade elétrica ϵ , e da permeabilidade magnética μ , do material, como,

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}}, \quad (1.20)$$

assim como apresentado em [6].

No vácuo, a velocidade de propagação da onda eletromagnética é constante e dada pela equação,

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}}, \quad (1.21)$$

onde ϵ_0 e μ_0 são respectivamente a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética no vácuo. A razão entre a velocidade da onda eletromagnética no vácuo e na matéria é chamada de índice de refração absoluto n [5],

$$n \equiv \frac{c}{v}. \quad (1.22)$$

Pela substituição das expressões definidas para c e v , o índice de refração pode ser expresso como,

$$n = \pm \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}}. \quad (1.23)$$

Este estudo tem interesse em materiais que possam ser considerados não magnéticos. Nestes a permeabilidade efetiva dada pela razão μ/μ_0 não se desvia de 1,0 mais que algumas partes em 10^4 [4]. Fazendo razoável a aproximação da expressão (1.23) para,

$$n \approx \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}. \quad (1.24)$$

Sob esta circunstância ϵ também pode ser expresso como

$$\epsilon = n^2 \epsilon_0. \quad (1.25)$$

E então pela utilização das Equações (1.22) e (1.25) pode-se expressar a irradiância no material em termos de sua propriedade óptica n ,

$$I = nc\epsilon_0 \langle \vec{E}^2 \rangle_T. \quad (1.26)$$

A equação acima exige o quadrado do vetor campo elétrico total, usando a Equação (1.14), a equação torna-se,

$$\vec{E}^2 = \vec{E}_A^2 + \vec{E}_B^2 + 2\vec{E}_A \cdot \vec{E}_B. \quad (1.27)$$

Ao se tomar a média temporal e multiplicar-se ambos os lados da equação acima por $nc\epsilon_0$, é provada a validade de dizer que,

$$I = I_A + I_B + I_{AB}, \quad (1.28)$$

sendo que,

$$I_A = nc\epsilon_0 \langle \vec{E}_A^2 \rangle_T, \quad (1.29)$$

$$I_B = nc\epsilon_0 \langle \vec{E}_B^2 \rangle_T, \quad (1.30)$$

$$I_{AB} = 2nc\epsilon_0 \langle \vec{E}_A \cdot \vec{E}_B \rangle_T. \quad (1.31)$$

Desse conjunto de equações, o termo I_{AB} , conhecido como termo de interferência, é o de maior interesse para a criação de *gratings*. As Equações (1.29), (1.30) e (1.31) foram resolvidas no Apêndice A. Substituindo-se o termo de interferência dado pela Equação (A.10) na Equação (1.28), esta torna-se,

$$I = I_A + 2\Delta I \cos(2k_x x + \phi_A - \phi_B) + I_B, \quad (1.32)$$

onde

$$\Delta I = \frac{n}{2} \epsilon_0 c \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B, \quad (1.33)$$

é a amplitude de modulação de intensidade.

É de grande interesse experimental o caso no qual os feixes de excitação são divididos da mesma fonte. Para este, os feixes quando propagados em circunstâncias iguais possuem, idealmente, os mesmos valores de fase, isto é $\phi_A = \phi_B$. A mesma polarização, que implica $\Delta I = \sqrt{I_A I_B}$ [4]⁴, assim como valores de irradiância idênticas $I_A = I_B = I_0$ [8].

Considerando-se estas condições no presente trabalho, é possível então simplificar a Expressão (1.32) para

$$I = 2I_0[(1 + \cos(qx))], \quad (1.34)$$

onde utilizou-se também da Equação (1.7) para a parte cossenoidal⁵.

Portanto, para o caso descrito, a irradiância é completamente modulada, variando entre seu mínimo $I = 0$ e seu máximo $I = 4I_0$, correspondente a quatro vezes o valor para um único feixe.

⁴Usando feixes de excitação de polarização cruzada, é também possível formar uma grade com um padrão de polarização periódica (linear, elíptico e circular) [7].

⁵A partir da Equação (1.2) o termo também pode ser expresso como $\cos(2\pi x/\Lambda)$, e as expressões aparecem intercaladamente na literatura.

Quando ambos, material e mecanismos de interação, são isotrópicos, ou seja, possuem propriedades independentes da direção, o parâmetro ΔI será o parâmetro relevante na criação de *gratings* ópticos. Caso o material ou as interações realizadas sejam anisotrópicas, *gratings* também podem ser induzidos quando \vec{A}_A e \vec{A}_B são perpendiculares e $\Delta I = 0$. Para lidar com este caso o tensor de interferência ΔM é introduzido, sendo no vácuo definido por,

$$\Delta M_{ij} = \frac{1}{2} \epsilon_0 c \vec{A}_{A,i} \vec{A}_{B,j}. \quad (1.35)$$

1.1.2 Tamanho finito

O tamanho finito da secção transversal dos feixes de excitação limita a extensão da zona de interferência, portanto as amplitudes e intensidades de campo elétrico serão funções de variação lenta de x , y e z em adição a modulação na direção x [4].

O cálculo da irradiância na região de interferência de dois feixes Gaussianos se cruzando em um material, assim como a potência de um feixe Gaussiano difratado pelo *grating* gerado no material, assumindo que este apresente modulação em suas propriedades por conta do perfil de interferência, foi realizado de maneira clara no artigo de Siegman [9] em 1977, com certas suposições como: Difração de Bragg em ângulos pequenos e o uso de feixes de excitação idênticos. Entretanto, uma descrição muito mais simples de um *grating* induzido por laser pode ser realizada, caso seja possível aproximá-lo de um *grating* plano ideal.

Além disso as seguintes condições relativas à interferência de dois feixes TEM_{00} devem ser satisfeitas experimentalmente [4]:

1. A largura mínima da zona de interação precisa ser grande em comparação ao período de *grating* Λ , ou seja,

$$qw \gg 1. \quad (1.36)$$

2. O comprimento de sobreposição z_0 dos dois feixes na direção do eixo z precisa ser grande quando comparado a espessura da amostra d ,

$$z_0/d \gg 1. \quad (1.37)$$

3. A atenuação do feixe de excitação precisa ser negligenciável dentro da amostra,

$$\alpha d \ll 1, \quad (1.38)$$

onde α é a constante de absorção do material referente ao comprimento de onda do feixe de excitação λ_e .

Essas condições descritas por Eichler et al. [4] impõem limites na focalização dos feixes de excitação, no ângulo θ_e entre eles e em sua utilização com relação a absorção respectivamente. E caso sejam respeitadas experimentalmente a descrição do *grating* gerado será facilitada. Considerando também que a cintura w dos feixes excede a ordem de grandeza dos seus respectivos comprimentos de onda, garantindo o comportamento de onda plana.

1.2 Reação Material

Assim que uma amostra é irradiada pelo padrão de interferência gerado pelo cruzamento dos feixes de excitação seu material absorve parte da energia óptica incidente por processos de absorção, que podem ser classificados em dois tipos. A absorção virtual, na qual a frequência de excitação não corresponda a nenhuma ressonância no material, e excitações de baixa frequência são induzidas por processos de espalhamento estimulado [10]. Este tipo de absorção será de pouca relevância para os processos estudados neste trabalho por representarem interações fracas, que por sua vez quase não afetam a intensidade da radiação sendo propagada. E a absorção real, que acontece caso a frequência do feixe da onda eletromagnética de excitação seja ressonante com alguma transição do material, resultando na aniquilação de um fóton e consequente população de um estado excitado. Levando a criação, por exemplo, de *gratings* de estado excitado eletrônico ou vibracional, que por sua vez decaem em estados excitados intermediários levando a criação de *gratings* secundários [11], como os de densidade de população de estados rotacionais. Todos os processos de relaxação podem produzir energia extra na forma de calor [12], portanto, na maioria dos casos uma modulação espacial da temperatura é criada quase inevitavelmente, formando o que é chamado de *grating* térmico. Essa modulação na temperatura decai rapidamente a medida que o calor é transportado pelo material, usualmente pela difusão.

Em grande parte dos experimentos, os feixes usados para gerar a excitação se tratam de feixes laser no modo TEM₀₀, colimados, visto a possibilidade vantajosa de considerá-los próximos a ondas planas ideais [4, 7, 13] na análise teórica do processo de interferência, caso respeitem algumas condições que foram discutidas anteriormente. Como feixes contínuos não possuem resolução temporal a modulação das propriedades que geram o *grating* não sofrerá relaxação enquanto o feixe estiver ligado⁶, impossibilitando a investigação de propriedades associadas aos devidos processos de relaxação. Por isso é comum a utilização de feixes pulsados, que por possuírem excitação transitória no tempo permitem a investigação do decaimento temporal das modulações formadas. Além de concentrarem a energia em pequenos intervalos temporais, gerando feixes de alta intensidade.

As contribuições dos diversos tipos de *gratings* para a difração da luz pode ser identificadas pela suas intensidades, polarizações e dependências temporais [4]. A duração t_p dos pulsos dos feixes laser TEM₀₀ utilizado para a excitação da amostra é, portanto, um parâmetro fundamental, visto que processos de relaxação menores do que t_p não são adquiríveis.

⁶O que corresponde a modulações em regime estacionário.

1.2.1 Modulação de Propriedades Ópticas

As excitações espacialmente moduladas geradas no material, geralmente exercem efeito sobre as propriedades ópticas do mesmo. Nominadamente o seu índice de refração n e coeficiente de absorção α , que em troca também se comportam como *gratings*, conhecidos como *gratings* ópticos, com amplitudes de modulação Δn e $\Delta\alpha$, respectivamente, ambas funções do comprimento de onda do feixe de prova λ_C .

Como escrito por Eichler: "Em geral, qualquer modulação de alguma propriedade material X dentro do meio será acompanhada por uma variação em suas propriedades ópticas[...]"(EICHLER, 2013, p. 23, 24. Tradução nossa), o que resulta em um *grating* óptico,

$$\Delta n = \frac{\partial n}{\partial X} \Delta X, \quad (1.39)$$

$$\Delta\alpha = \frac{\partial\alpha}{\partial X} \Delta X. \quad (1.40)$$

Entretanto, quando essa modulação afeta um dos parâmetros ópticos, geralmente não afeta o outro significativamente [4]. Dessa forma, *gratings* ópticos podem ser divididos em duas categorias: *gratings* de amplitude nos quais a variação significativa é associada ao coeficiente de absorção α , e *gratings* de fase em que a variação significativa é associada ao índice de refração n .

É conveniente também, a combinação dos parâmetros ópticos em um índice de refração complexo \tilde{n} , dado pela equação [10],

$$\tilde{n} = n + in \frac{\alpha}{2k_c}, \quad (1.41)$$

onde k_c é o valor do módulo do vetor de onda do feixe de prova. A Equação (1.41), por sua vez, relaciona-se com a constante dielétrica relativa ϵ_R e a susceptibilidade χ do material,

$$\tilde{n}^2 = \epsilon_R = 1 + \chi. \quad (1.42)$$

O que indica que um *grating* óptico corresponde a uma modulação espacial de qualquer uma das quantidades \tilde{n} , ϵ ou χ .

É importante notar que ϵ e χ têm caráter tensorial, enquanto \tilde{n} não [4]. Portanto, em casos em que interações anisotrópicas são importantes, a susceptibilidade é ideal para a descrição. Conectando a polarização não linear P^{NL} resultante do processo de interação dos feixes com suas amplitudes, por meio da equação,

$$P_i^{NL} = \epsilon_0 \chi_{ijkl}^{(3)} \cdot A_{Aj} A_{Bk} A_{Cl} \cdot \exp[i(\pm \vec{k}_A \pm \vec{k}_B \pm \vec{k}_C) \cdot \vec{r} - (\pm \omega_A \pm \omega_B \pm \omega_C)t], \quad (1.43)$$

onde os índices i , j , k e l representam as polarizações dos quatro campos elétricos envolvidos.

Como citado na Subsecção 1.1.2, uma condição necessária para a descrição teórica realizada neste estudo é a utilização de materiais com baixo coeficiente de absorção, isto é, materiais em que $\alpha \ll 2k_c$. Ao tomar o quadrado da Equação (1.41),

$$\tilde{n}^2 = n^2 + 2\frac{in^2\alpha}{k_c} - \left(\frac{\alpha}{4k_c}\right)^2, \quad (1.44)$$

aplicar a condição de baixa absorção citada acima, pode-se então relacionar os resultados com a Equação (1.42) a fim de proporcionar de forma simples as relações,

$$\Re(\epsilon) = \Re(\chi) - 1 = n^2, \quad (1.45)$$

$$\Im(\epsilon) = \Im(\chi) = \frac{n^2\alpha}{k_c}, \quad (1.46)$$

entre a parte real, indicada por \Re e a parte imaginária indicada por \Im da susceptibilidade constante dielétrica e índice de refração.

Capítulo 2

Difração no *Grating*

Para investigar a dinâmica de processos envolvidos com a formação e relaxação dos *gratings* formados no material, um feixe laser TEM₀₀ (feixe de prova), de irradiância I_C e frequência usualmente diferente dos feixes de excitação, precisa ser difratado pelo *grating* associado a tais processos.

As características e métodos utilizados para a análise desta difração dependem diretamente das propriedades do *grating* sendo utilizado. Em especial, a análise varia de acordo com relação entre a espessura da amostra d e o período de onda do *grating* Λ , que classifica os *gratings* de transmissão em duas categorias: Se d excede a ordem de grandeza de Λ o *grating* é chamado de espesso, ou *thick transmission grating*, como frequentemente encontrado na literatura. Quando d é menor que Λ o *grating* é chamado de fino, ou *thin transmission grating*.

Tendo em vista que, geralmente, dados obtidos experimentalmente consistem em valores de irradiância para o feixe difratado no decorrer do período de tempo em que a amostra sofre a excitação, a análise teórica deve conter informações sobre tal. Para isso serão realizados os cálculos da eficiência de difração η para cada um dos tipos de *grating* de transmissão citados. O estudo se inicia pelo caso foco deste trabalho, o *thick grating*, e trata brevemente da difração em *thin gratings*.

2.1 *Thick Transmission Gratings*

A transformada de Fourier de um *thick grating* é dominada por $q_x = |\vec{q}|$, com contribuições negligenciáveis nas outras direções, e como consequência *thick gratings* só poderão ser sondados eficientemente na condição de Bragg [4],

$$\sin \theta_{in} = \frac{m\lambda_C}{2\Lambda}, \quad (2.1)$$

tratada em mais detalhes no Apêndice B, onde $m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, é um número inteiro que representa a ordem de difração. A espessura d da amostra, grande quando comparada ao período de onda Λ do *grating*, permite portanto, que modulações nas propriedades ópticas do material distribuídas ao longo da coordenada x se estendam significativamente ao longo da coordenada z . Fazendo com que estas modulações, ou seja, o *grating* óptico tridimensional, atue de forma semelhante aos planos atômicos em um espalhamento de ondas em uma rede cristalina.

Uma modelagem teórica extensa sobre o assunto de difração em *thick gratings* foi publicada em 1969 pelo engenheiro austríaco Herwig Kogelnik [14]. Em seu artigo, a teoria das ondas acopladas é utilizada para descrever interações de um feixe incidente I_C com diferentes tipos de *gratings* ópticos e os feixes difratados I_D resultantes. Kogelnik analisa os efeitos de forma abrangente, considerando os casos de transmissão e reflexão, para *gratings* de franjas inclinadas e não inclinadas, e apresentando resultados para a eficiência de difração η .

Neste trabalho, assim como em [10], o tratamento de Kogelnik será realizado para o caso de *grating* mais simples, com franjas não inclinadas, sendo sondado por um feixe de prova I_C incidente no ângulo de Bragg θ_{in} , como demonstra a Figura 2.1.

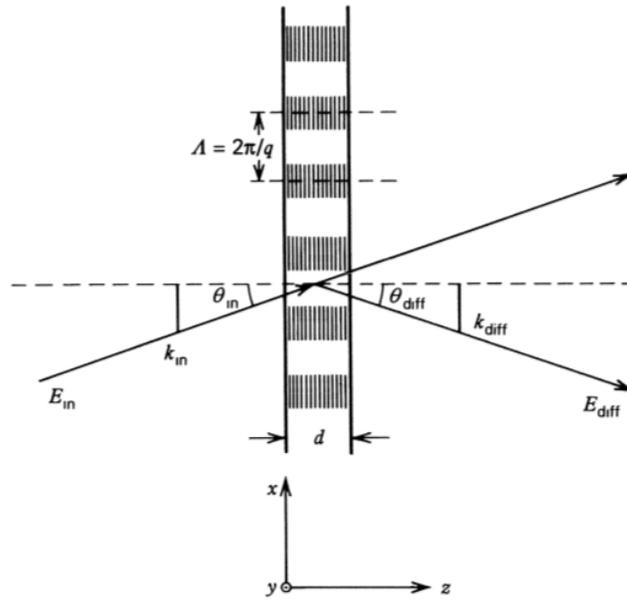


Figura 2.1: Geometria para a difração de Bragg em um *thick grating* com franjas não inclinadas. Fonte: [10].

Para a realização da descrição de Kogelnik para interação entre o campo elétrico de um feixe de prova com um *grating* óptico na amostra, com franjas representadas por uma modulação espacial na constante dielétrica relativa ϵ_R , isto é,

$$\epsilon_R(x) = \bar{\epsilon}_R + \Delta\epsilon_R \cos(qx), \quad (2.2)$$

deve-se partir da equação de Helmholtz¹, assumindo para o caso tratado neste trabalho, polarização na direção y ,

$$\left[\nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (\bar{\epsilon}_R + \Delta\epsilon_R \cos(qx)) \right] E = 0. \quad (2.3)$$

A separação dos componentes reais e imaginários de $\bar{\epsilon}_R$ ² junto da notação de $\cos(qx)$ em sua forma complexa permite que a Equação (2.3) seja reescrita como,

$$\left[\nabla^2 + (k^2 + ik\bar{\alpha}_0) + k\tilde{\kappa}(e^{iqx} + e^{-iqx}) \right] E = 0, \quad (2.4)$$

¹ $[\nabla^2 + (\omega^2/c^2)\epsilon_R(x)]\vec{E} = 0$

² $\bar{\epsilon}_R = \Re(\epsilon_R) + i\Im(\epsilon_R)$

com

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \Re(\epsilon_R), \quad (2.5)$$

$$\bar{\alpha}_0 = \frac{k}{2} \Im(\epsilon_R), \quad (2.6)$$

$$\tilde{\kappa} = \frac{k}{2\Re(\epsilon_R)} \Delta\epsilon_R, \quad (2.7)$$

onde k é a magnitude (média) do vetor de onda na amostra, $\bar{\alpha}$ é o coeficiente de absorção (médio) e $\tilde{\kappa}$ é uma constante de acoplamento que garantirá um fluxo de energia entre a onda incidente e a difratada. Para $\tilde{\kappa} = 0$ não há difração [10].

Assume-se que o campo elétrico total na amostra é uma superposição do campo incidente E_C com um campo elétrico E_D

$$E = E_C(z)e^{i\vec{k}_A \cdot \vec{r}} + E_D(z)e^{i\vec{k}_D \cdot \vec{r}}, \quad (2.8)$$

em que \vec{k}_A é o vetor de onda do feixe incidente e \vec{k}_D o do feixe difratado, definido pela conservação de momento,

$$\vec{k}_D = \vec{k}_A + \vec{q}. \quad (2.9)$$

A aplicação da Equação (2.8) na Equação (2.4) resulta em

$$\begin{aligned} (\nabla^2 + k^2 + ik\bar{\alpha}_0)E_C(z)e^{i\vec{k}_C \cdot \vec{r}} + (\nabla^2 + k^2 + ik\bar{\alpha}_0)E_D(z)e^{i\vec{k}_D \cdot \vec{r}} \\ + k\tilde{\kappa}E_C(z)e^{i(\vec{k}_C + \vec{q}) \cdot \vec{r}} + k\tilde{\kappa}E_C(z)e^{i(\vec{k}_C - \vec{q}) \cdot \vec{r}} \\ + k\tilde{\kappa}E_D(z)e^{i(\vec{k}_D + \vec{q}) \cdot \vec{r}} + k\tilde{\kappa}E_D(z)e^{i(\vec{k}_D - \vec{q}) \cdot \vec{r}}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

que pode ser separada, com o uso da Equação (2.9) e a comparação entre termos com mesma exponencial, em duas equações

$$(\nabla^2 + k^2 + ik\bar{\alpha}_0)E_C(z) + k\tilde{\kappa}E_D(z) = 0, \quad (2.11)$$

$$(\nabla^2 + k^2 + ik\bar{\alpha}_0)E_D(z) + k\tilde{\kappa}E_C(z) = 0, \quad (2.12)$$

onde os termos correspondentes a ordens superiores de difração $e^{i(\vec{k}_C - \vec{q}) \cdot \vec{r}}$ e $e^{i(\vec{k}_D + \vec{q}) \cdot \vec{r}}$ são negligenciados.

A decomposição do operador Laplaciano ∇^2 na direção z para ondas direcionais³, junto à expansão nas derivadas, transforma o par de equações acima em,

$$\frac{d^2 E_C(z)}{dz^2} + 2ik_{C,z} \frac{dE_C(z)}{dz} + (k^2 + \vec{k}_C + ik\bar{\alpha}_0)E_C(z) + k\tilde{\kappa}E_D(z) = 0, \quad (2.13)$$

$$\frac{d^2 E_D(z)}{dz^2} + 2ik_{D,z} \frac{dE_D(z)}{dz} + (k^2 + \vec{k}_D + ik\bar{\alpha}_0)E_D(z) + k\tilde{\kappa}E_C(z) = 0. \quad (2.14)$$

Os componentes dos vetores de onda \vec{k}_C e \vec{k}_D são dados por,

$$\vec{k}_C = k \sin(\theta) \cdot \hat{x} + k \cos(\theta) \cdot \hat{z}, \quad (2.15)$$

$$\vec{k}_D = -k \sin(\theta) \cdot \hat{x} + k \cos(\theta) \cdot \hat{z}, \quad (2.16)$$

³ $\nabla^2 = \frac{d}{dz^2} + k_{C,z}^2$

como mostra a Figura 2.1.

Ao assumir uma troca de energia lenta entre $E_C(z)$ e $E_D(z)$ e uma baixa absorção, que resultou nas Equações (1.45) e (1.46), é possível negligenciar contribuições de derivadas segundas, assim, pela utilização das relações para os vetores de onda listadas acima, as Equações (2.13) e (2.14) se tornam:

$$\frac{dE_C(z)}{dz} = -\frac{\bar{\alpha}_0}{2 \cos \theta} E_C(z) + i \frac{\tilde{\kappa}}{2 \cos \theta} E_D(z), \quad (2.17)$$

$$\frac{dE_D(z)}{dz} = -\frac{\bar{\alpha}_0}{2 \cos \theta} E_D(z) + i \frac{\tilde{\kappa}}{2 \cos \theta} E_C(z). \quad (2.18)$$

Pela inserção da constante de acoplamento $\tilde{\kappa}$ como dada na Equação (2.7) e resolvendo as equações para as condições de contorno $E_C(z=0) = E_0$ e $E_D(z=0) = 0$ obtêm-se,

$$E_C(z) = E_0 \exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{2 \cos \theta}\right) \cos\left(\frac{k \Delta \epsilon_R z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right), \quad (2.19)$$

$$E_D(z) = i E_0 \exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{2 \cos \theta}\right) \sin\left(\frac{k \Delta \epsilon_R z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right). \quad (2.20)$$

A parte $\Delta \epsilon_R$ da constante dielétrica relativa pode ser real, imaginária ou complexa, dependendo se o *grating* óptico é puramente um *grating* de fase, de amplitude ou se é uma mistura entre os dois, respectivamente [10]. O último caso é frequentemente chamado de *grating* misto.

Assim, o cálculo para a eficiência de difração η definida como:

$$\eta = \frac{E_D^2(d)}{E_0^2}, \quad (2.21)$$

torna-se trivial. E no caso mais geral, para *gratings* mistos, a eficiência de difração pode ser escrita como a soma dos termos da eficiências de difração do *grating* de fase η_{fas}

$$\eta_{fas} = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{\cos \theta}\right) \sin^2\left(\frac{k \Re(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right) \quad (2.22)$$

com a do *grating* de amplitude η_{amp} . Que pode ser calculado expandindo-se sin em sua forma complexa⁴

$$\eta_{amp} = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{\cos \theta}\right) \left(\frac{\exp\left(\frac{iki \Im(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{-iki \Im(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right)}{2i}\right)^2. \quad (2.23)$$

Realizando-se a operação i^2 , que permite o reposicionamento dos termos do numerador,

$$\eta_{amp} = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{\cos \theta}\right) \left(\frac{\exp\left(\frac{k \Im(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right) - \exp\left(\frac{-k \Im(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right)}{2}\right)^2, \quad (2.24)$$

e por fim substituindo-se o segundo termo que corresponde à representação complexa do seno hiperbólico⁵

$$\eta_{amp} = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{\cos \theta}\right) \sinh^2\left(\frac{k \Im(\Delta \epsilon_R) z}{4 \Re(\epsilon_R) \cos \theta}\right). \quad (2.25)$$

⁴ $\sin = (e^{i\theta} - e^{-i\theta})/2i$

⁵ $\sinh = (e^\theta - e^{-\theta})/2$

Assim, para o caso mais geral, a eficiência de difração de um *grating* misto deve ser,

$$\eta = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 z}{\cos\theta}\right) \left\{ \sin^2\left(\frac{k\Re(\Delta\epsilon_R)z}{4\Re(\epsilon_R)\cos\theta}\right) + \sinh^2\left(\frac{k\Im(\Delta\epsilon_R)z}{4\Re(\epsilon_R)\cos\theta}\right) \right\}. \quad (2.26)$$

Ao se inserir as Equações (1.45) e (1.46), encontradas para materiais com baixo coeficiente de absorção, e assumindo que a mudança induzida no índice de refração é pequena, quando comparada ao índice de refração do material, isto é, $\Delta n_R \ll \bar{n}_R$, o resultado acima pode ser reescrito em função das modulações do índice de refração Δn_R e coeficiente de absorção $\Delta\alpha_0$ para a espessura d da amostra

$$\eta(d) = -\exp\left(\frac{-\bar{\alpha}_0 d}{\cos\theta}\right) \left\{ \sin^2\left(\frac{\pi\Delta n_R d}{\lambda_C \cos\theta}\right) + \sinh^2\left(\frac{\Delta\alpha_0 d}{4\cos\theta}\right) \right\}. \quad (2.27)$$

Para valores pequenos de Δn_R e $\Delta\alpha_0$ as funções trigonométricas na Equação (2.27) podem ser aproximadas aos valores de seus argumentos. Além disso, resultados de espectroscopia onde apenas a dependência temporal do processo estudado é de interesse, como no caso do *grating* transiente, os valores absolutos da mudança induzida na constante dielétrica têm pouca relevância, e a relação pode ser aproximada como,

$$\eta \propto \Delta n_R^2 + \Delta\alpha_0^2. \quad (2.28)$$

2.2 Thin Transmission Gratings

A difração de um feixe de prova que atravessa um *thin grating* é uma extensão direta do tratamento familiar para difração de Fraunhofer para um arranjo de múltiplas fendas [10].

Ondas de mesmo comprimento de onda λ , incidentes sobre um *thin grating* em um ângulo θ_{in} , sofrerão difração, e os diferentes componentes difratados se interferirão construtivamente em ângulos θ_{out} caso a diferença no caminho óptico entre os feixes provenientes de fendas adjacentes, espaçadas a uma distância Λ , corresponder a um múltiplo inteiro de λ , ou seja:

$$\Lambda(\sin \theta_{out} - \sin \theta_{in}) = m\lambda \quad (2.29)$$

onde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ é a ordem de difração.

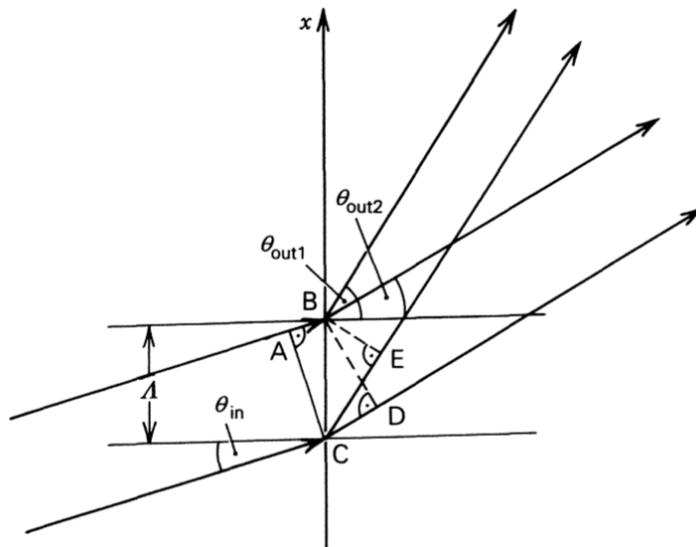


Figura 2.2: Difração em um arranjo de duas fendas, onde as diferenças de caminho óptico $CD - AB$ e $CE - AB$ podem ser expressos como $\Lambda(\sin \theta_{out1} - \sin \theta_{in})$ e $\Lambda(\sin \theta_{out2} - \sin \theta_{in})$ respectivamente. Fonte: [10].

A intensidade de cada ordem de difração m depende do formato específico do *grating* óptico sendo tratado, assim como nas contribuições da modulação de fase e amplitude. Em geral, a eficiência de difração η pode ser definida como a razão entre a irradiância do feixe difratado pela irradiância do feixe incidente

$$\eta = \frac{I_D}{I_C}. \quad (2.30)$$

Capítulo 3

Thermal Grating

Como CasaLegno escreveu: "Os tipos de *gratings* parecem ser tão numerosos quanto os mecanismos físicos que os criam, [...]" (CASALEGNO, 1987. Tradução nossa). Portanto, no presente trabalho, a análise teórica será limitada ao caso de interesse, os chamados *gratings* térmicos, ou mais especificamente *gratings* de temperatura. Um caso em destaque entre os possíveis *gratings* gerados, visto que *gratings* de temperatura são a mais comum reação do material quando irradiado por um padrão de interferência, pois como já citado, todos os processos de relaxação podem produzir energia extra na forma de calor [12].

Uma análise da dinâmica e investigação, de diversos tipos de *gratings* diferentes pode ser encontrada em *Laser-Induced Dynamic Gratings* de H.J. Eichler, P. Günter e D. W. Pohl [4]. Por outro lado, um estudo mais abrangente em relação às técnicas de espectroscopia fototérmica foi realizado por S. E. Bialkowski, N. G. C. Astrath e M. A. Proskurnin em *Photothermal Spectroscopy Methods* [12]. Como o método de espectroscopia de *gratings* térmicos se enquadra, e é amplamente discutido, nos dois trabalhos citados, para uma compreensão completa recomenda-se a leitura de ambos. Assim como outros listados na bibliografia deste estudo.

A dinâmica que rege a criação de um *grating* térmico, mais especificamente um *grating* de temperatura, é governada pela equação da difusão¹ acrescentada de um termo de fonte, que representa a absorção da luz irradiada sobre a amostra,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [D_t(T)\nabla T] + \frac{\alpha I(\vec{r}, t)}{\rho c}. \quad (3.1)$$

A dependência com a temperatura da difusividade térmica D_t é relevante em condições próximas a transições de fase e temperaturas muito baixas. Entretanto, para outros casos em geral essa dependência pode ser negligenciada. Neste trabalho considera-se que,

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_t \nabla^2 T + \frac{\alpha I(\vec{r}, t)}{\rho c}, \quad (3.2)$$

onde ∇ é o operador nabla, α é o coeficiente de absorção no comprimento de onda dos feixes de excitação e $I(\vec{r}, t)$ sua irradiação. A difusividade térmica é dada pela condutividade térmica κ , a densidade do material ρ e o calor específico à pressão constante c_p , isto é,

$$D_t = \frac{\kappa}{\rho c_p}, \quad (3.3)$$

¹Os processos de difusão não mudam a posição central da região excitada, apenas distribuem seu perfil espacial, portanto *gratings* térmicos continuam estacionários durante o decaimento difusivo.

sendo D_t e κ usualmente tensores de segunda ordem, porém, degenerados a escalares em cristais cúbicos e materiais desordenados, assim como considerado neste estudo.

Assumindo-se que os feixes de excitação possuem a mesma polarização, e portanto que a irradiância incidente sobre a amostra é dada pela Equação (1.34), e também que as condições para um *grating* plano (1.36), (1.37) e (1.38) são respeitadas, a resposta da temperatura T à energia óptica absorvida pode ser separada em duas contribuições: Uma relacionada à mudança de temperatura média T_m que varia lentamente sob efeito da energia óptica do termo $2I_0$ de (1.34), e a outra relacionada a uma mudança de temperatura modulada $\Delta T \cos(qx)$, estruturada como um *grating* térmico, gerada pelo termo de interferência $2I_0 \cos(qx)$,

$$T = T_m + \Delta T \cos(qx), \quad (3.4)$$

a Equação (3.2) toma a forma

$$\frac{\partial(T_m + \Delta T \cos(qx))}{\partial t} - D_t \nabla^2(T_m + \Delta T \cos(qx)) = \frac{\alpha(I_m + 2\Delta I \cos(qx))}{\rho c}, \quad (3.5)$$

e considerando-se que as contribuições são, em geral, desacopladas em condições experimentais usuais [4], a equação acima será separada em uma variação da temperatura relacionada aos termos equivalentes à irradiância dos dois feixes de excitação adicionados,

$$\frac{\partial T_m}{\partial t} - D_t \nabla^2 T_m = \frac{\alpha I_m}{\rho c}, \quad (3.6)$$

e uma variação na temperatura responsável pelo comportamento de *grating* de temperatura,

$$\frac{\partial(\Delta T \cos(qx))}{\partial t} - D_t \nabla^2(\Delta T \cos(qx)) = \frac{2\alpha \Delta I \cos(qx)}{\rho c}. \quad (3.7)$$

Realizando-se as devidas operações no produto de funções $\Delta T \cos(qx)$ e assumindo-se uma variação lenta o suficiente da temperatura ΔT em x , como demonstra o Apêndice C, encontra-se a equação,

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} + D_t q^2 \Delta T = \frac{2\alpha \Delta I}{\rho c}. \quad (3.8)$$

O conjunto de Equações (3.6) e (3.8) nos fornece todas as informações sobre a variação temporal e espacial da temperatura em uma amostra sendo irradiada pelo padrão de interferência criado pelo cruzamento dos feixes de excitação, porém apenas a mudança de temperatura dada por (3.8) será de importância para a investigação feita por meio da difração de um feixe de prova pela amostra. Visto que esta será responsável por descrever a criação e relaxação de um perfil de temperatura distribuído de acordo com os padrões de irradiância do padrão de interferência descrito por q .

Para resolver-se a equação diferencial linear heterogênea de primeira ordem de interesse (3.8) para $\Delta T(t)$ pode-se começar achando a solução ΔT_h para a equação homogênea associada,

$$\frac{\partial \Delta T_h}{\partial t} + D_t q^2 \Delta T_h = 0, \quad (3.9)$$

ao trocar o segundo termo de lado e dividir as duas partes por ΔT_h . Após esse processo, a separação da derivada e a integração da Equação (3.9),

$$\int \frac{1}{\Delta T_h} d\Delta T_h = -D_t q^2 \int dt, \quad (3.10)$$

resultará em,

$$\ln(\Delta T_h) = -D_t q^2 t + C, \quad (3.11)$$

sendo C uma constante de integração. Aplicando a exponencial e em ambos os lados da equação e utilizando a constante arbitraria $A = e^C$ tem-se a solução para a equação homogênea,

$$\Delta T_h = A e^{-D_t q^2 t}. \quad (3.12)$$

Agora, considerando o termo de fonte da Equação (3.8), que é constante, pode-se assumir uma solução particular ΔT_{st} ² também constante no tempo, isto é, com derivada temporal nula, assim tem-se,

$$D_t q^2 \Delta T_{st} = \frac{2\alpha \Delta I}{\rho c}, \quad (3.13)$$

que resulta em

$$\Delta T_{st} = \frac{2\alpha \Delta I}{\rho c D_t q^2}, \quad (3.14)$$

e utilizando a Equação (3.3) pode-se reescrever o resultado como,

$$\Delta T_{st} = \frac{2\alpha \Delta I}{q^2 \kappa}. \quad (3.15)$$

Ao combinar as soluções ΔT_h e ΔT_{st} em uma solução geral,

$$\Delta T = A e^{-D_t q^2 t} + \frac{2\alpha \Delta I}{q^2 \kappa}, \quad (3.16)$$

e assumir que em um tempo inicial $t = 0$ a mudança na temperatura gerada pelo padrão de interferência é nula, pode-se encontrar a constante A como sendo,

$$A = -\frac{2\alpha \Delta I}{q^2 \kappa}, \quad (3.17)$$

que resulta na solução,

$$\Delta T = \frac{2\alpha \Delta I}{q^2 \kappa} (1 - e^{-D_t q^2 t}). \quad (3.18)$$

O decaimento térmico temporal τ_q pode portanto ser definido como,

$$\tau_q \equiv \frac{1}{D_t q^2}, \quad (3.19)$$

que pela relação dada pelas Equações (3.3) e (1.2) pode ser reescrito como,

$$\tau_q = \frac{\rho c_p \Lambda^2}{4\pi^2 \kappa}. \quad (3.20)$$

A Equação (3.18) é a solução de relevância para o estudo de um *transient grating* térmico, visto que, como discutido na Seção 1.2, qualquer dependência temporal na modulação espacial de uma propriedade da matéria será equivalente a dependência temporal do *grating* óptico por ela gerado.

²A solução corresponde ao valor em regime permanente, ou em inglês *steady-state value*.

Sendo assim, para o caso de um *thick grating*, a dependência temporal da eficiência de difração η de um *grating* térmico, pode ser facilmente calculada a partir das Equações (1.39), (2.28) e (1.2) como sendo,

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-\frac{8\pi^2 D_t t}{\lambda^2}}, \quad (3.21)$$

onde o termo $\Delta\alpha^2$ foi negligenciado, por tratar-se de um *grating* puramente de fase. Portanto a intensidade de difração diminui exponencialmente, com um decaimento temporal equivalente à metade de τ_q , como dado por (3.19).

É importante ao leitor saber que a validade da solução (3.18) é dependente do tipo de pulso usado para a excitar a amostra. O resultado apresentado é correspondente à excitação gerada por pulsos retangulares de duração t_p , respeitando a condição $t_p < t$.

Para um pulso curto, de duração $t_p \ll \tau_q$, sendo τ_q o tempo de decaimento definido como $\tau_q = 1/D_t q^2$, a solução para a equação da difusão (3.8) será [4],

$$\Delta T_p = \frac{2\alpha \Delta I t_p}{\rho c} e^{-D_t q^2 t}. \quad (3.22)$$

Capítulo 4

Montagens Experimentais

4.1 Medições de condutividade térmica

Um dos primeiros experimentos de *transient grating* foi publicado em 1973 por H. Eichler, G. Salje e H. Stahl [15]. Neste experimento dois feixes de excitação pulsados de mesma intensidade I , derivados do mesmo laser Nd:YAG¹ ($\lambda = 0,53\mu\text{m}$), foram cruzados espacialmente em uma amostra absorvedora e um *grating* térmico foi gerado. Como ilustrado na Figura 4.1.

Para a investigação dos processos de transporte térmico, o feixe de um laser de Argônio foi difratado pelo *grating* durante o processo de relaxação da excitação, levando em consideração pequenos ângulos e a consequente aproximação $\Lambda = \lambda/\theta$ da condição de Bragg (2.1), onde θ é o ângulo entre os feixes de excitação. O tempo de decaimento da luz difratada foi medido e associado ao decaimento térmico (3.19), e com isso, a condutividade térmica κ de algumas amostras foi determinada.

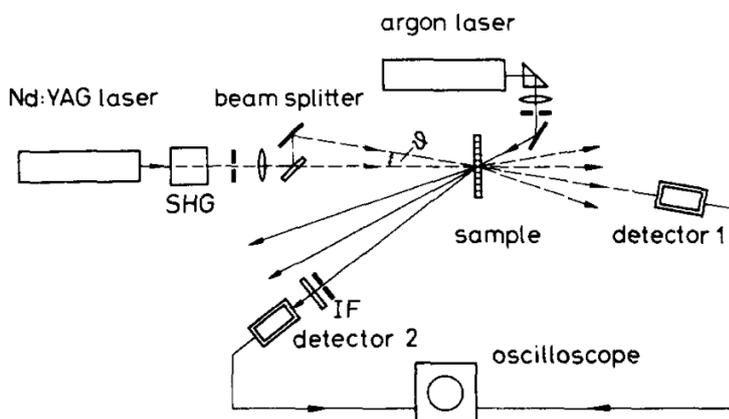


Figura 4.1: Arranjo experimental para a medição da difusividade térmica em sólidos e líquidos. Fonte: [15].

Em medições realizadas nos líquidos orgânicos, glicerina e metanol, uma absorção adequada foi produzida pela adição de um corante. Os tempos de relaxação por período de *grating* foram plotados, como ilustram as Figuras 4.2 e 4.3. As amostras tinham $100\mu\text{m}$ de espessura d , e a transmissão T_λ era aproximadamente 50%.

¹Acrônimo para "neodymium-doped yttrium aluminium garnet".

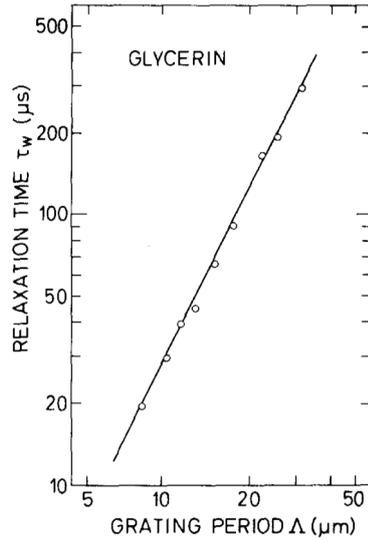


Figura 4.2: *Grating* transiente térmico opticamente induzido para uma amostra de glicerina colorida com criptocianina: tempo de relaxação τ_w vs período de *grating* Λ . Fonte: [15].

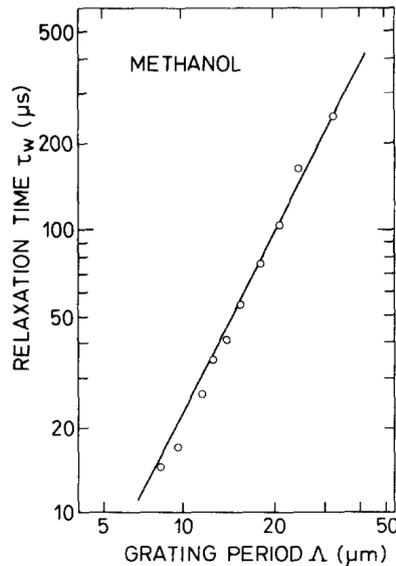


Figura 4.3: *Grating* transiente térmico opticamente induzido para uma amostra de metanol colorido com *Sudan Black*: tempo de relaxação τ_w vs período de *grating* Λ . Fonte: [15].

Uma condição necessária para a medição de amostras líquidas é a de *thick gratings*, isto é, que o período de *grating* Λ seja muito pequeno quando comparado à espessura do absorvedor d . Assim, o fluxo de calor acontecerá majoritariamente dentro do líquido, e apenas uma parte negligenciável alcançará as paredes da célula. Além disso, a condição imposta por (1.36) também deve ser respeitada, isto é, Λ deve ser muito pequeno comparado ao diâmetro da área de excitação.

Levando isto em consideração, períodos de *grating* entre 7,6 e 30,4 μm foram usados, correspondendo a ângulos de incidência θ entre 4° e 1°.

Os resultados encontrados de condutividade térmica, para $\lambda = 0,53\mu m$, foram para glicerina um valor médio de $A_w = 2,90 \pm 3\% \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que corresponde a um desvio em relação ao valor tabelado de 1,5%. Para o metanol, encontrou-se $A_w = 2,20 \pm 3\% \text{ mW cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, correspondente a um desvio de 7%, o que pode estar relacionado à influência do corante adicionado.

4.2 Detecção Heteródina

Como os resultados anteriores mostram, a eficiência de difração é normalmente proporcional ao quadrado da amplitude de excitação do material. Isto pode ser uma limitação experimental, em casos onde a intensidade do sinal difratado seja baixa, e eventuais feixes causados por reflexões indesejadas na óptica experimental atinjam o detector "cobrindo" o sinal da difração, e interferindo possivelmente com sua fase.

Uma técnica popular para contornar este problema é a chamada detecção heteródina, na qual um quarto feixe (feixe de referência) é introduzido na montagem experimental, colinear com o feixe de prova difratado, isto é, $\vec{k}_R = \vec{k}_D$. A interferência construtiva entre ambos resulta em uma irradiância do sinal heteródino dada por [13]:

$$I_H = I_R + I_D + 2\sqrt{I_R I_D} \cos \psi_{RD}, \quad (4.1)$$

onde I_D e I_R correspondem as irradiâncias dos sinais difratado e de referência, respectivamente, e ψ_{RD} é a diferença de fase entre eles. Em (4.1) o primeiro termo é constante porém contribui ao ruído, e o segundo termo é negligenciavelmente pequeno pois $I_R \gg I_D$. Portanto toda a informação relevante está contida no terceiro termo. Este indica que o sinal é proporcional à raiz quadrada de I_R , e é possível então aumentar a magnitude do sinal simplesmente aumentando a intensidade do feixe de referência.

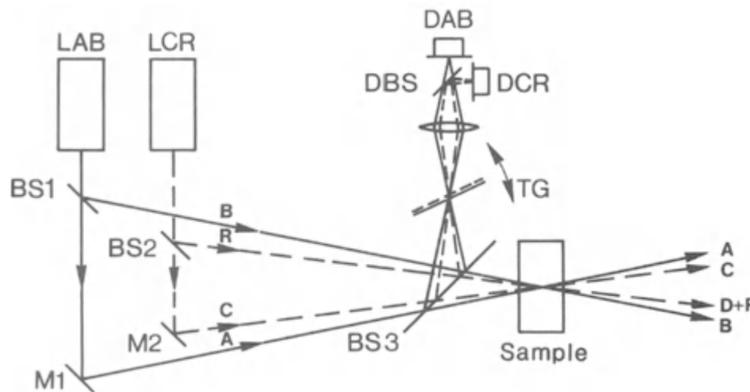


Figura 4.4: Estabilização de fase para detecção heteródina: Montagem geral (LAB, LCR lasers de excitação e prova/referência; BS 1..3 divisores de feixe; DBS divisor de feixe dicroico; M1, M2 espelhos; TG *grating* de transmissão; DAB, DCR detectores). Fonte: [4].

O uso da técnica impõe algumas dificuldades em montagens experimentais de *transient grating*, por exemplo, o alto grau de colinearidade necessário entre \vec{k}_R e \vec{k}_D , exigindo montagens simétricas para garantir a coincidência das frentes de onda. E a necessária estabilidade da diferença de fase ψ_{RD} .

Esta última condição, pode ser alcançada, por exemplo, por um sistema de estabilização que utiliza um espelho montado sobre um transdutor piezoelétrico, com um arranjo óptico separado para fornecer *feedback*, como sugerido por Eichler et al. [4], ilustrado nas Figuras 4.4 e 4.5.

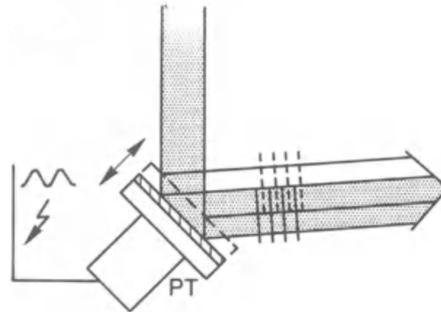


Figura 4.5: Estabilização de fase para detecção heteródina: Modulação de fase no espelho M1 com transdutor piezoelétrico PT. Fonte: [4].

Em 1998 Maznev et al. [13] propuseram um novo arranjo para a espectroscopia de *transient grating* heteródino, capaz de superar ambas as dificuldades citadas previamente. Por meio da utilização de uma grade de difração² para a produção dos feixes de excitação, prova e referência. Garantindo que o feixe de prova e de referência sempre entrem na amostra em um ângulo ϕ_p que satisfaz a condição de Bragg $\phi_p = \lambda_p/2\Lambda$. Facilitando a montagem de experimentos no regime do *thick grating*, e automaticamente colinearizando os feixes de prova e referência, sem necessidade de alinhamento adicional.

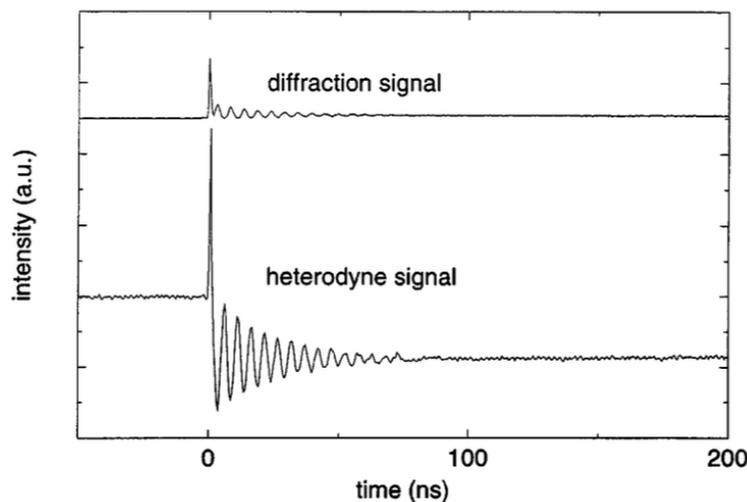


Figura 4.6: Sinal de difração sem heterodinação e sinal heteródino obtido em modo de transmissão de uma amostra de 1mm de espessura de CS_2 líquido. Fonte: [13].

²Nomeada, no artigo, de máscara com o intuito de distinguir-se da grade gerada na amostra.

Considerações Finais

Neste trabalho, desenvolveram-se as equações relevantes para o modelo teórico da espectroscopia de *transient grating* térmico, apresentando em detalhes o processo matemático envolvido.

Inicialmente, calculou-se a irradiância do padrão de interferência formado na região de cruzamento de dois feixes de modo transversal eletromagnético TEM_{00} , tratados como ondas planas por aproximação, levando em consideração feixes de excitação com polarização idêntica.

Em seguida, investigaram-se os efeitos do tamanho finito da seção transversal dos feixes de excitação sobre a extensão da zona de interferência e quais condições devem ser satisfeitas experimentalmente para facilitar a descrição do *grating* desejado.

Foram discutidas as modulações das propriedades ópticas causadas por variações em propriedades materiais e como um feixe é difratado ao atravessar a região modulada, chamada de *grating* óptico, tanto quando a espessura da amostra d está na ordem do período do *grating* Λ , quanto quando não está.

Por fim, desenvolveram-se as equações para o caso específico de *gratings* térmicos, e duas diferentes montagens experimentais foram analisadas.

Os resultados indicam que, a partir do registro temporal do espalhamento, é possível determinar a difusividade térmica de forma precisa e sem contato direto com a amostra, tornando a espectroscopia de *transient grating* térmico uma excelente alternativa para a análise de transporte térmico de sólidos e líquidos. Ademais, com alterações na montagem experimental sugeridas por Maznev et al. [13], como a introdução de uma máscara de fase, é possível superar dificuldades associadas à técnica, como o alinhamento óptico delicado e a intensidade reduzida do sinal.

Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para que o leitor desenvolva uma base teórica sólida para a análise de fenômenos térmicos e ópticos associados ao *transient grating*. Espera-se que este trabalho seja útil para aqueles que desejam aplicar essa técnica em estudos de propriedades térmicas e ópticas de materiais, contribuindo para o avanço do conhecimento na área. Além disso, objetiva-se tornar a realização de experimentos mais acessível a um público mais amplo, especialmente para quem enfrenta dificuldades com publicações predominantes em inglês.

Apêndice A

IRRADIÂNCIA

Para calcular os termos de irradiância I_A , I_B e I_{AB} , dados pelas Equações (1.29), (1.30) e (1.31) respectivamente, as equações de vetor campo elétrico \vec{E}_A e \vec{E}_B são expressas em sua forma real, conforme mostrado pelas Equações (1.8) e (1.9).

A irradiância I_{AB} , termo de (1.28) conhecido como termo de interferência, é obtida ao expandir $\vec{E}_A \cdot \vec{E}_B$, tomando a forma,

$$I_{AB} = 2nc\epsilon_0 \langle \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B \cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_A) \times \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_B) \rangle, \quad (\text{A.1})$$

usando a relação trigonométrica $\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b$ tem-se,

$$I_A = 2nc\epsilon_0 \langle \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B [\cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \cos(\omega t) + \sin(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \sin(\omega t)] \times [\cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \cos(\omega t) + \sin(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \sin(\omega t)] \rangle, \quad (\text{A.2})$$

realizando então as multiplicações a expressão se torna,

$$I_{AB} = 2nc\epsilon_0 \langle \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B [\cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \cos^2(\omega t) + \sin(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \sin(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \cos(\omega t) \sin^2(\omega t) + \cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \sin(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \sin(\omega t) \cos(\omega t) + \sin(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \sin(\omega t) \cos(\omega t)] \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Como a média temporal de uma função $f(t) = f_1(t) + f_2(t) + \dots + f_n(t)$ é dada por,

$$\langle f(t) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} (f_1(t') + f_2(t') + \dots + f_n(t')) dt', \quad (\text{A.4})$$

a integral, pela propriedade de linearidade, pode ser distribuída como,

$$\langle f(t) \rangle_T = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f_1(t') dt' + \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f_2(t') dt' + \dots + \frac{1}{T} \int_t^{t+T} f_n(t') dt', \quad (\text{A.5})$$

apontando o fato de que $\langle f(t) \rangle_T$ pode ser calculada como a soma das médias temporais dos n termos que a compõe,

$$\langle f(t) \rangle_T = \langle f_1(t) \rangle_T + \langle f_2(t) \rangle_T + \dots + \langle f_n(t) \rangle_T. \quad (\text{A.6})$$

Sendo assim a solução da Equação (A.3) se torna simples, levando-se em conta que $\langle \cos^2(\omega t) \rangle_T = 1/2$, $\langle \sin^2(\omega t) \rangle_T = 1/2$ e $\langle \sin(\omega t) \cos(\omega t) \rangle_T = 0$ [5]. Tem-se então,

$$I_{AB} = \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B n c \epsilon_0 \left(\cos(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \cos(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) + \sin(\vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A) \sin(\vec{k}_B \cdot \vec{r} + \phi_B) \right), \quad (\text{A.7})$$

que pode ser simplificada a partir da relação trigonométrica $\cos(a \pm b) = \cos a \cos b \mp \sin a \sin b$ já citada,

$$I_{AB} = \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B n c \epsilon_0 \cos(\delta), \quad (\text{A.8})$$

onde δ definido por,

$$\delta = \vec{k}_A \cdot \vec{r} + \phi_A - \vec{k}_B \cdot \vec{r} - \phi_B, \quad (\text{A.9})$$

é chamado diferença de fase, surgindo das diferenças de comprimento de percurso e ângulo de fase dos feixes.

Com os produtos entre o vetor posição \vec{r} e os vetores de onda \vec{k} , de orientações especificadas pela Figura 1.2, resultando nas Equações (1.12) e (1.13), a diferença de fase, e por consequência a irradiância I_{AB} toma a forma,

$$I_{AB} = \vec{A}_A \cdot \vec{A}_B n c \epsilon_0 \cos(2k_x x + \phi_A - \phi_B). \quad (\text{A.10})$$

Para os outros dois termos da Equação (1.28) as irradiâncias são dadas pelas Equações (1.29) e (1.30), onde ambos possuem o quadrado de seu respectivo vetor campo elétrico na média temporal, realizando as multiplicações do quadrado e substituindo nas equações teremos,

$$I_A = n c \epsilon_0 \langle \vec{A}_A^2 \cos^2(\vec{k}_A \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_A) \rangle_T, \quad (\text{A.11})$$

$$I_B = n c \epsilon_0 \langle \vec{A}_B^2 \cos^2(\vec{k}_B \cdot \vec{r} - \omega t + \phi_B) \rangle_T, \quad (\text{A.12})$$

que se tornam de trivial solução considerando que $\langle \cos^2(\omega t) \rangle_T = 1/2$, como mencionado anteriormente, resultando em,

$$I_A = n c \epsilon_0 \frac{|A_A|^2}{2}, \quad (\text{A.13})$$

$$I_B = n c \epsilon_0 \frac{|A_B|^2}{2}. \quad (\text{A.14})$$

Apêndice B

EQUAÇÃO DA DIFUSÃO PARA A TEMPERATURA MODULADA

Para simplificarmos a Equação (3.7) repetida aqui,

$$\frac{\partial(\Delta T \cos(qx))}{\partial t} - D_t \nabla^2(\Delta T \cos(qx)) = \frac{2\alpha \Delta I \cos(qx)}{\rho c},$$

começaremos desenvolvendo a parte $\nabla^2(\Delta T \cos(qx))$ do segundo termo do lado esquerdo da equação. Usando a identidade do operador Laplaciano para o produto de funções ¹ teremos,

$$\nabla^2(\Delta T \cos(qx)) = (\nabla^2 \Delta T) \cos(qx) + 2\nabla \Delta T \cdot \nabla \cos(qx) + \Delta T (\nabla^2 \cos(qx)), \quad (\text{B.1})$$

onde o gradiente $\nabla \cos(qx)$ pode ser calculado,

$$\frac{\partial \cos(qx)}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial \cos(qx)}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial \cos(qx)}{\partial z} \hat{k} = -q \sin(qx) \hat{i}, \quad (\text{B.2})$$

e realizando a multiplicação escalar deste resultado com $2\nabla \Delta T$, o segundo termo da Equação (B.1) resultará em,

$$2 \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial \Delta T}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \hat{k} \right) \cdot (-q \sin(qx) \hat{i}) = -2q \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \sin(qx). \quad (\text{B.3})$$

Assumindo que ΔT varia lentamente em x , podemos ignorar a contribuição deste e de $\nabla^2 \Delta T$ na Equação (B.1) por completo, e sendo assim esta se resumirá a,

$$\nabla^2(\Delta T \cos(qx)) = \Delta T (\nabla^2 \cos(qx)), \quad (\text{B.4})$$

na qual podemos realizar a operação do operador Laplaciano em $\nabla^2 \cos(qx)$, nos resultando,

$$\frac{\partial^2 \cos(qx)}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 \cos(qx)}{\partial^2 y} + \frac{\partial^2 \cos(qx)}{\partial^2 z} = -q^2 \cos(qx), \quad (\text{B.5})$$

e por sua vez deixando a Expressão para (B.4) na forma,

$$\nabla^2(\Delta T \cos(qx)) = -\Delta T q^2 \cos(qx). \quad (\text{B.6})$$

¹ $\nabla^2(fg) = (\nabla^2 f)g + 2\nabla f \cdot \nabla g + f(\nabla^2 g)$, onde f e g representam funções.

Substituindo este resultado na Equação (3.7) e considerando que a derivada parcial em relação ao tempo de $\cos(qx)$ é nula, teremos,

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} \cos(qx) + D_t q^2 \Delta T \cos(qx) = \frac{2\alpha \Delta I \cos(qx)}{\rho c}. \quad (\text{B.7})$$

Por fim, dividindo todos os termos da equação acima por $\cos(qx)$ chegaremos a,

$$\frac{\partial \Delta T}{\partial t} + D_t q^2 \Delta T = \frac{2\alpha \Delta I}{\rho c}, \quad (\text{B.8})$$

uma equação equivalente a Equação (3.7), porém de mais fácil resolução devido à sua natureza de primeira ordem. Válida nos casos em que a variação da temperatura ΔT em função da coordenada x não é significativa.

Apêndice C

LEI DE BRAGG

Em 1913, para explicar o recém-descoberto fenômeno da difração de raios X em substâncias cristalinas, W.L. Bragg teorizou que um cristal é formado por planos paralelos de íons, separados por uma distância d .

De forma que a diferença de caminho óptico entre dois raios incidentes a um ângulo θ da superfície e refletidos por diferentes planos adjacentes seja $2d \sin \theta$, como ilustrado na Figura C.1.

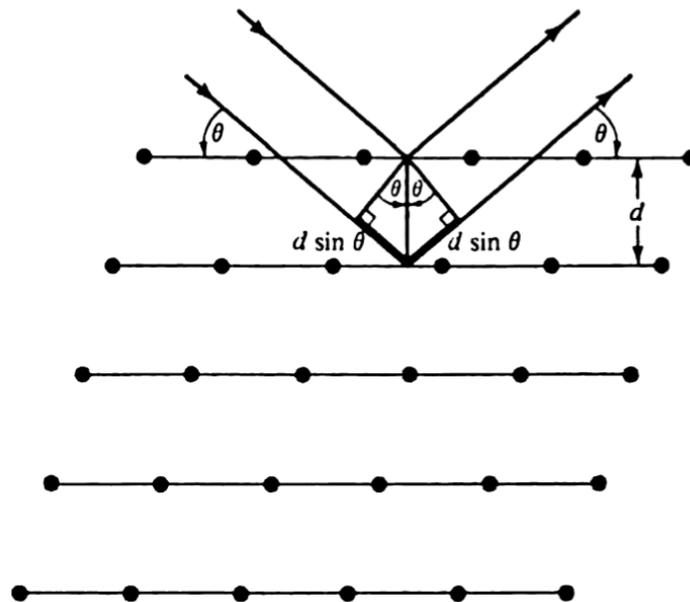


Figura C.1: Uma reflexão de Bragg de uma família em particular de planos de rede, separados por uma distância d . Raios incidentes e refletidos são mostrados para os planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d \sin \theta$. Fonte: [16].

Assim, uma interferência construtiva entre os feixes refletivos só seria possível caso a diferença de caminho óptico fosse igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ , com n representando a ordem da reflexão correspondente [16]. Resultando na condição de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \tag{C.1}$$

Referências Bibliográficas

- [1] A. H. Rawicz, “Theodore harold maiman and the invention of laser,” in *Photonics, Devices, and Systems IV*, vol. 7138, pp. 39–46, SPIE, 2008.
- [2] S. C. Tjong and Y.-W. Mai, *Physical properties and applications of polymer nano-composites*. Elsevier, 2010.
- [3] P. Debye and F. Sears, “On the scattering of light by supersonic waves,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 18, no. 6, pp. 409–414, 1932.
- [4] H. J. Eichler, P. Günter, and D. W. Pohl, *Laser-induced dynamic gratings*, vol. 50. Springer, 2013.
- [5] E. Hecht, *Optics*. Pearson Education Limited, 2017.
- [6] D. J. Griffiths, *Introduction to electrodynamics*. Prentice Hall, 1999.
- [7] F. Hofmann, M. P. Short, and C. A. Dennett, “Transient grating spectroscopy: An ultrarapid, nondestructive materials evaluation technique,” *Mrs Bulletin*, vol. 44, no. 5, pp. 392–402, 2019.
- [8] E. Lippert and J. D. Macomber, *Dynamics during spectroscopic transitions: basic concepts*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [9] A. E. Siegman, “Bragg diffraction of a gaussian beam by a crossed-gaussian volume grating,” *JOSA*, vol. 67, no. 4, pp. 545–550, 1977.
- [10] F.-W. Deeg, “Transient grating spectroscopy,” in *Dynamics During Spectroscopic Transitions: Basic Concepts*, pp. 456–505, Springer, 1995.
- [11] R. Casalegno, “Laser-induced transient gratings: The method and its applications,” *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 48, no. C7, pp. C7–405, 1987.
- [12] S. E. Bialkowski, N. G. Astrath, and M. A. Proskurnin, *Photothermal spectroscopy methods*. John Wiley & Sons, 2019.
- [13] A. Maznev, K. Nelson, and J. Rogers, “Optical heterodyne detection of laser-induced gratings,” *Optics letters*, vol. 23, no. 16, pp. 1319–1321, 1998.
- [14] H. Kogelnik, “Coupled wave theory for thick hologram gratings,” *Bell System Technical Journal*, vol. 48, no. 9, pp. 2909–2947, 1969.
- [15] H. Eichler, G. Salje, and H. Stahl, “Thermal diffusion measurements using spatially periodic temperature distributions induced by laser light,” *Journal of Applied Physics*, vol. 44, no. 12, pp. 5383–5388, 1973.

[16] N. D. Ashcroft, Neil. W e Mermin, *Física do Estado Sólido*. Cengage Learning, 2011.