



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro

Rogério Fernandes de Souza

Maceió-Al, Brasil
Junho de 2008



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada

Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro

Rogério Fernandes de Souza

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. DSc. Jandir Miguel Hickmann

Maceió-Al, Brasil
Junho de 2008

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

S729c Souza, Rogério Fernandes de.
Caracterização das propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro / Rogério Fernandes de Souza. – Maceió, 2008.
105 f. : il., grafs., tabs.

Orientador: Jandir Miguel Hickmann.
Tese (doutorado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2008.

Inclui bibliografia e anexos.

1. Óptica não linear. 2. Propriedades ópticas não lineares. 3. Refração não linear. 4. Coeficiente termo-óptico. 5. Fotônica – Materiais não lineares. I. Título.

CDU: 535



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX : 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

*“Caracterização das Propriedades Ópticas não Lineares
de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e
Colóides de Nanopartículas de Ouro”*

por

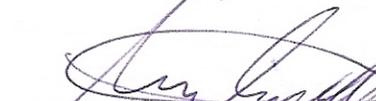
Rogério Fernandes de Souza

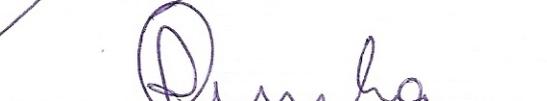
A Banca Examinadora composta pelos professores Jandir Miguel Hickmann (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Mario Roberto Meneghetti, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Frederico Guilherme de Carvalho Cunha, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe e Noelio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, consideram o candidato aprovado com grau “ **A** ”.

Maceió, 13 de junho de 2008


Prof. Jandir Miguel Hickmann


Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca


Prof. Mario Roberto Meneghetti


Prof. Frederico Guilherme de Carvalho Cunha


Prof. Noelio Oliveira Dantas

Aos meus queridos filhos **Renato** e **Nathálya** pelo amor incondicional. E a minha esposa **Valdirene** pela dedicação, compreensão e paciência durante estes longos anos.

Agradecimentos

Agradeço à Deus pela minha vida.

Aos meus pais João e Maria pelo amor, criação e educação dedicadas a mim e aos meus irmãos sem nunca medir esforços.

A linda família que constitui Renato, Nathálya e Valdirene.

Aos meus irmãos, irmãs e sobrinhos pelo apoio durante os momentos difíceis de minha vida.

Aos professores do grupo de Óptica e Materiais – OPTMA, Eduardo e Dilson. E a todos os colegas do grupo. Ao professor Márcio Alencar pela cooperação na orientação deste trabalho sem a qual não teria logrado êxito. Ao professor Jandir Miguel Hickmann pela oportunidade oferecida e pelo respeito, paciência e confiança depositados em mim.

Ao professor Mario Roberto Meneghetti do laboratório de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas que nos forneceu as amostras dos colóides de nanopartículas de ouro. E aos seus alunos Eid, Ariana e Monique pela preparação das amostras para caracterização.

Ao professor Jairton Dupont do grupo de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas amostras dos líquidos iônicos. E a professora Luciana R. P. Kassab do laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo pelas amostras dos vidros teluretos.

Aos professores e colegas do Instituto de Física os meus sinceros agradecimentos.

Agradeço ao Wagner e César pela amizade, pelo apoio e pelas conversas sobre nossas vidas sempre tranquilizadoras e engrandecedoras.

Gostaria de agradecer à direção do CEFET-AL e aos professores da Coordenadoria de Eletrônica pela minha liberação para realizar este projeto de doutorado.

Agradeço à FAPEAL pelo suporte financeiro aos meus estudos de doutorado.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho fosse concluído com êxito.

Índice

Lista de Figuras	i
Lista de Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	vii
Capítulo 1 Introdução Geral	9
Capítulo 2 Óptica Não Linear e Técnicas de Medidas de Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem	11
2.1 Introdução	11
2.2 Introdução à Óptica Não Linear	12
2.3 Efeitos Ópticos Não Lineares de Terceira Ordem	16
2.4 Refração Não Linear e Absorção Não Linear	17
2.4.1 Refração Não Linear	18
2.4.1.1 Polarização Eletrônica	19
2.4.1.2 Efeito Térmico	20
2.4.2 Efeitos de Auto-focalização e Auto-desfocalização	22
2.4.3 Absorção Não Linear	24
2.5 Medidas de Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem: Técnicas de Varredura Z e Varredura de Intensidade	27
2.5.1 Técnica de Varredura Z (Medidas de Não Linearidades de Origem Eletrônica).....	28
2.5.2 Técnica de Varredura Z (Medidas de Não Linearidades de Origem Térmica)	34
2.5.3 Técnica de Varredura de Intensidade	39
2.6 Conclusões	42
Referências Bibliográficas	43

Capítulo 3 Não Linearidades Ópticas de Terceira Ordem de Vidros Teluretos	45
3.1 Introdução	45
3.2 Síntese e Propriedades Ópticas Lineares	46
3.3 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem	50
3.4 Conclusões	58
Referências Bibliográficas	59
Capítulo 4 Propriedades Ópticas Não Lineares de Materiais Orgânicos	61
4.1 Introdução	61
4.2 Arranjo Experimental	62
4.3 Óleo de Mamona	63
4.3.1 Resultados e Discussões	65
4.4 Líquidos Iônicos	70
4.4.1 Líquidos Iônicos Estudados	70
4.4.2 Resultados e Discussões	72
4.5 Conclusões	76
Referências Bibliográficas	78
Capítulo 5 Propriedades Ópticas Não Lineares de Colóides de Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona	80
5.1 Introdução	80
5.2 O Modelo de Maxwell-Garnett para Materiais Compostos	81
5.3 Síntese e Características Ópticas dos Colóides de Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona	83
5.4 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem (Origem Eletrônica)	85
5.5 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem (Origem Térmica)	92
5.6 Conclusões	95
Referências Bibliográficas	96
Capítulo 6 Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalhos Futuros	98
Anexos	102

Lista de Figuras

- Figura 2.1:** Distorção da frente de onda de um feixe de *laser* Gaussiano devido ao efeito de auto-focalização.....23
- Figura 2.2:** Representação gráfica do efeito de auto-ação interna (auto-focalização) de um feixe Gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. O aumento do caminho óptico no centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.....24
- Figura 2.3:** Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas cheias representam os níveis de energia reais (estados reais) e linha tracejada representa o nível energia virtual (estado virtual).....25
- Figura 2.4:** (a) Arranjo experimental básico para medida de n_2 usando a técnica de varredura Z e (b) curva de transmitância típica para uma amostra com n_2 positivo.....29
- Figura 2.5:** (a) Arranjo experimental básico para medida do coeficiente de absorção não linear usando a técnica de varredura Z, e (b) curva de transmitância característica para uma amostra com α_2 positivo.....32
- Figura 2.6:** (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} , e (b) distância pico-vale normalizada Δx_{pv} como uma função do tempo normalizado $\tau = t/t_{c0}$ para $q = 1, 2$ e 3 [18].....37
- Figura 2.7:** (a) Arranjo básico da técnica de varredura de intensidade para medida do índice de refração não linear n_2 , e (b) curva de transmitância típica para uma amostra com n_2 positivo.....40
- Figura 3.1:** Espectros de (a) absorção no ultravioleta-visível e (b) de transmissão no infravermelho médio para os vidros teluretos estudados.....49
- Figura 3.2:** Arranjo experimental para medidas de não linearidades ópticas usando a técnica de varredura de intensidade.....51
- Figura 3.3:** Curvas de medidas de refração não linear do CS_2 usando (a) a técnica de varredura Z e (b) a técnica de varredura de intensidade, obtidas durante o procedimento de calibração do sistema de medida.....53
- Figura 3.4:** Curvas de medidas de refração não linear para os cinco vidros teluretos estudados usando a técnica de varredura de intensidade. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico usando a equação (2.39).....54
- Figura 3.5:** Curvas de medidas de absorção não linear para os cinco vidros teluretos estudados usando a técnica de varredura de intensidade. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico usando a equação (2.40).....55

- Figura 3.6:** Curvas de transmitâncias refrativas normalizadas para a amostra B3, nas taxas de repetição de 300 Hz e de 1 kHz.....56
- Figura 4.1:** Arranjo experimental da técnica de varredura Z para medidas de não linearidades ópticas.....62
- Figura 4.2:** Estrutura molecular típica do triglicerídeo predominante no óleo de mamona....64
- Figura 4.3:** Espectro de absorção linear do óleo de mamona. As setas indicam os comprimentos de onda dos *lasers* utilizados nos experimentos.....65
- Figura 4.4:** Curvas de varredura Z para o óleo de mamona com excitação sintonizada em 810 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{med} = 177$ mW. (a) configuração fenda fechada, (b) configuração fenda aberta. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.37) com $\tau = 17,6$ 66
- Figura 4.5:** Curvas de varredura Z para o óleo de mamona para o óleo de mamona para excitação em 514 nm no regime CW, $P_{med} = 10$ mW. (a) configuração fenda fechada, (b) configuração fenda aberta. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.37) com $\tau = 1,1$ 67
- Figura 4.6:** Curva de varredura Z, na configuração fenda fechada, para o óleo de mamona com excitação pulsada em 810 nm, pulsos de 200 fs e baixa taxa de repetição de pulsos (1 kHz).....68
- Figura 4.7:** Estrutura química dos líquidos iônicos estudados.....71
- Figura 4.8:** Espectros de absorção linear dos líquidos iônicos (a) BMI-BF₄ e (b) BMI-PF₆. As setas indicam os comprimentos de onda dos *lasers* utilizados nos experimentos.....72
- Figura 4.9:** Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄, $P_{med} = 26,2$ mW (b) BMI.PF₆, $P_{med} = 8,91$ mW com excitação CW sintonizada em 514 nm. As linhas sólidas são os respectivos ajustes teóricos obtidos usando a equação (2.37) com $\tau = 0,3$ 73
- Figura 4.10:** Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄, $P_{med} = 74,6$ mW (b) BMI.PF₆, $P_{med} = 94,8$ mW com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 76 MHz. As linhas sólidas são os respectivos ajustes teóricos obtidos usando a equação (2.37) com $\tau = 5,5$ 73
- Figura 4.11:** Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄ e (b) BMI.PF₆, com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 1 kHz.....75
- Figura 4.12:** Curvas de varredura Z, na configuração fenda aberta, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄ e (b) BMI.PF₆, com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 1 kHz.....75

- Figura 5.1:** Geometria de Maxwell-Garnett para um material composto [2].....82
- Figura 5.2:** (a) Imagem de MET das nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona. É possível observarmos uma distribuição uniforme de nanopartículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 20 nm. (b) Espectros de absorção dos colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona para diferentes fatores de preenchimento f , onde está incluído o espectro de absorção do óleo de mamona.....85
- Figura 5.3:** Arranjo experimental para medidas de não linearidades ópticas dos colóides usando a técnica de varredura Z85
- Figura 5.4:** Curvas típicas de varredura Z , na configuração fenda fechada, obtidas em 800 nm para colóides com diferentes fatores de preenchimento f . A intensidade de pico do pulso do *laser* foi de aproximadamente $6,7 \cdot 10^9$ W/cm². As linhas sólidas são os ajustes teóricos usando a equação (2.33).....87
- Figura 5.5:** Curvas típicas de varredura Z , na configuração fenda aberta, obtidas em 800 nm para colóides com diferentes fatores de preenchimento f . A intensidade de pico do pulso do *laser* foi de aproximadamente $6,7 \cdot 10^9$ W/cm²88
- Figura 5.6:** Curva $\Delta T_{pv}/I_0$ versus I_0 para medidas de varredura Z na configuração fenda fechada, para a amostra de colóide com $f = 23,1 \cdot 10^{-5}$ 89
- Figura 5.7:** Dependência do índice de refração não linear dos colóides com o fator de preenchimento f . A linha sólida é o ajuste teórico usando a equação (5.6).....89
- Figura 5.8:** Curvas de varredura Z , na configuração fenda fechada, para amostras coloidais com diferentes fatores de preenchimento f . Com o *laser* sintonizado em 800 nm e operando na taxa de repetição de 76 MHz. As linhas sólidas são os ajustes teóricos usando a equação (2.37) com $\tau = 1,63$ 92

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Composição dos vidros teluretos, índice de refração linear, coeficiente de absorção linear e comprimento de onda de corte no visível e infravermelho.....	47
Tabela 3.2: Propriedades ópticas não lineares e figura de mérito W dos vidros teluretos.....	57
Tabela 4.1: Propriedades ópticas e termo-ópticas do óleo de mamona.....	69
Tabela 4.2: Propriedades físicas dos líquidos iônicos BMI.BF ₄ e BMI.PF ₆	71
Tabela 4.3: Propriedades ópticas e termo-ópticas dos líquidos iônicos BMI.BF ₄ e BMI.PF ₆ .	74
Tabela 5.1: Propriedades termo-ópticas do óleo de mamona e dos colóides.....	94

Resumo

Nesta tese, investigamos as propriedades ópticas não lineares de quatro sistemas físicos distintos: vidros teluretos, óleo de mamona, líquidos iônicos e colóides de nanopartículas de ouro. Utilizando as técnicas de varredura Z (*Z-scan*) e varredura de intensidade (*I-scan*) foi possível determinar os valores das contribuições de origem eletrônica (n_2^e) e térmica (n_2^t) do índice de refração não linear dos sistemas estudados, bem como avaliar os seus respectivos coeficientes termo-ópticos (dn/dT). Usamos a técnica de varredura de intensidade para caracterizar cinco amostras de vidros teluretos com diferentes composições. Neste experimento utilizamos um *laser* de Titânio de Safira operando no regime *modelocked*, sintonizado em 810 nm, emitindo pulsos de 200 fs de duração, com a taxa de repetição ajustada em 1 kHz através de um seletor de pulsos. Os vidros apresentaram uma não linearidade auto-focalizadora ultra-rápida. A figura de mérito $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ foi avaliada, e a condição $W > 0,27$ foi obtida para quatro das cinco amostras estudadas, demonstrando a potencialidade destes vidros para aplicações em chaveamento totalmente óptico ultra-rápido, por exemplo. O óleo de mamona é um composto orgânico natural com uma ampla gama de aplicações na indústria. No campo da nanotecnologia, este óleo tem sido explorado como um agente dispersante e estabilizante muito eficiente para sistemas coloidais de nanopartículas metálicas de ouro. Entretanto, existe uma carência de dados na literatura acerca das propriedades ópticas não lineares deste material. Neste trabalho, utilizamos a técnica de varredura Z para medir a resposta óptica não linear do óleo de mamona para excitações em 514 nm e 810 nm. Na região visível, as medidas foram realizadas no regime CW, utilizando um *laser* argônio. No infravermelho, um *laser* de Titânio de Safira, operando no regime *modelocked*, produzindo pulsos de 200 fs, com baixa (1 kHz) e alta (76 MHz) taxa de repetição foi utilizado. O óleo de mamona apresentou uma refração não linear auto-desfocalizadora, em ambos os comprimentos de onda. A influência das contribuições eletrônica e térmica para a não linearidade medida foi avaliada e os resultados obtidos indicam que os efeitos térmicos são os principais responsáveis pela refração não linear observada. O coeficiente termo-óptico (dn/dT) deste composto também foi medido para os dois comprimentos de onda. Observamos que o dn/dT do óleo de mamona é aproximadamente uma ordem de magnitude maior para a excitação sintonizada em 514 nm

que em 810 nm. As propriedades ópticas não lineares de dois tipos de líquidos iônicos, BMI.BF₄ e BMI.PF₆, também foram investigadas. Estes materiais são sais orgânicos que se caracterizam por apresentar uma baixa temperatura de fusão e pressão de vapor desprezível. Apesar de possuir propriedades físico-químicas interessantes, e serem usados em diversas aplicações, suas propriedades ópticas não lineares foram pouco investigadas. Neste trabalho, usamos a técnica de varredura Z para excitação em 514 nm e 810 nm. Ambos os líquidos iônicos apresentaram uma grande não linearidade auto-desfocalizadora, de origem térmica. Observamos que a mudança do ânion BF₄⁻ pelo ânion PF₆⁻ modifica as propriedades ópticas destes compostos. Os líquidos iônicos também apresentaram uma dispersão nos seus coeficientes termo-ópticos no intervalo espectral estudado. Apesar de ser um problema para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos ultra-rápidos, não linearidades termo-ópticas podem apresentar um caráter de não localidade como uma consequência do processo de condução de calor. Efeitos não lineares em meios não locais vêm sendo abordados em diversos ramos da física, em particular em fenômenos de propagação não linear de pulsos de luz, e na geração e interação de sólitons espaciais. Os resultados obtidos sugerem que tanto o óleo de mamona, quanto os líquidos iônicos são candidatos promissores para investigação de efeitos não lineares não locais. Na caracterização dos sistemas coloidais de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona avaliamos o índice de refração não linear, coeficiente de absorção não linear, bem como o coeficiente termo-óptico em função do fator de preenchimento f . Fazendo uso da técnica de varredura Z, para o *laser* de excitação sintonizado em 800 nm, observamos que os colóides apresentaram uma resposta refrativa não linear auto-desfocalizadora ultra-rápida. Utilizando o modelo de Maxwell-Garnett generalizado para materiais compostos foi possível explicar o comportamento do índice de refração não linear do colóide em função do fator de preenchimento, bem como estimar o valor da parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem das nanopartículas de ouro. Observamos também que a presença de nanopartículas de ouro dispersas no óleo de mamona aumentou o valor absoluto do coeficiente de absorção linear, do índice refração não linear de origem térmica e do coeficiente termo-óptico. Nossos resultados indicam que a presença de nanopartículas de ouro altera significativamente as respostas não lineares locais e não locais de um sistema coloidal. Desta forma, a quantidade de nanopartículas é um fator extremamente importante para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados visando aplicações ópticas tanto ultra-rápidas, quanto não locais.

Abstract

In this thesis, we investigate the nonlinear optical properties of four different physical systems: tellurite glasses, castor oil, ionic liquids and colloids of gold nanoparticles. Using Z-scan and I-scan techniques, it was possible to determine the values of the electronic (n_2^e) and thermal (n_2^t) contributions of nonlinear refractive index of these systems as well as evaluating their respective thermo-optical coefficients (dn/dT). We use the I-scan technique to characterize five tellurite glass samples with different compositions. In this experiment we employ a Ti:sapphire laser operating in the modelocked regime, tuned at 810 nm, delivering 200 fs pulses, with a 1 kHz repetition rate that was controlled by a pulse selector. These glasses presented an ultra-fast self-focusing nonlinearity. The figure of merit $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ was evaluated, and the condition $W > 0.27$ was obtained for four of the five studied samples, displaying the potentiality of these glasses for ultra-fast all-optical switching applications, for example. Castor oil is a natural organic compound with a wide range of applications in industry. In the nanotechnology field, this oil has been exploited as very efficient dispersant and stabilizer agent for metallic gold nanoparticles in colloidal systems. However, a lack of data in literature concerning nonlinear optical properties of this material exists. In this work, we use the Z-scan technique to measure the nonlinear optical response of castor oil for laser excitation at 514 and 810 nm. In the visible region, the measurements had been carried out in the CW regime, using an Argon laser. In the infrared region, a Ti:sapphire laser, operating in the modelocked regime, producing pulses of 200 fs, with low (1 kHz) and high (76 MHz) repetition rate was employed instead. The castor oil presented a self-defocusing nonlinear refraction for both the laser wavelengths. The influence of the electronic and thermal contributions for nonlinearity was evaluated and the results indicate that the thermal effects are the main responsible for the observed nonlinear refraction. The thermo-optical coefficient (dn/dT) of this compound was also measured for both wavelengths. We observe that castor oil thermo-optical coefficient is approximately an order of magnitude larger for the excitation tuned at 514 nm than at 810 nm. The nonlinear optical properties of two kinds of ionic liquids, BMI.BF₄ and BMI.PF₆, had been investigated. These materials are organic salts that present a low melting temperature and negligible vapor pressure. Although they have interesting physical-chemistry properties, and have been used in several applications, their nonlinear optical properties had been little investigated. In this work, we use the Z-scan technique at

514 nm and 810 nm. Both ionic liquids displayed high self-defocusing nonlinearity, of thermal origin. We observed that the change of BF_4^- anion by PF_6^- anion modify the optical properties of these compounds. The ionic liquids had also presented a dispersion behavior in their thermo-optical coefficients in the spectral range studied. Although thermo-optical nonlinearities are a problem for the development of ultra-fast photonic devices, they can present a nonlocal character as a consequence of the process of heat conduction. Nonlinear effects in nonlocal media have been investigated in diverse branches of the physics, in particular in phenomena such as light pulses nonlinear propagation, as well as in generation and interaction of spatial solitons. Thus, these results suggest that castor oil and ionic liquids are promising candidates for investigation of nonlinear effects in nonlocal media. In the characterization of the colloidal systems of gold nanoparticles dispersed in castor oil, we evaluate the nonlinear refractive index, nonlinear absorption coefficient, as well as the thermo-optical coefficient in function of the filling factor f . Using Z-scan technique, for the laser excitation tuned at 800 nm, we observe that the colloids presented an ultra-fast self-defocusing refractive nonlinear response. Using the generalized Maxwell-Garnett model for composite materials it was possible to explain the behavior of the nonlinear refractive index of the colloid as a function of the filling factor, as well as estimate the value of the real part of the gold nanoparticles third-order nonlinear susceptibility. We also observe that the presence of gold nanoparticles dispersed in castor oil increased the absolute value of the linear absorption coefficient, the nonlinear refraction index of thermal origin and the thermo-optical coefficient. Our results indicate that the presence of gold nanoparticles modifies significantly local and nonlocal nonlinearities of a colloidal system. Moreover, the amount of nanoparticles is an extremely important factor for the development of new nanostructured materials aiming ultra-fast optical and nonlocal applications.

Capítulo 1

Introdução Geral

A interação da luz com a matéria tem sido objeto de intenso estudo por parte da comunidade científica durante muitas décadas. Através da análise desta interação é possível desvendar a estrutura atômica de meios materiais, bem como determinar suas propriedades ópticas. Com a invenção do *laser*, em 1960, novos fenômenos ópticos tais como: geração de harmônicos, geração de soma e subtração de frequências, misturas de ondas, amplificação óptica paramétrica, refração e absorção não lineares, entre outros foram descobertos. Estes fenômenos são objetos de estudo da óptica não linear e são usados no desenvolvimento de técnicas de caracterização de materiais não lineares, com foco na pesquisa e aplicação destes materiais em muitos ramos da ciência e da engenharia.

Materiais que apresentam não linearidades ópticas altas são utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como *lasers*, sensores, amplificadores, moduladores e chaves ópticas, voltados para aplicações na indústria, na medicina, nas telecomunicações e em diversas outras áreas. Em particular, materiais ópticos que apresentam propriedades não lineares de terceira ordem grandes e respostas rápidas são interessantes para o desenvolvimento de chaves ópticas ultra-rápidas, empregadas em sistemas ópticos de transmissão e processamento de dados, por exemplo.

Por outro lado, materiais com respostas não lineares grandes, porém lentas podem ser úteis para outras aplicações. Em particular, materiais com não linearidades termo-ópticas podem apresentar um caráter de não localidade como uma consequência do processo de condução de calor. Esta propriedade tem sido objeto de estudo na propagação de feixes, onde, por exemplo, a interação entre sólitons pode ser fortemente modificada nestes meios. Outras aplicações possíveis deste tipo de não linearidade estão no campo da espectroscopia fototérmica, onde as propriedades termo-ópticas de um material podem ser exploradas para medir coeficientes de absorção linear ou não linear muito pequenos, e no seu uso para o desenvolvimento de limitadores ópticos baseados na refração não linear de origem térmica, por exemplo.

Nos últimos anos tem havido um grande interesse na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais, a partir de diferentes abordagens, para aplicações em óptica não linear e

fotônica. Uma destas é aquela utilizada pela engenharia molecular, onde se busca projetar materiais que possuam, em nível molecular, as propriedades ópticas não-lineares desejáveis. Seguindo esta linha, novos sistemas vítreos com diferentes composições químicas são correntemente projetados para possuírem respostas ópticas não lineares grandes e rápidas objetivando explorar suas potencialidades para aplicações em fotônica. Outra estratégia consiste em explorar a arquitetura do material, onde se combina dois ou mais meios com propriedades ópticas lineares e não lineares diferentes para formar um material composto, cujas propriedades ópticas sejam engrandecidas em relação àquelas dos seus constituintes.

Com o advento da nanotecnologia, tem havido nos últimos anos um crescente interesse na pesquisa e no desenvolvimento de sistemas compostos nanoestruturados. Matrizes vítreas dopadas com nanocristais semicondutores ou nanopartículas metálicas, colóides de nanocristais semicondutores ou nanopartículas metálicas dispersas em meios líquidos têm sido sintetizados com o objetivo de explorar suas propriedades ópticas não lineares. Em particular, os colóides de nanopartículas de metal são materiais promissores objetivando aplicações de chaveamento óptico ultra-rápido e limitação óptica, por exemplo.

No presente trabalho, fizemos uso das técnicas de espectroscopia óptica não linear de varredura Z e varredura de intensidade para caracterizar as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de origem eletrônica e térmica de alguns materiais: (1) vidros ópticos à base do óxido de metal pesado TeO_2 (vidros teluretos), (2) óleo de mamona, (3) os líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ e (4) colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona.

No capítulo 2, fazemos uma breve introdução teórica sobre a óptica não linear, onde os fenômenos ópticos não lineares e as técnicas de medidas utilizadas na caracterização das propriedades ópticas não lineares dos materiais estudados são abordados. Vale à pena ressaltar que as equações que figuram nos capítulos desta tese estão escritas no sistema internacional de unidades (SI). Apresentamos, no capítulo 3, os resultados das medidas de caracterização das propriedades ópticas não lineares dos vidros teluretos, onde utilizamos a técnica de varredura de intensidade para este estudo. Os resultados das medidas das propriedades ópticas não lineares do óleo de mamona e dos líquidos iônicos serão discutidos no capítulo 4. Enquanto que no capítulo 5 apresentamos e discutimos os resultados da caracterização dos colóides de nanopartículas de ouro. As propriedades dos materiais estudados nestes dois capítulos foram caracterizadas usando a técnica de varredura Z. Por fim, no capítulo 6 apresentamos as conclusões gerais e as perspectivas de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Óptica Não Linear e Técnicas de Medidas de Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem

2.1 Introdução

A óptica não linear estuda os fenômenos ópticos que ocorrem como uma consequência da interação não linear da luz com a matéria. Geralmente, estes fenômenos, ditos não lineares, somente são observados quando usamos luz intensa e coerente, tal como aquela emitida por um *laser*. De fato, o marco inicial da óptica não linear foi a descoberta do fenômeno óptico não linear da geração de segundo harmônico por Franken e colaboradores em 1961 [1], um pouco depois da demonstração do funcionamento do primeiro *laser* feito por Maiman em 1960 [2]. Naquela ocasião eles observaram que um cristal de quartzo gerava uma luz com o dobro da frequência da luz incidente, ou seja, quando um feixe de luz de alta intensidade, proveniente de um *laser* de Rubi (694,2 nm) interagia com o cristal, havia emissão de luz ultravioleta (347,1 nm). Desde então, muitos outros fenômenos ópticos não lineares foram descobertos (observados em diferentes materiais, num amplo intervalo de comprimentos de onda do espectro óptico) e suas teorias desenvolvidas, chegando ao que é hoje a óptica não linear. O estudo dos fenômenos ópticos não lineares não tem somente aumentado o nosso conhecimento a respeito da interação entre a luz e a matéria, mas também criou uma mudança revolucionária na tecnologia óptica, com o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização de materiais e a implementação de dispositivos ópticos não lineares, que têm importantes aplicações em muitos ramos da ciência e da engenharia. Neste capítulo, faremos uma ligeira introdução sobre a óptica não linear, com uma breve descrição dos fenômenos ópticos não lineares relevantes para o entendimento desta tese. Abordaremos também as técnicas de medidas de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem utilizadas na caracterização dos materiais estudados.

2.2 Introdução à Óptica Não Linear

Quando uma radiação óptica incide sobre um meio material, o campo elétrico E associado induz uma polarização elétrica P . De um ponto de vista microscópico, um meio material pode ser descrito como um sistema formado por partículas carregadas, que são os núcleos iônicos (cargas positivas) e os elétrons (cargas negativas). A origem desta polarização está relacionada com o surgimento de momentos de dipolos elétricos devido à existência destas partículas carregadas. Desta forma, a força associada com o campo elétrico aplicado produz um deslocamento relativo entre estas partículas de tal modo que as cargas positivas tendem a moverem na direção do campo, enquanto as cargas negativas mover-se-ão na direção oposta. Deste deslocamento de cargas resulta o aparecimento de momentos de dipolos elétricos. Em geral, a polarização P é uma função de E que descreve completamente a resposta do meio ao campo aplicado, e na aproximação de dipolo elétrico, é definida como a média dos momentos de dipolos elétricos induzidos por unidade de volume.

Para entendermos o que significa não linearidade óptica, vamos considerar como a polarização P induzida num material depende da intensidade do campo elétrico E da radiação óptica incidente.

Quando a luz incidente no material é de baixa intensidade, a polarização induzida varia linearmente com o campo elétrico aplicado. Assim, podemos escrever essa dependência pela expressão:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t), \quad (2.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear do meio, que é responsável por efeitos ópticos lineares como refração e absorção [3], por exemplo.

Por outro lado, quando a luz incidente no meio for suficientemente intensa, como aquela emitida por um *laser*, a resposta do meio torna-se não linear com o campo elétrico aplicado. Em geral, esta resposta não linear pode ser expressa escrevendo a polarização como uma expansão em série de potências no campo elétrico da radiação óptica [4, 5] dada por

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E(t)^2 + \chi^{(3)} E(t)^3 + \dots], \quad (2.2)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente, e representam não linearidades de ordens superiores na resposta do meio material. Por simplicidade, consideramos aqui que $E(t)$, $P(t)$ são grandezas escalares. Portanto, da forma como as equações (2.1) e (2.2) estão escritas, descrevem somente as interações ópticas lineares e não lineares que ocorrem em um meio material sem perdas e sem dispersão, sendo $\chi^{(n)}$ ($n=1, 2, 3, \dots$) grandezas reais, escalares e constantes.

Entretanto, numa descrição mais geral, ou seja, considerando um meio com perdas e/ou dispersão, e levando em conta a natureza vetorial dos campos, as susceptibilidades do material são grandezas tensoriais e, portanto, dependem da natureza estrutural dos átomos constituintes do meio, e suas componentes são quantidades complexas dependentes das frequências dos campos elétricos incidentes. Neste caso, vamos representar o vetor campo elétrico \mathbf{E} de uma onda óptica como uma soma discreta de um número de componentes de frequências, da seguinte forma,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}_n(\mathbf{r}) \exp(-i\omega_n t) + c.c. \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{E}_n(\mathbf{r}) = A_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ é o vetor amplitude do campo elétrico, com A_n sendo a parte que varia lentamente no espaço e o somatório é sobre as componentes de frequências positivas. Como \mathbf{E}_n e A_n são componentes para uma dada frequência, podemos reescrever a equação (2.3) usando uma notação alternativa como,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_n) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_n t) + c.c.]. \quad (2.4)$$

Usando uma notação similar, podemos representar o vetor polarização da seguinte forma

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega_n) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_n t) + c.c.], \quad (2.5)$$

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 as contribuições linear e não linear da polarização do material, respectivamente. Como vemos nesta representação, a polarização é uma grandeza vetorial que depende explicitamente das frequências dos campos ópticos

envolvidos no processo analisado. Assim, podemos obter uma expressão mais geral para a polarização, no domínio da frequência, semelhante à série dada pela equação (2.2), dada por:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots], \quad (2.6)$$

onde $\chi^{(n)}$ com $n=1, 2, 3, \dots$ são tensores de n -ésima ordem que representam as susceptibilidades ópticas (linear e não lineares) do meio material no domínio das frequências e \mathbf{E} são os vetores campos elétricos da radiação óptica aplicada.

Como todo fenômeno eletromagnético, a propagação da luz num sistema material não linear também é governada pelas equações de Maxwell [6, 7]

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.8)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}_f \quad (2.10)$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{H} são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente, \mathbf{D} é o vetor deslocamento elétrico e \mathbf{B} é o vetor densidade de fluxo magnético. O vetor densidade de corrente livre \mathbf{J}_f e a densidade de carga livre ρ_f representam as fontes para o campo eletromagnético.

Os vetores \mathbf{D} e \mathbf{B} originam-se da resposta aos campos elétrico e magnético \mathbf{E} e \mathbf{H} propagando no meio e estão relacionados com eles através das seguintes relações constitutivas [6, 7]

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (2.12)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \mathbf{P} e \mathbf{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas.

Como um exemplo, vamos supor um meio sem densidades de carga e de corrente livres $\rho_f = 0$ e $\mathbf{J}_f = 0$, e não magnético $\mathbf{M} = 0$. Consideraremos também que a não linearidade do material será incluída através da relação constitutiva dada pela equação (2.11), separando a polarização nas suas contribuições linear e não linear, fazendo $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$. Deste modo, podemos reescrever o vetor deslocamento elétrico da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}, \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{D}^{(1)} = \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{E}$ é a parte linear do vetor deslocamento elétrico, com $\boldsymbol{\epsilon} = \epsilon_0(1 + \boldsymbol{\chi}^{(1)})$ sendo o tensor permissividade linear do meio.

Usando as equações de Maxwell podemos obter a equação de onda que descreve a propagação da luz num meio não linear. Seguindo o procedimento padrão para se obter a equação de onda, tomamos o rotacional da equação (2.9), mudamos a ordem das derivadas espacial e temporal no lado direito da igualdade na equação resultante, e usando as equações (2.12) e (2.10), com $\mathbf{M} = 0$ e $\mathbf{J}_f = 0$, respectivamente, obtemos a seguinte equação

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.14)$$

Substituindo o valor de \mathbf{D} usando a equação (2.13) e sabendo que $c = 1/\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}$ é a velocidade da luz no vácuo, podemos reescrever a equação (2.14) como segue

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (2.15)$$

Esta equação é a forma mais geral da equação de onda usada na óptica não linear. Sob certas condições ela pode ser simplificada. Por exemplo, usando a identidade vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}, \quad (2.16)$$

e considerando que o primeiro termo do lado direito dessa equação pode ser desprezado na maioria dos casos de interesse em óptica não linear, como, por exemplo, se \mathbf{E} é descrito como uma onda plana transversal, este termo se anula. Deste modo, podemos escrever a equação de onda (2.15) como segue,

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

Para vermos o porquê que esta forma da equação de onda é útil, vamos considerar o caso mais simples, de um meio não linear isotrópico, sem perda e sem dispersão. Para este caso a permissividade linear do meio é uma grandeza escalar, real e independente da frequência. Assim, a equação (2.17) assume a seguinte forma,

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (2.18)$$

Como vemos, esta equação tem a forma de uma equação de onda não homogênea, onde a polarização não linear atua como uma fonte de novas componentes de frequências do campo eletromagnético.

2.3 Efeitos Ópticos Não Lineares de Terceira Ordem

Nesta seção faremos uma breve descrição dos fenômenos ópticos não lineares que ocorrem como um resultado da interação da luz com a matéria decorrentes da contribuição não linear de terceira ordem na polarização. Daremos ênfase, em particular, aos efeitos da refração e absorção não lineares. Estes efeitos são aqueles nos quais as propriedades ópticas de refração e absorção do meio são dependentes da intensidade do feixe óptico incidente.

Devido à sua natureza tensorial, os termos de ordem par da susceptibilidade são nulos em qualquer meio que possua um arranjo centrossimétrico de seus átomos constituintes. Ou seja, em materiais que apresentam simetria de inversão, tais como: líquidos, gases e sólidos amorfos (tais como os vidros) os efeitos não lineares de ordem par são nulos e os efeitos de terceira ordem são os mais importantes. Portanto, o termo de terceira ordem da polarização

dada pela equação (2.2) é o termo não linear mais relevante e dá origem a vários fenômenos ópticos não lineares.

Assim, se o campo elétrico da luz incidente for composto por mais de uma componente de frequência, é possível mostrar que a polarização não linear conterá termos oscilantes em diferentes combinações destas frequências. Por exemplo, se o campo elétrico total for uma soma de três ondas harmônicas nas frequências ω_1, ω_2 e ω_3 , a polarização de terceira ordem conterá componentes oscilantes nas frequências $3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, \omega_1 + \omega_2 + \omega_3, \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$, etc. Estas componentes são as responsáveis pelos fenômenos ópticos não lineares de geração de terceiro harmônico, mistura de ondas, etc. Estes fenômenos requerem uma condição de casamento de fase entre as ondas incidentes para se obter máxima eficiência no processo de geração. Por outro lado, aparecem também termos oscilantes nas mesmas frequências das ondas harmônicas do campo incidente ω_1, ω_2 e ω_3 . Estes termos levam a uma contribuição não linear para o índice de refração do meio que é sentida pelas ondas incidentes. Como veremos adiante, este efeito denominado de refração não linear está relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. A refração não linear faz parte de uma classe de fenômenos ópticos não lineares cuja condição de casamento de fase é intrínseca ao processo de geração. Outro efeito não linear de terceira ordem relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é a absorção não linear.

2.4 Refração Não Linear e Absorção Não Linear

Exatamente como as partes real e imaginária da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ estão associadas com a refração e a absorção de um material, as partes real e imaginária de $\chi^{(3)}$ relacionam-se com a refração e absorção não lineares, respectivamente. Isto pode ser entendido analisando os termos da polarização de terceira ordem que oscilam nas mesmas frequências do campo óptico incidente.

Por simplicidade, consideraremos que o campo elétrico incidente oscila na frequência ω , e é dado por

$$E(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c. . \quad (2.19)$$

Usando a equação (2.2), onde consideraremos somente os termos linear e de terceira ordem, a componente da polarização total induzida na frequência ω , é dada por

$$P(\omega) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}(\omega)E + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)|E|^2 E]. \quad (2.20)$$

Substituindo a equação (2.20) na equação (2.11) determinamos que a constante dielétrica do meio é dada por

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)|E|^2. \quad (2.21)$$

Podemos derivar os coeficientes de refração e absorção não lineares a partir da equação (2.21), considerando que a constante dielétrica de um meio material também pode ser dada por [8]

$$\varepsilon_r(\omega) = \left(n + i \frac{\alpha c}{2\omega}\right)^2, \quad (2.22)$$

onde n é o índice de refração e α é o coeficiente de absorção do material. Para facilitar o nosso entendimento sobre os efeitos de refração e absorção não lineares, faremos as derivações dos respectivos coeficientes em diferentes seções.

2.4.1 Refração Não Linear

Um dos efeitos causados pelos campos elétricos associados com os intensos feixes dos *lasers* é a mudança momentânea do índice de refração do material representada por $n = n_0 + \Delta n$, onde n_0 é o índice de refração linear e Δn é a mudança do índice de refração induzida pelo feixe óptico. Esta mudança Δn no índice de refração do material é frequentemente referida como refração não linear. Diferentes mecanismos físicos podem contribuir para a refração não linear de um material. Por exemplo, a refração não linear pode originar da reorientação molecular, redistribuição de população, polarização eletrônica, efeito térmico (aquecimento do material induzido opticamente), etc. Nesta seção discutiremos

brevemente os dois últimos por tratarem-se dos mecanismos que deram origem as não linearidades observadas nos materiais caracterizados neste trabalho.

2.4.1.1 Polarização Eletrônica

A mudança do índice de refração devido ao mecanismo de polarização eletrônica (polarização elétrica devido aos elétrons fortemente ligados aos núcleos atômicos) ocorre quando a frequência da luz incidente está longe de uma ressonância do material, mas a amplitude do campo elétrico é grande o suficiente para produzir uma distorção inelástica da nuvem eletrônica. Neste caso, a origem da refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica que produz uma contribuição de terceira ordem na polarização elétrica do meio. Em meios dielétricos, que possuem simetria de inversão, é o termo relacionado com a parte real de $\chi^{(3)}$ que oscila na frequência do campo incidente, o responsável pelo fenômeno da refração não linear.

Vamos agora derivar a partir das equações (2.21) e (2.22) a equação que descreve a mudança do índice de refração com a intensidade devido ao mecanismo de polarização eletrônica. Expandindo a equação (2.22), igualando sua parte real com a parte real da equação (2.21) e considerando que as susceptibilidades de primeira e terceira ordens são quantidades complexas, tais que $\chi^{(1)} = \text{Re}(\chi^{(1)}) + i \text{Im}(\chi^{(1)})$ e $\chi^{(3)} = \text{Re}(\chi^{(3)}) + i \text{Im}(\chi^{(3)})$ obtemos que o índice de refração é dado por,

$$n = n_0 \left(1 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{n_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

onde $n_0 = [1 + \text{Re}(\chi^{(1)})]^{\frac{1}{2}}$ é o índice de refração linear. Fazendo uma suposição realística de que o termo não linear na equação (2.23) é pequeno comparado com o termo linear, usamos a expansão binomial para simplificar a equação (2.23), de tal modo a obtermos,

$$n \cong n_0 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{2 n_0}. \quad (2.24)$$

Nesta derivação, assumimos também que o coeficiente de absorção linear é pequeno, isto é, $\alpha_0 \propto \text{Im}(\chi^{(1)}) \ll \text{Re}(\chi^{(1)})$. Definindo a intensidade do feixe óptico como $I = 2n_0\epsilon_0c|E|^2$ [9] e substituindo na equação (2.24), obtemos

$$n = n_0 + n_2 I . \quad (2.25)$$

Desta equação, observamos que a mudança no índice de refração devido à presença de um feixe óptico de intensidade I é $\Delta n = n_2 I$, onde n_2 é uma constante específica do material denominada de índice de refração não linear (ou coeficiente de refração não linear). Neste caso, o índice de refração não linear está diretamente relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem por [10]

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\text{Re}(\chi^{(3)})}{n_0^2 \epsilon_0 c} . \quad (2.26)$$

A mudança no índice de refração descrita pela equação (2.25) é algumas vezes chamada de efeito *Kerr* óptico, por analogia com o tradicional efeito *Kerr* eletro-óptico, no qual o índice de refração de um material muda por uma quantidade que é proporcional ao quadrado da amplitude de um campo elétrico estático aplicado. Em geral, o valor de n_2 por este processo físico não é grande, quando comparado com valores obtidos por outros processos, sendo da ordem de 10^{-16} cm²/W [5]. Por outro lado, este processo é praticamente instantâneo, tendo um tempo de resposta característico da ordem de 10^{-15} s [5]. Desta forma, o efeito *Kerr* óptico via polarização eletrônica tem uma importância considerável, pois ocorre em quase todos os materiais dielétricos transparentes, e do ponto de vista de aplicação tecnológica é utilizado para chaveamento totalmente óptico de alta velocidade, por exemplo.

2.4.1.2 Efeito Térmico

O aquecimento de um material induzido por um feixe de *laser* (efeito térmico) também pode levar a mudança no índice de refração do material. A origem do fenômeno de refração não linear devido ao efeito térmico é que alguma fração da potência do feixe do *laser* incidente é absorvida pelo material. A temperatura da porção iluminada do material

conseqüentemente aumenta, o qual leva a uma mudança no seu índice de refração. Geralmente a mudança do índice de refração com a temperatura é dada pela seguinte expressão

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t), \quad (2.27)$$

onde dn/dT é um parâmetro característico do meio que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura, sendo comumente chamado de coeficiente termo-óptico, e $\Delta T(\vec{r}, t)$ designa a mudança na temperatura do material induzida pelo feixe do *laser*, sendo \vec{r} o vetor posição do ponto de interação do meio com a radiação. Normalmente, a mudança na temperatura $\Delta T(\vec{r}, t)$ obedece a equação de transporte de calor,

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t), \quad (2.28)$$

onde ρ_0 é a densidade, C é o calor específico, κ é a condutividade térmica, α é o coeficiente de absorção do meio e $I(\vec{r}, t)$ é o perfil de intensidade do feixe do *laser*. Sendo que o segundo termo do lado esquerdo equação (2.28) descreve o processo de difusão de calor e o termo do lado direito $\alpha I(\vec{r}, t)$ é o termo de fonte de energia térmica fornecida ao meio pelo feixe do *laser*. A equação (2.28) pode ser resolvida como um problema de condição de contorno para alguma circunstância física, de tal modo a obter o perfil de distribuição de temperatura $\Delta T(\vec{r}, t)$, e assim o índice de refração em qualquer ponto do material pode ser encontrado usando a equação (2.27).

Apesar do índice de refração não linear de origem térmica n_2^t não ser um parâmetro característico do material, é possível estimar o seu valor. Para o caso de um *laser* CW, segundo Boyd [5], o índice de refração não linear térmico pode ser dado por $n_2^t = \frac{dn}{dT} \frac{\alpha w^2}{\kappa}$.

Comparando com a contribuição de origem eletrônica n_2^e seu valor pode ser até dez ordens de grandeza maior como indicado por Boyd [5]. No entanto, sua resposta temporal é da ordem de alguns milésimos de segundos, o que conseqüentemente leva a efeitos termo-ópticos não lineares fortemente dependentes do tempo. Outra importante característica da refração não linear de origem térmica é a não localidade espacial na mudança do índice de refração como

uma conseqüência do processo de condução de calor [5]. Este tipo de não linearidade tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos. Devido a esta propriedade de não localidade, a propagação de feixes e o caráter da interação entre sólitons podem ser fortemente modificados dentro destes meios [11, 12] quando comparados aos observados em meios não lineares locais (meios *Kerr*). Por exemplo, a formação de ondas de choque sem colisão foi observada no perfil transversal de intensidade de um feixe Gaussiano, quando propagando em um meio com não linearidade térmica auto-desfocalizadora e fracamente dispersivo [13]. Neste caso, a resposta não local alterou a dinâmica da onda de choque, induzindo a formação de um anel periférico intenso sem as oscilações características de uma resposta local. O uso de um sistema combinando as características de uma fibra de cristal fotônico preenchida com um líquido orgânico, que apresenta uma resposta não linear térmica auto-desfocalizadora, mostrou a potencialidade tecnológica deste novo sistema como um dispositivo limitador de potência totalmente óptico, compacto e com características sintonizáveis [14].

2.4.2 Efeitos de Auto-focalização e Auto-desfocalização

Um efeito óptico que pode ocorrer como um resultado da refração não linear é a auto-focalização [4]. O efeito de auto-focalização é um típico efeito de propagação de onda não linear que depende fortemente do perfil transversal de intensidade do feixe óptico. A auto-focalização é um efeito de lente induzida. Ela resulta da distorção da frente de onda do feixe óptico imposta por ele mesmo enquanto se propaga num meio não linear.

Podemos entender o efeito da auto-focalização como segue. Consideremos um feixe de perfil transversal Gaussiano, propagando num meio cujo índice de refração n é dado por $n = n_0 + \Delta n$, onde Δn é a mudança não linear no índice de refração do meio, induzida pelo feixe óptico devido a um dos mecanismos físicos discutidos anteriormente. Se Δn é positivo (n_2 ou dn/dT do material é positivo), o feixe induzirá uma modulação no índice de refração do material, seguindo o seu perfil transversal. Ou seja, a parte central do feixe, que tem maior intensidade, experimentará um índice de refração maior do que as bordas e, portanto, viajará numa velocidade menor. Como conseqüência, quando o feixe se propaga no meio, sua frente de onda, que inicialmente é plana, distorcerá progressivamente, conforme mostramos na figura 2.1. Desde que, a direção de propagação do raio óptico é perpendicular à superfície da frente de onda, o feixe aparentará focalizar por si mesmo (isto é, o feixe se auto-focaliza).

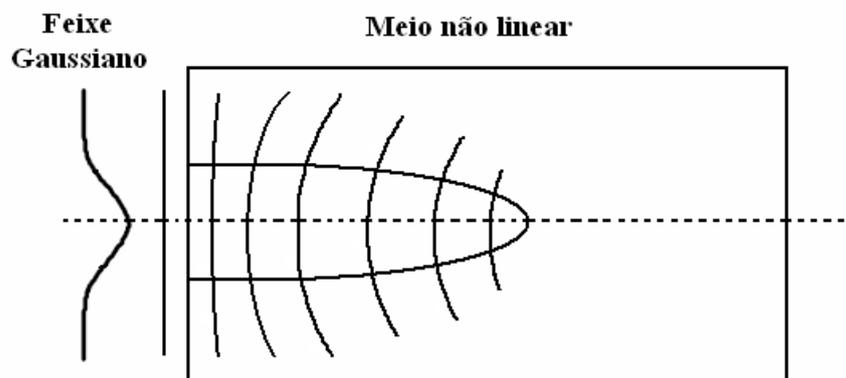


Figura 2.1: Distorção da frente de onda de um feixe de *laser* Gaussiano devido ao efeito de auto-focalização.

Como podemos ver, a auto-focalização é um tipo de efeito de auto-ação [4, 5], ou seja, durante sua propagação um feixe intenso muda as propriedades do meio, neste caso o índice de refração, que por sua vez modifica a propagação do feixe diminuindo seu próprio raio. O efeito de auto-focalização é o responsável pelo dano óptico de materiais transparentes e também é um fator limitante em projetos de *lasers* de alta potência.

Além da auto-focalização existem também inúmeros outros fenômenos de auto-ação, devido à dependência do índice de refração do material com a intensidade do feixe óptico. Podemos citar: auto-aprisionamento, auto-modulação de fase espacial, propagação de sóliton espacial [4, 5], etc.

No entanto, para que estes fenômenos ocorram é necessária certa condição de competição entre os efeitos de difração e não-linearidade (auto-focalização) do meio durante a propagação do feixe. Por exemplo, o auto-aprisionamento do feixe ocorre quando existe uma competição entre a ação da auto-focalização e a ação da difração durante a propagação do feixe no meio, de tal modo que o diâmetro do feixe se mantém o mesmo [4, 5].

Para meios não lineares cujo comprimento é suficientemente pequeno de modo que mudanças no diâmetro do feixe dentro do mesmo, devido à difração e/ou a refração não linear, possam ser desprezadas, o meio é dito ser fino e o efeito de auto-focalização é chamado de auto-ação externa, em oposição ao processo descrito anteriormente que ocorre dentro do meio, que é chamado de efeito de auto-ação interna. Neste caso, se Δn é positivo (n_2 ou dn/dT do material é positivo) o meio se comporta como uma lente fina convergente [9], conforme podemos ver na figura 2.2.

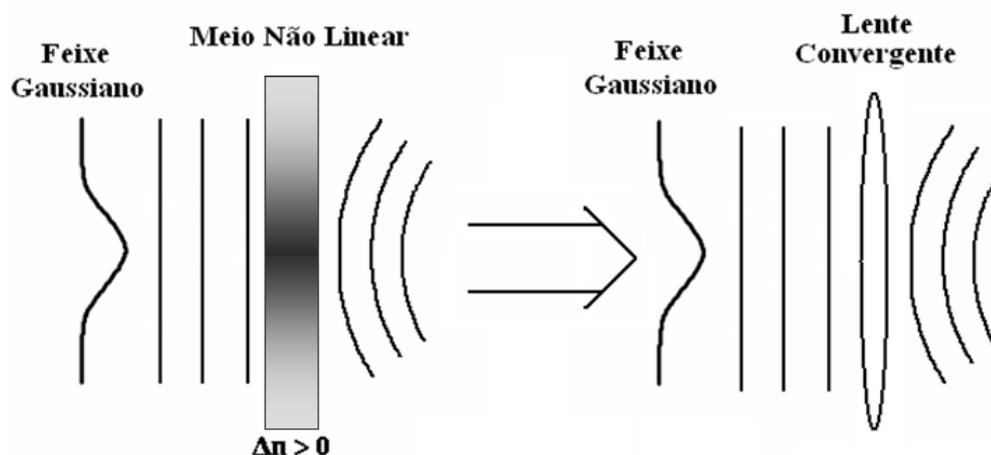


Figura 2.2: Representação gráfica do efeito de auto-ação interna (auto-focalização) de um feixe Gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. O aumento do caminho óptico no centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.

Por outro lado, se o material tem Δn negativo (n_2 ou dn/dT do material é negativo), o índice de refração diminui com a intensidade do feixe óptico, e a distorção da frente de onda do feixe é oposta àquela causada pela auto-focalização, e o feixe diverge. Portanto, neste caso, o meio se comporta como uma lente fina divergente, e este efeito é sugestivamente chamado de auto-desfocalização. Se o mecanismo que origina a refração não linear é o efeito *Kerr* óptico a lente induzida é geralmente denominada de lente *Kerr*, entretanto, se o efeito é térmico a lente induzida é referida como lente térmica. O efeito de auto-ação externa (auto-focalização ou auto-desfocalização) é empregado tanto na técnica de varredura *Z*, quanto na técnica de varredura de intensidade para a medida do índice de refração não linear n_2 , bem como do coeficiente termo-óptico dn/dT de uma variedade de materiais não lineares. Discutiremos os detalhes destas técnicas em seções mais adiante neste capítulo.

2.4.3 Absorção Não Linear

Outro processo não linear, associado com a interação de um feixe de *laser* com um meio não linear, é a absorção não linear. Mecanismos físicos de diferentes naturezas podem contribuir para a absorção não linear. Por exemplo, a absorção não linear pode estar associada com a absorção de dois fótons, absorção de estado excitado (absorção saturável ou absorção saturável reversa), etc.

Descreveremos aqui, apenas o mecanismo da absorção de dois fótons. A absorção de dois fótons é um processo óptico não linear de terceira ordem que envolve a absorção de um fóton do campo incidente para promover um elétron do seu estado inicial (real) para um estado intermediário (virtual), seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para o seu estado final (real). Na figura 2.3 mostramos uma descrição em diagrama de níveis de energia de como o processo de absorção de dois fótons ocorre.

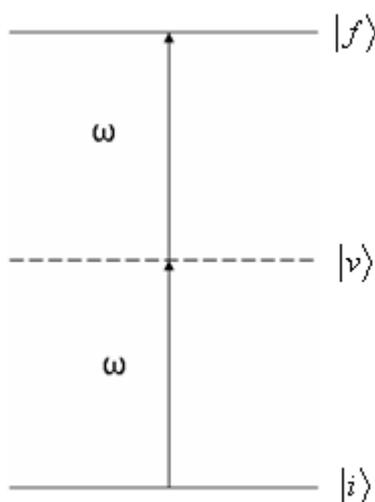


Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas cheias representam os níveis de energia reais (estados reais) e linha tracejada representa o nível energia virtual (estado virtual).

De acordo com a figura 2.3, podemos pensar que um primeiro fóton é absorvido levando o elétron a uma transição para um nível de energia virtual $|\nu\rangle$ entre os níveis inicial $|i\rangle$ e final $|f\rangle$. Se um segundo fóton aparece dentro do tempo de vida deste estado virtual, definido pelo princípio da incerteza como $t \approx \hbar/\delta E$, onde δE é a diferença de energia entre o nível virtual e um nível real mais próximo, a seqüência de transição do elétron para o estado final pode ser completada, caso contrário, a transição virtual colapsa de volta para o estado inicial e nenhuma absorção não linear é observada. Para que o processo de absorção de dois fótons seja eficiente, os fótons devem ser fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os dois fótons estejam presentes durante o curto

tempo de vida do estado virtual, o que torna o processo de absorção de dois fótons dependente da intensidade do feixe de *laser* incidente.

Como falamos anteriormente, a absorção de dois fótons é um processo óptico não linear que está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Seguindo um procedimento semelhante ao descrito para a refração não linear, derivaremos a expressão para o coeficiente de absorção de dois fótons. Desta vez igualamos as partes imaginárias das equações (2.21) e (2.22), onde obtemos que

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(3)}) |E|^2. \quad (2.29)$$

Considerando que $n \cong n_0$ e que a intensidade do feixe óptico está relacionada com a amplitude do campo elétrico por $I = 2n_0\epsilon_0c |E|^2$ [9], a equação (2.29), fica

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2c^2\epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) I \text{ ou} \quad (2.30)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (2.31)$$

onde $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0c} \text{Im}(\chi^{(1)})$ é o coeficiente de absorção linear e o coeficiente de absorção não linear (absorção de dois fótons) α_2 está relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$, pela seguinte expressão [10]

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2\epsilon_0c^2} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (2.32)$$

Um grande número de materiais ópticos não lineares absorvedores têm seus coeficientes de absorção dados pela equação (2.31). Do ponto de vista de aplicação tecnológica, por exemplo, o fenômeno da absorção não linear pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos ópticos de proteção, os chamados limitadores ópticos, que utilizam a fenomenologia ligada à absorção de dois fótons ou absorção saturável reversa no seu princípio de funcionamento [15].

2.5 Medidas de Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem: Técnicas de Varredura Z e Varredura de Intensidade

Existe uma variedade de métodos experimentais para medir as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de diversos materiais. Alguns empregam técnicas interferométricas para realizar tais medidas, como por exemplo, a interferometria não linear, mistura degenerada de quatro ondas ou mistura quase degenerada de três ondas. Tais métodos apresentam alta sensibilidade, mas com a necessidade de montagens complexas, empregando muitos elementos (espelhos, divisores de feixes, lentes, etc.). Desta forma, requerem um alinhamento cuidadoso, especialmente por empregarem vários feixes na medida. Outros métodos, como a rotação de elipse e medidas de distorção de feixe, empregam montagens mais simples que as interferométricas, porém carecem de sensibilidade. No entanto, um método denominado de Varredura Z [16, 17] teve uma rápida aceitação por parte dos pesquisadores da área de óptica não linear, como uma técnica padrão para a medida das propriedades ópticas não lineares de uma variedade de materiais. Esta aceitação deve-se principalmente por este método ter as seguintes vantagens frente aos demais: (1) possibilitar a determinação das magnitudes do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , bem como seus respectivos sinais, (2) ter um arranjo experimental simples, (3) apresentar uma alta sensibilidade de medida e (4) uma simplicidade na análise dos dados. Outra técnica reportada na literatura que é derivada da varredura Z é a varredura de intensidade [18]. Este método reúne todas as vantagens da técnica de varredura Z, porém é mais adequado para medidas de não linearidades de terceira ordem de amostras não homogêneas e materiais com baixo limiar de dano, tais como polímeros, vidros absorvedores e tecidos biológicos.

Nesta seção, descreveremos as técnicas de varredura Z [17, 19] e varredura de intensidade [18] usadas para as medidas de não linearidades ópticas de terceira ordem de origem eletrônica (efeito *Kerr* óptico) e térmica.

2.5.1 Técnica de Varredura Z (Medidas de Não Linearidades de Origem Eletrônica)

A varredura Z é um método proposto por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 [16, 17], e tem sido usado para medir as propriedades ópticas de refração e absorção não lineares de terceira ordem de uma variedade de materiais sólidos, líquidos e soluções líquidas [20-24]. Com este método é possível determinar a magnitude do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , bem como seus respectivos sinais.

A técnica de varredura Z é baseada no efeito não linear de auto-focalização (ou auto-desfocalização) induzido por um feixe de *laser* quando se propaga através de um meio não linear fino, conforme descrevemos na seção 2.4.2.

Mostramos a figura 2.4(a) o arranjo experimental padrão da técnica de varredura Z, na configuração “fenda fechada”, utilizado para medir o índice de refração não linear de um material. Usando um feixe de *laser* Gaussiano focalizado, medimos a luz transmitida por uma amostra através de uma abertura circular parcialmente fechada colocada no campo distante. A transmitância é determinada como uma função da posição da amostra (z) medida com relação ao plano focal da lente ($z = 0$).

Vamos ilustrar de um modo qualitativo como os dados obtidos de uma medida de varredura Z estão relacionados com o sinal do índice de refração não linear de uma amostra. Para isto, vamos assumir, por exemplo, um material com um índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$).

Iniciamos a varredura da amostra ao longo da direção de propagação do feixe, a partir de uma posição à esquerda, e longe do plano focal ($z \ll 0$), isto é, próximo à lente. Nesta posição a intensidade do feixe é baixa, a refração não linear é desprezível, e a transmitância permanece relativamente constante. Quando movemos a amostra para perto do foco ($z < 0$), a intensidade do feixe aumenta induzindo a auto-focalização. Deste modo, a refração não linear positiva moverá o ponto focal efetivo para mais perto da amostra causando uma grande divergência do feixe no campo distante e uma conseqüente redução da luz detectada após a abertura.

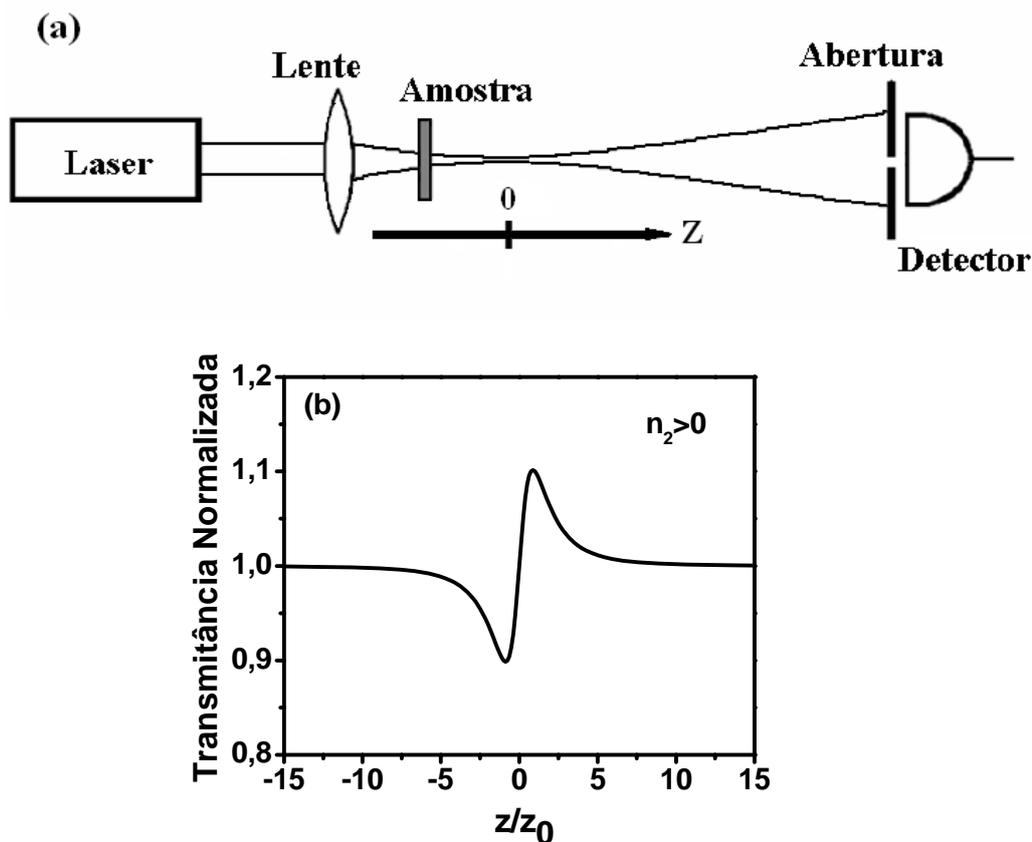


Figura 2.4: (a) Arranjo experimental básico para medição de n_2 usando a técnica de varredura Z e (b) curva de transmitância típica para uma amostra com n_2 positivo.

Quando a amostra está posicionada no plano focal da lente ($z = 0$), a mesma se comporta como uma lente fina, resultando numa mínima mudança no padrão do perfil transversal do feixe no campo distante, e com isto, a transmitância assume o mesmo valor que teria quando a amostra está numa posição muito distante do foco. Quando a amostra é movida para depois do foco ($z > 0$), a auto-focalização colima o feixe resultando no aumento da intensidade da luz detectada através da abertura. Transladando a amostra para longe do plano focal em direção ao detector ($z \gg 0$), a intensidade do feixe é novamente reduzida, tornando os efeitos não lineares desprezíveis e a transmitância voltando ao mesmo valor constante do início da varredura ($z \ll 0$).

Uma típica curva da transmitância normalizada obtida de uma medição de varredura Z para uma amostra que apresenta uma refração não linear positiva está mostrada na figura 2.4(b). A curva de transmitância normalizada é obtida dividindo a transmitância medida pelo valor de transmitância obtido com a amostra numa posição onde os efeitos não lineares são desprezíveis. Como podemos observar na curva da figura 2.4(b), um vale seguido por um pico

é indicativo de uma refração não linear positiva. Para um material com uma refração não linear negativa, encontramos exatamente o oposto: um pico seguido por um vale. Isto é devido à auto-desfocalização induzida pelo feixe do *laser*. Desta análise, fica claro que, o sinal do índice de refração não linear n_2 de um material pode ser inferido do perfil da curva de transmitância normalizada obtida de uma medida de varredura Z na configuração fenda fechada.

Uma expressão analítica da dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra, para não linearidade de terceira ordem, foi obtida por Sheik-Bahae e colaboradores [17]. Em seu modelo teórico eles consideraram um feixe Gaussiano focalizado de cintura mínima w_0 e comprimento de Rayleigh $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ incidindo sobre uma amostra fina de um material não linear. A condição de amostra fina é estabelecida considerando que $L \ll z_0$ e $L \ll z_0 / \Delta\Phi_0$, onde L é o comprimento da amostra e $\Delta\Phi_0$ é a mudança de fase máxima imposta no feixe pela não linearidade. Esta condição garante que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra devido à difração são desprezíveis.

Resolvendo um par de equações diferenciais simples para a amplitude e a fase do campo elétrico, obtidas a partir da equação (2.18) considerando a aproximação do envelope variando lentamente, é possível obter o campo na face de saída da amostra. Em seguida determina-se o campo elétrico no plano da abertura colocada no campo distante através da transformada de Hankel de ordem zero. No entanto, Sheik-Bahae e colaboradores [17] utilizaram o método da decomposição Gaussiana [25], por ser mais conveniente quando a distorção da fase não linear é pequena ($\Delta\Phi_0 \ll 1$). Seguindo estes procedimentos eles determinaram a seguinte expressão para a transmitância normalizada

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.33)$$

onde $x = z/z_0$ é a coordenada de posição normalizada e $\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}$ é a variação de fase não linear máxima experimentada pelo feixe.

Fazendo um ajuste teórico dos dados experimentais com a equação (2.33) utilizando $\Delta\Phi_0$ como um parâmetro de ajuste é possível determinar o valor n_2 . Por outro lado, Sheik-Bahae e colaboradores [17] também estabeleceram uma relação empírica entre a variação de

fase não linear $\Delta\Phi_0$ e a diferença dos valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada ΔT_{pv} (parâmetro obtido da curva experimental), dada por

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}}{0,406(1-S)^{0,25} kL_{eff}I_0}, \quad (2.34)$$

onde $S = 1 - \exp(-\frac{2r_a^2}{w_a^2})$ é a transmitância da abertura, sendo r_a é o raio da abertura, w_a é a cintura do feixe no plano da abertura quando nenhum efeito não linear está presente, $k = 2\pi/\lambda$ é o valor absoluto do vetor de onda, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ é o comprimento efetivo da amostra, α_0 é o coeficiente de absorção linear do material e I_0 é a intensidade do feixe em $z = 0$. O fator $\sqrt{2}$ é obtido da média temporal da variação do índice de refração não linear, considerando um *laser* pulsado com pulso de perfil temporal Gaussiano. Utilizando a equação (2.34), podemos determinar a magnitude do índice de refração não linear n_2 , sem a necessidade de um ajuste teórico.

Um outro parâmetro útil da curva de transmitância normalizada de uma medida de varredura Z é a distância entre o pico e o vale ΔZ_{pv} . Ela dá uma medida direta do comprimento de Rayleigh do feixe incidente para uma dada não linearidade. No caso específico de um feixe de *laser* Gaussiano e uma não linearidade de terceira ordem de origem eletrônica $\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0$.

Conforme falamos anteriormente, é também possível realizarmos medidas de absorção não linear usando à técnica de varredura Z [17]. Neste caso a abertura no campo distante é completamente removida e o detector agora coleta toda a luz transmitida pela amostra, conforme podemos ver na figura 2.5. A curva obtida desta medida está relacionada com processos de absorção não lineares (absorção de dois fótons, absorção saturável, etc.) que o meio material pode apresentar. Para o caso em que o material apresente perda não linear de terceira ordem pequena, com resposta temporal muito menor que a duração do pulso de excitação (por exemplo, absorção de dois fótons), o coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser determinado da curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura Z sem abertura (configuração fenda aberta), através de um ajuste teórico usando a seguinte equação [17]:

$$T(x) = 1 - \frac{q_0}{2\sqrt{2}(1+x^2)}, \quad (2.35)$$

onde $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff} \ll 1$ é um parâmetro de ajuste e contém a informação do coeficiente de absorção não linear.

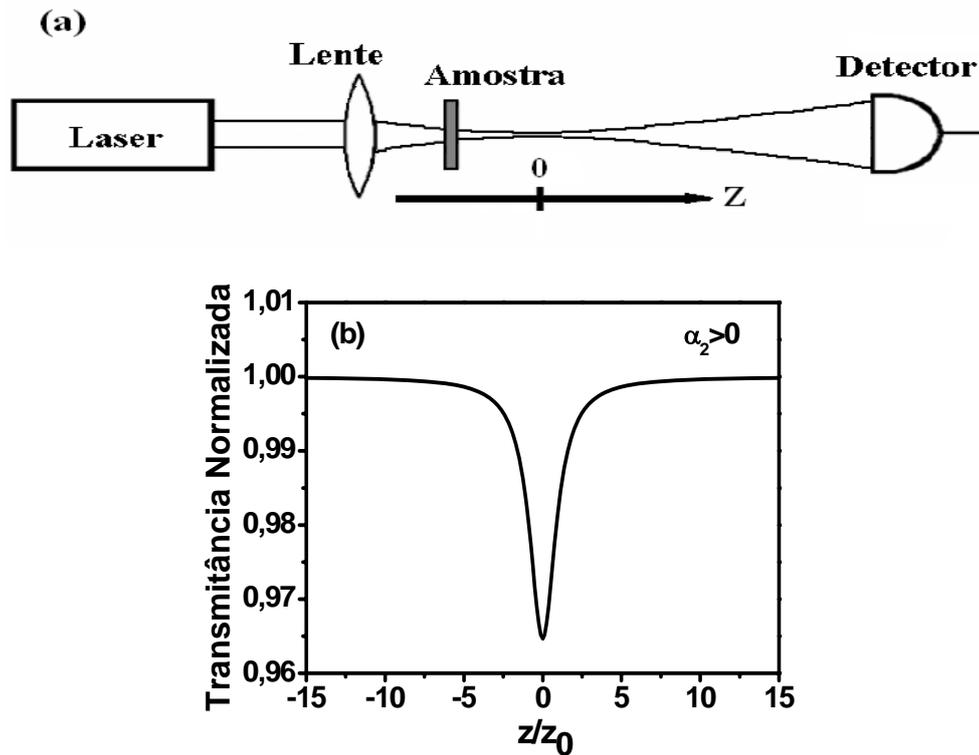


Figura 2.5: (a) Arranjo experimental básico para medição do coeficiente de absorção não linear usando a técnica de varredura Z , e (b) curva de transmitância característica para uma amostra com α_2 positivo.

Em meios que apresentam ambas não linearidades de terceira ordem (refração e absorção não lineares) é possível, ainda assim, determinarmos de modo imediato e preciso o valor de n_2 . Neste caso, o método consiste em realizarmos medidas de varredura Z com e sem abertura. Em seguida dividimos as respectivas curvas de transmitância normalizada obtidas destas duas medidas. A curva de transmitância normalizada, resultante desta divisão, tem informações somente da refração não linear e concorda perfeitamente com o ajuste teórico feito com a equação (2.33).

A descrição que fizemos acima foi para medidas de não linearidades de terceira ordem de origem eletrônica (efeito *Kerr* óptico). No entanto, vale a pena salientarmos que a técnica de varredura Z é sensível a outros mecanismos físicos que levam a refração não linear, tais como, reorientação molecular, efeito térmico, redistribuição de população, etc. Também a técnica de varredura Z é sensível a não linearidades de ordem superior. Por exemplo, é possível medir com este método a refração não linear de quinta ordem $\Delta n \propto \chi^{(5)}$ que é o mecanismo dominante em semicondutores induzido pelos portadores livres gerados por absorção de dois fótons [18, 26].

Muitas outras variações na técnica de varredura Z foram sugeridas e implementadas com o intuito de melhorar a sensibilidade de medida, bem como separar e medir contribuições térmicas e eletrônicas do índice de refração não linear. Xia e colaboradores [27] demonstraram que a sensibilidade numa medida de varredura Z poderia ser grandemente aumentada se olhássemos para a borda do feixe no campo distante ao invés da porção central como na medida de varredura Z original. Assim, usando um disco opaco no campo distante, eles demonstraram que esta sensibilidade era aumentada por um fator de 10 em comparação com a técnica de varredura Z original. A esta técnica eles deram o nome de Varredura Z com eclipse (*Eclipse Z-scan*).

O uso de feixes ópticos não Gaussianos também tem mostrado aumentar a sensibilidade da medida. Zaho e Palffy-Muhoray [28] demonstraram que fazendo uma medida de Varredura Z usando um feixe *top hat* focalizado é possível obter uma sensibilidade de 2,5 vezes maior que aquela obtida com uma varredura Z com feixe Gaussiano.

A investigação das propriedades termo-ópticas devido ao calor acumulado na amostra através da absorção linear e/ou não linear, usando o método de varredura Z quando a mesma é excitada por um feixe de *laser* pulsado com alta taxa de repetição, também foi estudada em 1999 por Falconieri [18]. Com este método ele também discute a possibilidade de separar as contribuições eletrônicas e térmicas da refração não linear. Discutiremos este método com mais detalhes na próxima seção, pois o utilizamos nas medidas das propriedades termo-ópticas dos materiais estudados nesta tese.

Por fim, o uso de uma amostra de um material não linear de referência, com o valor de n_2 conhecido, é muito importante para a calibração do arranjo experimental, e para o sucesso nas medidas, pois devemos determinar os parâmetros do feixe do *laser* (z_0 e w_0), checar a validade da aproximação de meio fino, o alinhamento e o próprio funcionamento do arranjo

experimental. Devido a isto, usamos em nossos experimentos de varredura Z, uma amostra de referência de dissulfeto de carbono CS₂.

2.5.2 Técnica de Varredura Z (Medidas de Não Linearidades de Origem Térmica)

A formação de uma lente térmica, num experimento de Varredura Z utilizando *lasers* de femtosegundos e com alta taxa de repetição, como aquele utilizado em nossos estudos, pode ser entendida do estudo da interação dos pulsos de *laser* com o material. Tanto a dinâmica da lente térmica induzida por um *laser* pulsado, quanto à propagação do feixe incidente são afetados pela largura temporal do pulso. O tempo de subida da lente térmica é determinado pelo tempo de trânsito de uma onda acústica através da cintura do feixe $t_a \cong w_0/v_s$, onde v_s é a velocidade do som no meio [17]. Em experimentos de varredura Z típicos, este tempo é da ordem de alguns nanosegundos [19]. Para um pulso de *laser* cuja duração é menor que t_a (tempo de subida da lente térmica), a lente térmica não afetará a sua propagação.

Por outro lado, para pulsos de *laser* com duração maior ou igual ao tempo de subida, a lente térmica formada afetará a propagação do feixe incidente. Se, no entanto, a duração do pulso é menor que a constante de tempo térmica característica $t_c = w^2/4D$, o tempo para o qual a difusão do calor torna-se importante (sendo da ordem de milésimos de segundos), onde w é a cintura do feixe na posição da amostra e D é difusividade térmica do material, então a lente térmica induzida será do tipo *Kerr* (lente local), isto é, segue o perfil do feixe incidente [17, 29]. Para pulsos de *laser* da ordem ou maior que t_c , a difusão de calor fará a lente térmica não *Kerr* (lente não local), ou seja, não seguindo o perfil do feixe [30]. No caso extremo, quando a amostra é excitada por um feixe de *laser* CW, uma lente térmica sempre poderá ser formada e atingirá seu estado estacionário quando à taxa de geração for igual à taxa de difusão de calor. Para *lasers* pulsados operando a alta taxa de repetição, o efeito do aquecimento térmico do meio devido à passagem de um único pulso persiste por algumas constantes de tempo térmica característica t_c . Como resultado, uma lente térmica será formada devido ao calor acumulado, se o intervalo de tempo entre os pulsos do feixe incidente é menor ou igual a t_c . Esta lente atingirá seu estado estacionário quando as taxas de geração e difusão de calor forem iguais. Desta forma, a forte dependência temporal e a não localidade na

formação da lente térmica afetarão as características da curva de transmitância de uma varredura Z , como descreveremos mais a frente.

A técnica apresentada por Falconieri e Salvetti [31] considera a geração de uma lente térmica num meio fino devido ao efeito acumulativo induzido por um feixe de *laser* pulsado no modo fundamental (feixe Gaussiano) com alta taxa de repetição por intermédio um processo de absorção de ordem arbitrária q . A propagação do feixe do *laser* é afetada pela lente térmica formada, resultando na sua convergência ou divergência no campo distante, dependendo do material. Medindo-se a variação temporal da intensidade no centro do feixe através de uma pequena abertura colocada no campo distante em frente a um detector, enquanto a amostra é varrida em torno plano focal, é possível determinar as propriedades termo-ópticas do material.

O desenvolvimento teórico desta técnica apresentado por Falconieri [19] segue os seguintes passos básicos: 1) através da equação de transporte de calor em um meio isotrópico, obtém-se uma expressão para a distribuição radial de temperatura ΔT no material; 2) determina-se a expressão para a variação do índice de refração Δn , considerando a distribuição radial de temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente, para assim, se determinar a expressão da variação de fase $\Delta\Phi_0$ que será utilizada no próximo passo; 3) onde se calcula através da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff a distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida. Seguindo estes passos, Falconieri [19] obteve a seguinte expressão para a variação de intensidade (transmitância normalizada) no centro do feixe no campo distante:

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1+x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2qx}{[(2q+1)^2 + x^2](1+x^2) \frac{1}{2q\tau} + 2q+1+x^2} \right) \quad (2.36)$$

com $I(x,t)$ sendo o intensidade do sinal medida no instante t com a amostra posicionada a distância $x = z/z_0$ do plano focal, $I(x,0)$ é a intensidade medida quando t ou $\theta(q)$ for zero (nenhuma lente térmica ainda foi gerada), q é a ordem do processo absorção, $\tau = t/t_{c0}$ é o tempo de observação normalizado, onde $t_{c0} = w_0^2/4D$ é a constante de tempo característica de formação da lente térmica, com w_0 sendo o raio mínimo do feixe de excitação na posição da amostra no plano focal ($x = 0$) e D a difusividade térmica do material.

A equação (2.36) está escrita na sua forma generalizada onde foi levado em conta para a geração da lente térmica algum processo de absorção de q fótons. Considerando a absorção linear ($q = 1$) como o único processo que leva a geração da lente térmica, a equação (2.36) reduz a,

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left(\frac{2x}{(9+x^2)(1+x^2) \frac{1}{2\tau} + (3+x^2)} \right), \quad (2.37)$$

onde o parâmetro θ é definido como a intensidade da lente térmica e representa, aproximadamente, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre $r = 0$ (centro do feixe) e $r = \sqrt{2}w_0$ (borba do feixe), e é dado por

$$\theta = -\frac{P\alpha_0 L_{eff}}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT}, \quad (2.38)$$

onde κ é a condutividade térmica, que está relacionada com a difusividade térmica pela relação $\kappa = \rho CD$, com ρ sendo a densidade, C o calor específico da amostra; dn/dT a taxa de variação do índice de refração com a temperatura e α_0 é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda do *laser* de excitação λ , respectivamente. P é a potência média do *laser* de excitação e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra.

A equação (2.37) é a mesma quando usando *lasers* operando no regime CW [30]. As equações (2.36) e (2.37) mostram que as curvas de uma varredura Z geradas por efeitos termo-ópticos são dependentes do tempo. Falconieri [19] fez um estudo da dinâmica temporal destas curvas e observou que a forma geral das curvas apresenta uma similaridade com a curva de uma varredura Z para o caso de não linearidade instantânea, mas existe também uma clara dependência com a ordem q do processo absorção. Estas curvas são diferentes daquelas causadas pela não linearidade de terceira ordem por causa da diferença no perfil radial do índice de refração não linear. De fato, este perfil é uma função complexa do tempo no caso de efeito termo-óptico (lente térmica) [18, 30], e é uma Gaussiana simples refletindo o perfil do feixe de *laser* incidente no outro caso (lente *Kerr*) [17]. Falconieri discutiu as características destas curvas analisando a dinâmica temporal dos parâmetros $\Delta T_{pv} = \theta(q)\Delta S_{pv}/q$ e Δx_{pv} , conforme mostramos na figura 2.6.

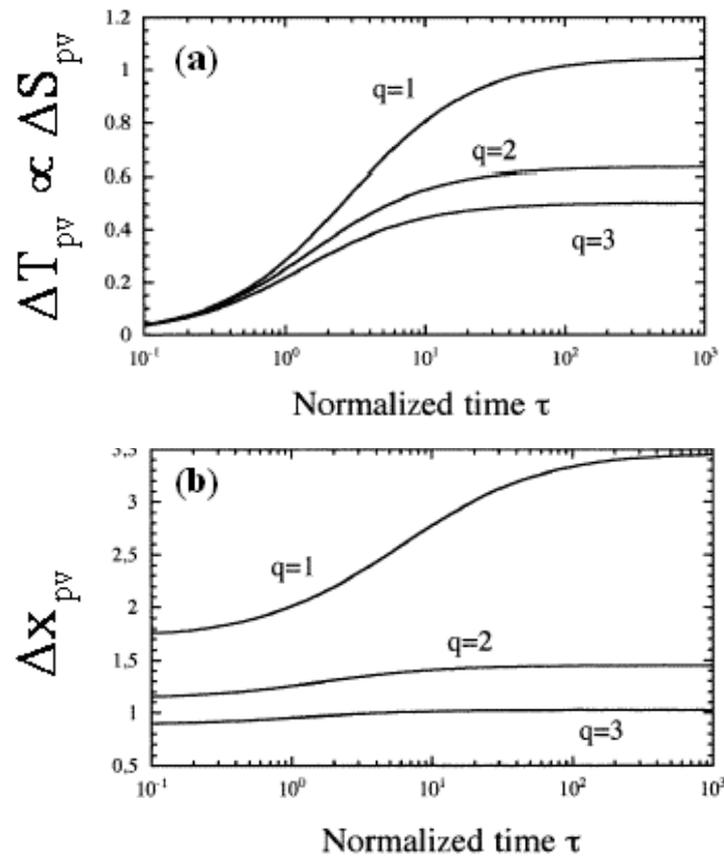


Figura 2.6: (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} , e (b) distância pico-vale normalizada Δx_{pv} como uma função do tempo normalizado $\tau = t/t_{c0}$ para $q = 1, 2$ e 3 [18].

De fato, ele observou conforme figura 2.6(a) que a diferença da transmitância normalizada entre o pico e o vale aumenta com o tempo de observação, e que para um tempo maior que 10 constantes de tempo térmica característica t_{c0} , a maior parte da não linearidade de origem térmica já tem sido desenvolvida, porém o tempo necessário para atingir certo percentual do valor de ΔT_{pv} no estado estacionário ($t \gg t_{c0}$) depende da ordem do processo de absorção q . Por outro lado, a distância normalizada Δx_{pv} (ver figura 2.6(b)) é uma função monotônica do tempo que cresce com a ordem do processo de absorção q .

Dois valores limites destes parâmetros que podem ajudar na interpretação dos experimentos são aqueles para tempos de observação muito curtos e muito longos. Para tempos muito curtos ΔT_{pv} vai à zero, indicando que nenhuma contribuição térmica para a refração não linear foi ainda gerada, mas Δx_{pv} tende para um valor que depende do processo de absorção. Por exemplo, para $q=1$ (absorção linear) $\Delta x_{pv} = 1,7$, o que indica segundo Sheik-Bahae e colaboradores [17] uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear. Para tempos longos tanto ΔT_{pv} quanto Δx_{pv} tendem para os seus valores máximos,

correspondendo ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, sendo o valor de Δx_{pv} igual a 3,4 para o caso de $q = 1$. Este valor é o mesmo conforme esperado para o caso da lente térmica induzida por um feixe de *laser* CW [32].

Descreveremos agora o método que utilizamos para determinar o coeficiente termo-óptico dn/dT de um material utilizando a técnica de varredura Z com *laser* operando no regime pulsado com alta taxa de repetição ou CW, para o caso onde a absorção linear é o único processo de geração da lente térmica. Do valor de Δx_{pv} obtido da curva de varredura Z medida, determinamos o tempo de observação normalizado $\tau = t/t_{c0}$ correspondente, utilizando para isto a curva da figura 2.6(b). Inserindo o valor de τ na equação (2.37), fazemos um ajuste teórico com os dados experimentais usando θ como o único parâmetro de ajuste. Deste ajuste é possível a partir da equação (2.38) determinar o valor de dn/dT .

Alternativamente, devido à alta sensibilidade da técnica de varredura Z na configuração fenda fechada é possível, conhecendo os parâmetros térmicos do meio, tais como coeficiente termo-óptico e condutividade térmica, medir coeficientes de absorção linear [33] ou não linear [18] muito pequenos.

Por outro lado, Falconieri [19] demonstrou teoricamente e Falconieri e Salvetti [31] demonstraram experimentalmente que esta técnica é um método capaz de separar a contribuição do efeito *Kerr* óptico (não linearidade instantânea) daquela devido ao efeito térmico (não linearidade lenta) na resposta não linear de materiais sob a incidência de radiação *laser* pulsada com alta taxa de repetição. Para isto eles consideraram que o sinal de varredura Z para um tempo muito pequeno, ou seja, imediatamente após a abertura do *chopper* corresponde aquele de uma contribuição puramente óptica no índice de refração não linear. Enquanto, com o passar do tempo à contribuição térmica passa a ser dominante.

Recentemente, outros pesquisadores propuseram modificações tanto na análise dos dados [34] quanto no arranjo experimental [35] com o intuito de melhorar a sensibilidade da técnica. Gnoli e colaboradores [34] propuseram que com o ajuste da evolução temporal da curva normalizada usando a equação (2.36) é possível reduzir o ruído, aumentar a sensibilidade e acima de tudo extrapolar a análise da curva de varredura Z para $t = 0$, desde que esta é a curva mais representativa da não linearidade eletrônica. Com este método eles consideraram ter obtido um melhoramento sensível com relação ao método sugerido por Falconieri e Salvetti [31], onde as curvas adquiridas em algumas dezenas de microsegundos após a abertura do *chopper* são tomadas como representativas de não linearidades eletrônicas instantâneas, mas podem estar contaminadas por efeito térmico. Já Gomes e colaboradores

[35] explorando a combinação da técnica de Varredura Z com eclipse com o método de Gnoli e coladores [34] demonstraram obter um melhoramento na sensibilidade e flexibilidade da técnica para simultaneamente caracterizar as não linearidades ópticas e termo-ópticas de materiais.

Neste trabalho, usamos a técnica de varredura Z para caracterizar as propriedades ópticas e termo-ópticas de alguns líquidos orgânicos (líquidos iônicos e óleo de mamona) e de um colóide constituído de óleo de mamona contendo nanopartículas de ouro, conforme descreveremos nos capítulos 4 e 5, respectivamente.

2.5.3 Técnica de Varredura de Intensidade

A técnica de varredura de intensidade é um método de espectroscopia não linear, de um único feixe introduzido por Taheri e colaboradores [18] em 1996, para determinar tanto a magnitude, quanto o sinal dos coeficientes não lineares de terceira ordem (refração e absorção) de uma variedade de materiais ópticos. Como na técnica de varredura Z [17], o efeito não linear de auto-focalização (auto-desfocalização) é explorado para avaliar o índice de refração não linear n_2 do material sob investigação.

Neste método, conforme o arranjo experimental mostrado na figura 2.7, um feixe Gaussiano emitido por um *laser*, passa através de um elemento ajustador de potência (AP), que pode ser uma combinação de uma placa de meia-onda e um polarizador, e em seguida por uma lente convergente. A amostra é então posicionada a uma distância de um comprimento de Rayleigh z_0 além do plano focal. Nesta posição, os efeitos de lente são mais intensos, conforme podemos observar na curva de transmitância de uma medida de varredura Z refrativa, de uma amostra de referência com n_2 positivo, o que possibilita uma melhor relação sinal-ruído. A transmitância através de uma pequena abertura colocada a uma distância d da amostra, na região de campo distante, é então monitorada como uma função da intensidade do feixe incidente.

Podemos entender qualitativamente como a curva de transmitância de uma varredura de intensidade está relacionada com o índice de refração não linear do material com o seguinte exemplo. Consideremos uma amostra de um meio não linear com n_2 positivo e espessura $L < z_0$ (amostra fina). Neste caso, a amostra irá comportar-se como uma lente fina de comprimento focal variável com a intensidade do feixe.

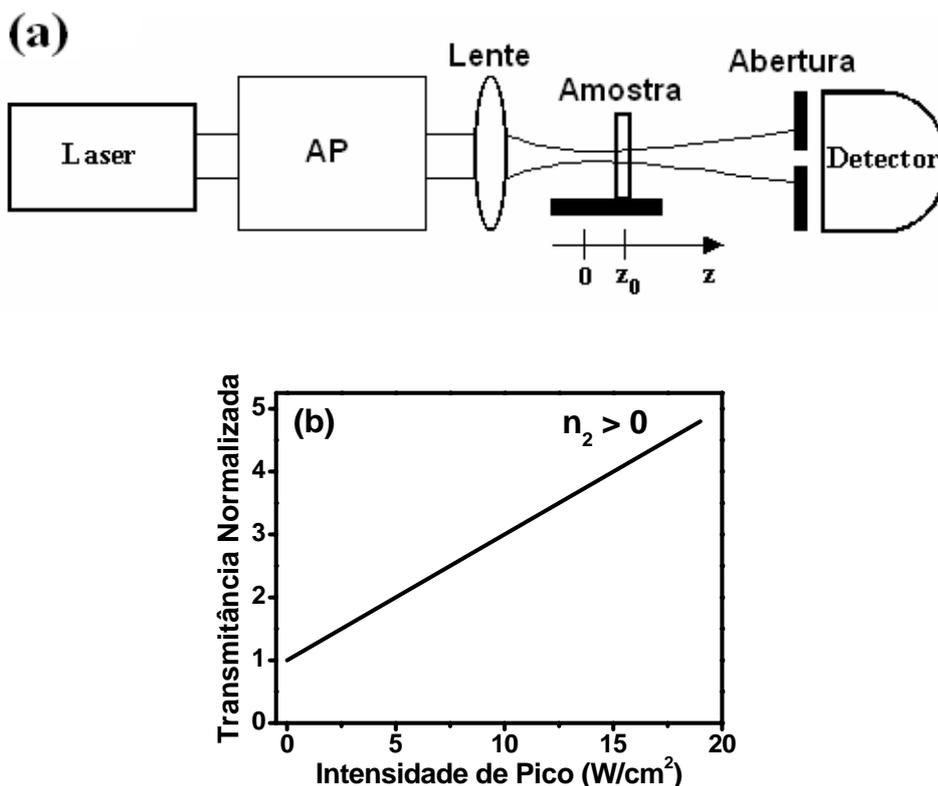


Figura 2.7: (a) Arranjo básico da técnica de varredura de intensidade para medida do índice de refração não linear n_2 , e (b) curva de transmitância típica para uma amostra com n_2 positivo.

Na configuração experimental mostrada na figura 2.7(a), com a amostra posicionada a aproximadamente uma distância z_0 após o foco, iniciamos a varredura na intensidade, ou seja, aumentamos a intensidade do feixe incidente continuamente. Nesta situação, o efeito de auto-focalização se acentuará e tenderá a colimar o feixe, causando um estreitamento do mesmo na abertura distante, que resultará num aumento gradativo da transmitância medida. Este aumento é linear com a intensidade do feixe incidente, conforme podemos ver na figura 2.7(b)

Para materiais com índice de refração não linear negativo, uma análise similar pode ser feita, onde, neste caso, a transmitância será decrescente com o aumento da intensidade do feixe incidente, devido ao efeito de auto-desfocalização. Portanto, podemos observar que o sinal de n_2 está diretamente relacionado com a inclinação da curva de transmitância numa medida de varredura de intensidade refrativa.

A magnitude da refração não linear pode ser avaliada usando o formalismo de meio fino, em termos de uma fase não linear induzida no feixe pelo material. Desta forma, como no caso do método de varredura Z, pode-se obter uma expressão analítica para a mudança na transmitância normalizada [18] dada por

$$T(I_0) = 1 + \frac{4kgn_2L_{eff}}{\sqrt{2}(g^2 + 9d^2/d_0^2)d_0} I_0, \quad (2.39)$$

onde os parâmetros g e d_0 são dados por $g = 1 + da/(a^2 + z_0^2)$ e $d_0 = \pi w^2/\lambda$, sendo I_0 a intensidade do feixe incidente, z_0 o comprimento de Rayleigh, a a posição da amostra além do plano focal, d a distância entre a amostra e a abertura, w o raio do feixe na amostra, $k = 2\pi/\lambda$ o valor absoluto do vetor de onda e $L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ o comprimento efetivo da amostra, com α_0 o seu coeficiente de absorção linear.

Para determinar o valor de n_2 usando a equação (2.39), é necessária a normalização da curva de transmitância, que é obtida dividindo a curva medida com a amostra na posição $z = z_0$ pela curva obtida com a amostra posicionada longe do plano focal, onde os efeitos não lineares são desprezíveis. Assim, podemos obter o valor de n_2 através de um ajuste teórico da curva de transmitância normalizada medida com a equação (2.39).

Nos casos onde o material apresenta absorção não linear, tal como absorção de dois fótons ou absorção saturável, por exemplo, o método também permite avaliar o coeficiente de absorção não linear do meio. Para isto, fazemos uma medida de varredura de intensidade removendo a abertura no campo distante. Nesta nova configuração, o coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser estimado através de um ajuste teórico, dos resultados experimentais, usando a seguinte expressão para a transmitância normalizada [18]

$$T(I_0) = 1 - \frac{\alpha_2(1-R)L_{eff}}{2\sqrt{2}} I_0, \quad (2.40)$$

onde, neste caso, é considerada a reflexão na primeira face da amostra, sendo R o coeficiente de reflexão de Fresnel [3].

A refração não linear pode também ser avaliada no caso de materiais com absorção não linear presente, fazendo, neste caso, duas medidas de varredura de intensidade, com abertura (refrativa) e sem abertura (absortiva). Nesta situação, uma simples divisão das curvas obtidas nos dois experimentos, dará uma curva puramente refrativa, a partir da qual o coeficiente de refração não linear pode ser obtido, através do ajuste teórico com a equação (2.39).

A técnica de varredura de intensidade é um método mais adequado para medidas de não linearidades de terceira ordem de amostras não homogêneas do que a técnica de varredura Z [36]. Esta técnica também tem a vantagem de poder ser usada para a caracterização das propriedades ópticas não lineares de materiais com baixo limiar de dano, tais como polímeros, vidros absorvedores e tecidos biológicos, pois na técnica de varredura Z a amostra é movida através do plano focal de uma lente convergente, experimentando assim altas intensidades de luz, o que pode levar tais materiais a danos irreversíveis.

Neste trabalho, utilizamos a técnica de varredura de intensidade, para a caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de vidros teluretos, conforme descreveremos no capítulo 3.

2.6 Conclusões

Neste capítulo, apresentamos uma breve discussão a respeito da interação não linear entre a luz e a matéria, onde descrevemos alguns processos ópticos não lineares importantes para o entendimento dos próximos capítulos. Descrevemos também as técnicas de varredura Z e de varredura de intensidade, que são utilizadas para a caracterização das propriedades ópticas de terceira ordem de origem eletrônica e/ou térmica de uma diversidade de materiais não lineares.

Referências Bibliográficas

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [2] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [3] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2^a Ed., Dover Publications Inc., Nova York, 1989.
- [4] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Nova York, 1984.
- [5] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2^a Ed. Academic Press, Nova York, 2003.
- [6] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3^a Ed. Prentice Hall, Londres, 1999.
- [7] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3^a Ed. John Wiley & Sons, Nova York, 1999.
- [8] G. P. Agrawal, *Nonlinear Fiber Optics*, Academic Press, Nova York, 1989.
- [9] A. Yariv, *Optical Electronics*, 4^a Ed. Saunders HBJ, London, 1991.
- [10] P. N. Butcher e D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge, Nova York, 1993.
- [11] D. H. J. O'Dell, S. Giovanazzi e C. Eberlein, *Phys. Rev. Lett* **92**, 250401 (2005).
- [12] C. Conti, M. Peccianti e G. Assanto, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 073901 (2003).
- [13] N. Ghofraniha, C. Conti, G. Ruocco e S. Trillo, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 043903 (2007).
- [14] C. R. Rosberg, F. H. Bennet, D. N. Neshev, P. D. Rasmussen, O. Bang, W. Krolikowski, A. Bjarklev e Y. S. Kivshar, *Opt. Exp.* **15**, 12145 (2007).
- [15] L.W. Tutt e T. F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* **17**, 299 (1993).
- [16] M. Sheik-Bahae, A. A. Said e E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [17] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* **QE26**, 760 (1990).
- [18] B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell e J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1317 (1996).
- [19] M. Falconieri, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 662 (1999).
- [20] J. T. Gopinath, M. Soljacic e E. P. Ippen, *J. Appl. Phys.* **96**, 6931 (2004).
- [21] A. G. Bezerra, A. S. L. Gomes Jr., C. P. Melo e C. B. Araújo, *Chem. Phys. Lett.* **276**, 445 (1997).
- [22] J. J. Rodrigues Jr., C. H. T. P. Silva, S. C. Zílio, L. Misoguti e C. R. Mendonça, *Opt. Materials* **20**, 153 (2002).

- [23] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov e T. Usmanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1602 (2001).
- [24] I. Gerdova e A. Haché, *Opt. Comm.* **246**, 205 (2005).
- [25] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller e S. D. Smith, *Opt. Lett.* **4**, 331 (1974).
- [26] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young e E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 405 (1992).
- [27] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae e E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **19**, 317 (1994).
- [28] W. Zaho e P. Palffy-Muhoray, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 673 (1994).
- [29] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez e P. Palffy-Muhoray, *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342 (2002).
- [30] J. Shen, R. D. Lowe e R. D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992).
- [31] M. Falconieri e G. Salvetti, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* **69**, 133 (1999).
- [32] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, *Appl. Opt.* **21**, 1663 (1982).
- [33] R. C. Leite, R. S. Moore e J. R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 141 (1964).
- [34] A. Gnoli, L. Razzari e M. Rigghini, *Opt. Exp.* **13**, 7976 (2005).
- [35] A. S. L. Gomes, E. L. Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa e R. E. de Araújo, *Opt. Exp.* **15**, 1712 (2007).
- [36] Q. Yang, J. T. Seo, S. Creekmore, D. Temple, A. Mott, N. Min, K. Yoo, S. Y. Kim e S. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 19 (2003).

Capítulo 3

Não Linearidades Ópticas de Terceira Ordem de Vidros Teluretos

3.1 Introdução

Materiais vítreos que apresentam altas não linearidades de terceira ordem têm sido extensivamente estudados nos últimos anos [1, 2, 3]. Novos tipos de sistemas vítreos com diferentes composições químicas são correntemente projetados para possuírem respostas ópticas não lineares grandes e rápidas, objetivando principalmente aplicações no desenvolvimento de dispositivos fotônicos [4-8]. Em particular, é bem conhecido que a presença de íons de metais pesados aumenta o índice de refração não linear do meio [9, 10]. Assim, várias famílias de vidros contendo íons de metais pesados têm sido desenvolvidas com o objetivo de explorar suas potencialidades para aplicações em fotônica, tal como, por exemplo, no chaveamento totalmente óptico [2, 11, 12].

Entre as famílias de vidros de metais pesados, os vidros à base do óxido de telúrio TeO_2 (vidros teluretos) têm atraído atenções como candidatos promissores para aplicações em fotônica, devido às suas excelentes características ópticas e físico-químicas. Os vidros teluretos são conhecidos por sua alta densidade, alto índice de refração linear ($\sim 2,0$) e ampla região de transparência óptica que se estende do visível ao infravermelho médio. Em geral, eles têm melhor resistência mecânica, durabilidade química e estabilidade térmica que outros sistemas vítreos, como por exemplo, os vidros fluoretos que também possuem várias aplicações em fotônica. Além do mais, a menor energia de fônons ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) dos vidros teluretos comparada com aquela dos vidros silicatos ($\sim 1150 \text{ cm}^{-1}$) resulta numa menor taxa de decaimento não radiativo quando dopados com íons terras raras [13].

Nos últimos anos, devido às excelentes características citadas acima, aliadas a alta solubilidade de íons terras raras, os vidros teluretos têm atraído grande interesse, quanto a sua utilização no desenvolvimento de dispositivos ópticos ativos voltados para aplicações em

telecomunicações, tais como: amplificadores banda larga em fibras [14-16], amplificadores em guia de onda planar [17], fontes de luz banda larga [18] e também como meios ativos para sistemas *lasers* [19-21].

Quanto às propriedades ópticas não lineares, os vidros à base do óxido de telúrio (TeO_2) exibem altas susceptibilidades de terceira ordem, e são considerados materiais ópticos não lineares promissores para aplicações em chaveamento totalmente óptico [22]. Recentemente, vários estudos teóricos e experimentais têm sido realizados objetivando entender a origem desta não linearidade, relacionando-a com a composição e a estrutura dos materiais à base de TeO_2 . Em geral, estes estudos têm revelado que tais materiais são constituídos por duas unidades estruturais básicas: o poliedro TeO_4 bi pirâmide trigonal (btp) e o TeO_3 pirâmide trigonal (tp) [23-25]. Comparando estas estruturas, observa-se que a unidade estrutural TeO_4 apresenta uma hiperpolarizabilidade maior que a TeO_3 , sendo, portanto, a principal responsável pelas propriedades ópticas não lineares de terceira ordem nos vidros à base de TeO_2 .

Neste capítulo apresentaremos os resultados das medidas de caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de cinco amostras de vidros teluretos com diferentes composições químicas. As medidas das não linearidades ópticas foram feitas utilizando à técnica de varredura de intensidade com um *laser* sintonizado em 810 nm, operando no regime pulsado de femtosegundos. Utilizamos a figura de mérito W para avaliarmos o desempenho dos vidros estudados para aplicação em chaveamento totalmente óptico.

3.2 Síntese e Propriedades Ópticas Lineares

As amostras dos vidros a base do óxido de telúrio, TeO_2 , objetos de estudo deste trabalho, foram preparadas no laboratório de Vidros e Datação da Faculdade de Tecnologia de São Paulo sob a orientação da professora Luciana R. P. Kassab. Cinco amostras com diferentes composições químicas foram utilizadas em nossos estudos, conforme podemos ver na tabela 3.1.

A síntese dos vidros foi realizada pelo método de fusão convencional [26], e seguiu o seguinte roteiro: primeiramente os constituintes sob a forma de pó, com 99,999 % de pureza química, foram misturados nas devidas proporções para a obtenção de cada sistema vítreo.

Em seguida a mistura foi levada ao forno, em cadinho de platina para ser fundida em atmosfera ambiente (ar), numa temperatura entre 750 e 1050 °C, por um intervalo de tempo de 0,5 a 2 h, dependendo da composição do vidro. Depois, a mistura derretida foi vertida em molde de bronze pré-aquecido com volume de aproximadamente 11 X 10 X 2 mm³ e recozida a 250-400 °C por mais 3 horas para evitar tensões internas. Em seguida, o forno foi desligado e a amostra foi resfriada lentamente até atingir a temperatura ambiente. Vidros com características homogênea, transparente e tonalidade amarelada foram obtidos. As amostras foram polidas cuidadosamente para a caracterização das propriedades ópticas lineares e não lineares dos vidros.

A caracterização das propriedades ópticas lineares destes vidros consistiu das medidas do índice de refração, do espectro de absorção nas regiões do ultravioleta (UV) e visível (VIS) e do espectro de transmissão no infravermelho (IV).

Tabela 3.1: Composição dos vidros teluretos, índice de refração linear, coeficiente de absorção linear e comprimento de onda de corte no visível e infravermelho.

Vidros	Composição	n_0	α_0 (cm ⁻¹)	Comprimento de Onda de Corte no Visível (nm)	Comprimento de Onda de Corte no Infravermelho (nm)
B3	TeO ₂ -BaO	2,1	1,0	420	5920
B4	TeO ₂ -Nb ₂ O ₅	2,1	1,2	427	5405
Q1	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-PbO	2,1	1,0	422	5935
Q2	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-GeO ₂	2,0	0,7	421	5860
Q3	TeO ₂ -GeO ₂ -BaO-Nb ₂ O ₅	1,9	1,0	404	5320

O índice de refração linear das amostras foi determinado para o comprimento de onda de 632,8 nm por meio da medida do ângulo de Brewster, utilizando um *laser* de He-Ne. Já os espectros de absorção e transmissão óptica foram obtidos utilizando dois espectrofotômetros operando na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) e na região do infravermelho (IV) médio, respectivamente.

Estes vidros apresentaram altos índices de refração linear, em torno de 2,0, conforme listado na tabela 3.1, porém com uma ligeira diferença a depender da composição química. As composições contendo GeO₂ foram as que apresentaram os menores valores, como indicado

na literatura [27], e estão dentro dos valores esperados para os vidros à base de óxido de telúrio [3, 27].

Segundo a regra de Miller [28], a susceptibilidade de terceira ordem é dependente da susceptibilidade de primeira ordem, e cresce com o aumento do índice de refração linear. Já de acordo com Dimitrov e Sakka [29] o índice de refração não linear dos óxidos cresce com o aumento do índice de refração linear e com a diminuição do *gap* de energia, o que é atribuído ao aumento da metalicidade do óxido. De acordo com Lines [22] este critério também é válido para os vidros à base do óxido de telúrio TeO_2 (vidros teluretos). Desta forma, é esperado que os vidros teluretos, objetos deste trabalho, também apresentem altos índices de refração não linear.

As curvas dos coeficientes de absorção e transmissão óptica das cinco amostras estudadas estão mostradas na figura 3.1. As medidas de absorção óptica foram feitas na região do UV-VIS entre 300 e 850 nm, e as de transmissão óptica na região do infravermelho médio entre 2,5 e 7 μm . Destas curvas, podemos observar que os vidros apresentam uma ampla região de transparência que se estende do visível ao infravermelho próximo. Na média, os vidros apresentaram uma janela de transparência indo de 400 a 6000 nm, aproximadamente. A janela de transmissão de cada amostra foi avaliada a partir dos comprimentos de onda de corte obtidos das curvas de absorção e transmissão. Os respectivos comprimentos de onda de corte nas regiões do VIS e IV estão listados na tabela 3.1. Nesta tabela também encontram-se os valores dos coeficientes de absorção linear das amostras medidos utilizando um *laser* sintonizado em 810 nm.

Vemos na tabela 3.1 que a posição do comprimento de onda de corte muda com a composição química do vidro. O menor comprimento de onda de corte na região do VIS está em torno de 404 nm para a amostra Q3. Já na região do infravermelho médio, a amostra Q1 é a que apresenta o maior comprimento de onda de corte em torno de 5935 nm. Este aumento na janela de transparência na região do infravermelho para a amostra Q1, é devido à adição dos elementos pesados Zn e Pb na sua composição química.

Como descrito anteriormente, a mesma situação ocorreu para a amostra Q2 devido à adição do Zn, o que lhe garantiu o segundo maior comprimento de onda de corte (5860 nm). Observamos também duas bandas de absorção na região do infravermelho centradas em 3,2 e 4,2 μm . A banda centrada em 3,2 μm está associada à presença de grupos residuais hidroxilas (OH). A presença de grupos OH nas amostras pode ter sido originada dos componentes constituintes, contendo água na superfície, e/ou do OH presente no ar, que não foram completamente eliminados durante o processo de síntese. Já a banda de absorção centrada em

4,2 μm pode ser atribuída à presença de CO_2 no compartimento de amostra do equipamento (espectrofotômetro IV) durante a realização das medidas dos espectros de transmissão.

A ampla janela de transparência, aliada a boa solubilidade de íons terras raras pelos vidros teluretos, faz destes vidros bons candidatos a matrizes hospedeiras para o desenvolvimento de dispositivos ópticos ativos com aplicação em telecomunicações, como por exemplo, meios ativos para *lasers* [21].

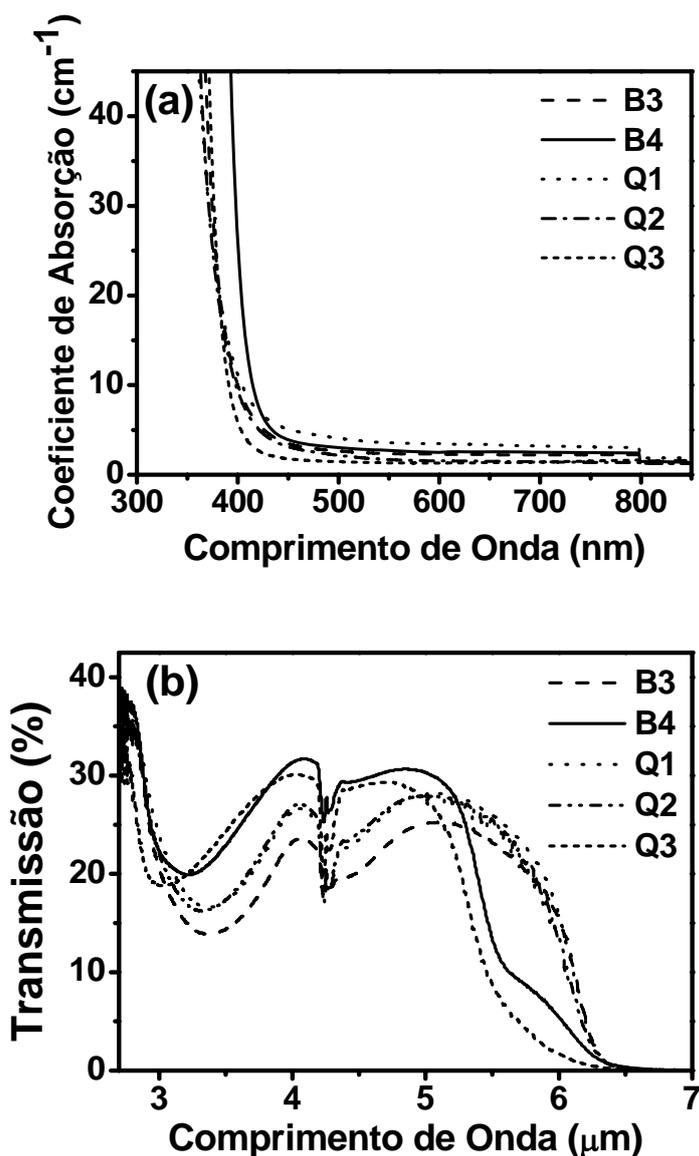


Figura 3.1: Espectros de (a) absorção no ultravioleta-vísivel e (b) de transmissão no infravermelho médio para os vidros teluretos estudados.

3.3 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem

As propriedades ópticas não lineares de refração e absorção dos vidros teluretos foram investigadas empregando a técnica de varredura de intensidade [30]. Os detalhes desta técnica foram apresentados no capítulo 2.

Embora nossas amostras apresentassem uma boa homogeneidade e qualidade óptica, além de um alto limiar de dano, elas tinham faces ligeiramente não paralelas. Assim, essa condição entre as faces, aliada ao alto índice de refração linear apresentado pelos vidros, provocavam grandes desvios na direção de propagação do feixe. Isto, conseqüentemente, levava a constantes desalinhamentos durante uma medida de varredura Z [31], o que ocasionou um sério problema para o emprego desta técnica. Por outro lado, a técnica de varredura de intensidade, por manter a amostra sob investigação parada, não apresentou este problema de desalinhamento, o que nos motivou a utilizá-la como técnica de medida na caracterização das propriedades ópticas não lineares destes vidros. Conforme Yang e colaboradores [32] a técnica de varredura de intensidade é um método mais adequado do que a varredura Z para medidas de não linearidades de terceira ordem de amostras não homogêneas, com baixo limiar de dano ou faces não paralelas.

O arranjo experimental da técnica de varredura de intensidade que utilizamos está mostrado na figura 3.2. Um *laser* de Titânio de Safira operando no regime *modelocked*, sintonizado em 810 nm, e emitindo pulsos de 200 fs, a uma taxa de repetição de 76 MHz, foi utilizado como nossa fonte de luz. Um seletor de pulsos (SP) foi empregado para reduzir a taxa de repetição para 1 kHz com o objetivo de evitarmos o aparecimento de efeitos acumulativos (efeitos térmicos). O feixe do *laser* foi focalizado por uma lente convergente de 7,5 cm de comprimento focal precedida por um conjunto de placa de meia onda e polarizador (PMO-POL). A placa de meia-onda (PMO) foi montada em um estágio de rotação controlado por computador para permitir uma mudança contínua na intensidade do feixe incidente durante as medidas.

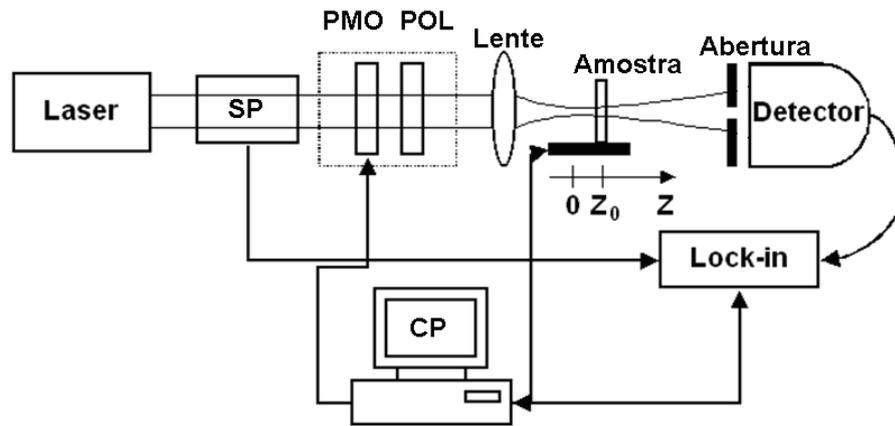


Figura 3.2: Arranjo experimental para medidas de não linearidades ópticas usando a técnica de varredura de intensidade.

A amostra do material sob estudo foi montada num estágio transladador e posicionada a uma distância z_0 do plano focal da lente utilizando um motor de passo controlado por computador. A luz transmitida através de uma pequena abertura posicionada no campo distante foi medida por um detector como uma função da intensidade do feixe incidente sobre a amostra. O sinal detectado foi intensificado por um amplificador *lock-in* e em seguida adquirido, processado e armazenado por um computador pessoal (CP). Para obter a curva de transmitância normalizada, outra medida foi feita colocando a amostra numa posição longe do plano focal, onde os efeitos não lineares eram desprezíveis, conforme procedimento descrito na seção 2.5.3 do capítulo anterior.

No entanto, para caracterizarmos as propriedades ópticas não lineares dos materiais sob investigação, com certo grau de precisão, é necessário calibrar o sistema de medida. Com o procedimento de calibração, que descreveremos a seguir, obtivemos os seguintes parâmetros geométricos: cintura mínima do feixe w_0 , comprimento de difração z_0 , fator de abertura S , e posições da amostra a e d relativas ao foco e ao plano da abertura, respectivamente. Usando este procedimento, podemos também avaliar a qualidade do perfil transversal do feixe do *laser*, ou seja, o quanto o perfil do feixe desvia do modelo Gaussiano utilizado na análise teórica da técnica de varredura de intensidade, conforme descrito na seção 2.5.3. Vale a pena salientar que a obtenção dos parâmetros geométricos é muito importante para a caracterização das propriedades ópticas não lineares do material sob investigação, ou seja, para uma determinação mais precisa dos valores dos coeficientes não lineares de refração n_2 e absorção α_2 .

O nosso procedimento de calibração consistiu, inicialmente, de uma medida de varredura Z refrativa usando uma amostra de referência, para a obtenção dos parâmetros geométricos do sistema e a avaliação da qualidade do feixe. Em seguida, fizemos uma medida de varredura de intensidade para verificarmos o alinhamento do sistema. Para este propósito, utilizamos o dissulfeto de carbono, CS_2 , em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura como amostra de referência e fizemos uma medida de varredura Z refrativa. A curva de transmitância refrativa obtida durante este processo de calibração está mostrada na figura 3.3(a). Usando o procedimento descrito no capítulo 2, para a técnica de varredura Z , os parâmetros geométricos foram obtidos, e determinamos o valor de n_2 para o CS_2 , que foi de $2,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Feito a calibração, a amostra de CS_2 foi então posicionada no pico da curva de transmitância, e uma medida de varredura de intensidade foi realizada. A curva de transmitância característica de uma medida de varredura de intensidade para o CS_2 está mostrada na figura 3.3(b). Utilizando os valores obtidos para os parâmetros geométricos na expressão (2.39), obtivemos através de um ajuste com a curva experimental da figura 3.3(b) o valor para o índice de refração não linear do CS_2 de $2,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$. Por este procedimento, podemos constatar que os valores medidos para n_2 do CS_2 , usando tanto a técnica de varredura Z , quanto à técnica de varredura de intensidade, apresentaram uma boa concordância entre si, e com os resultados encontrados na literatura no regime de femtosegundos [33, 34]. Observamos também, pelo ajuste teórico na figura 3.3(a), que a curva de varredura Z para o CS_2 desviou muito pouco do modelo teórico para feixe Gaussiano [31]. Portanto, estes fatos nos indicam que, os parâmetros geométricos do arranjo de varredura de intensidade foram determinados com precisão e que o feixe do *laser* possuía um perfil Gaussiano de intensidade.

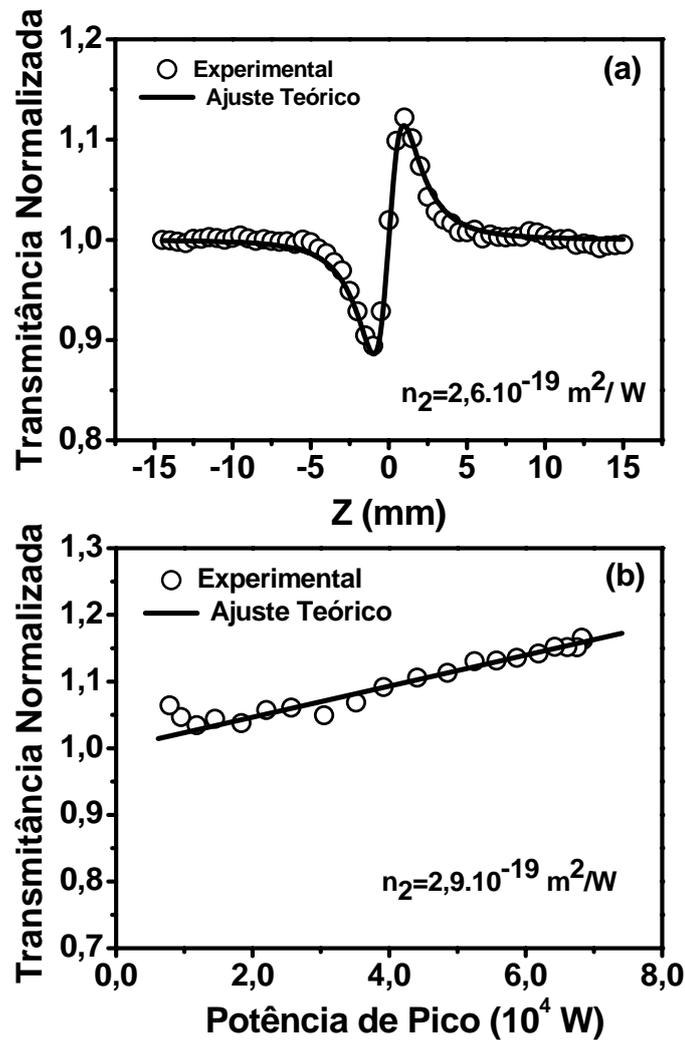


Figura 3.3: Curvas de medidas de refração não linear do CS₂ usando (a) a técnica de varredura Z e (b) a técnica de varredura de intensidade, obtidas durante o procedimento de calibração do sistema de medida.

Assim, com o sistema calibrado e alinhado realizamos as medidas dos coeficientes não lineares de refração e absorção para as amostras dos vidros teluretos sob estudo. Na figura 3.4 mostramos os resultados típicos das curvas de varredura de intensidade na configuração fenda fechada. A inclinação positiva destas curvas indica um caráter auto-focalizador ($n_2 > 0$) para todas as composições vítreas.

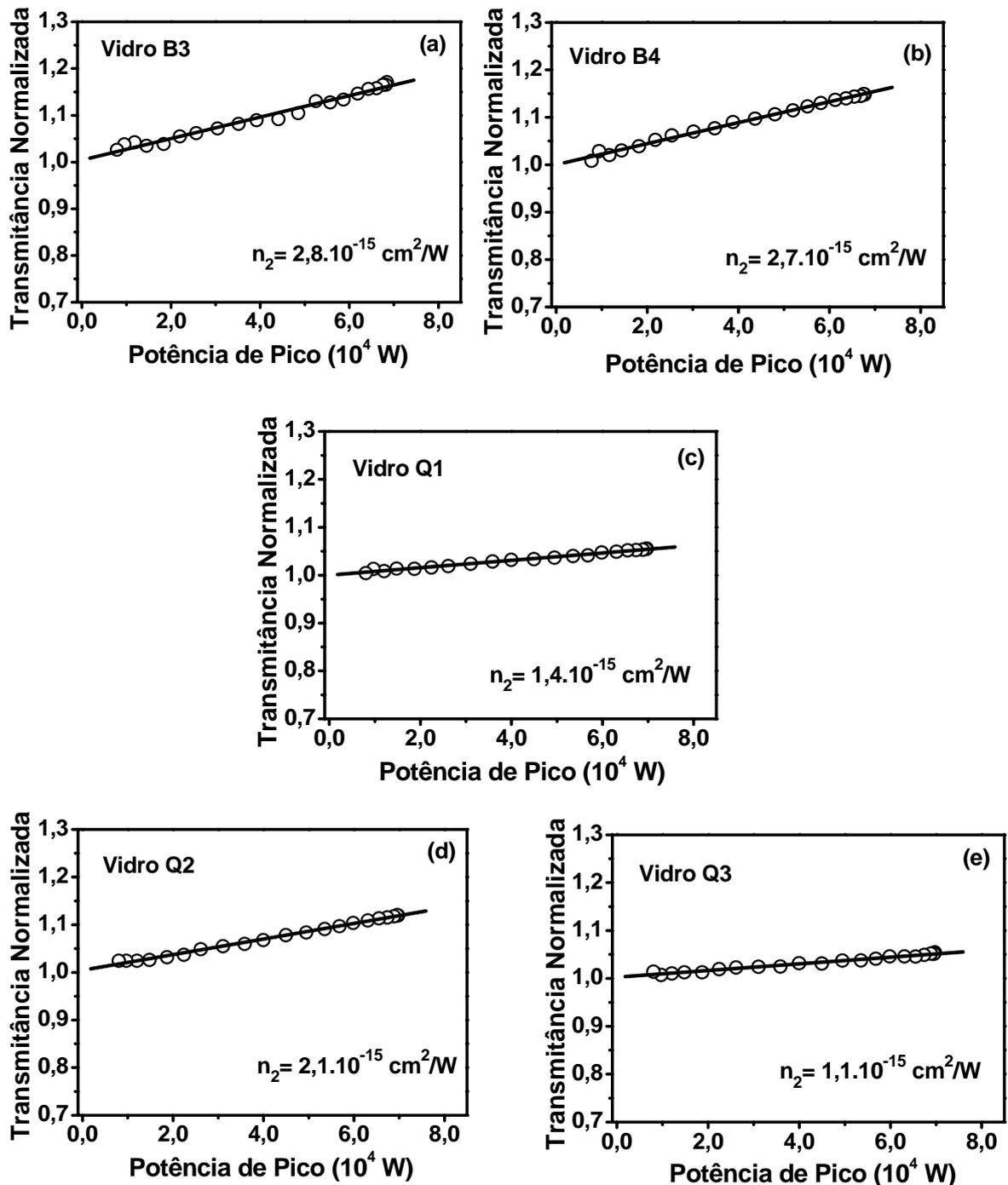


Figura 3.4: Curvas de medidas de refração não linear para os cinco vidros teluretos estudados usando a técnica de varredura de intensidade. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico usando a equação (2.39).

Por outro lado, analisando a inclinação das curvas da figura 3.5, obtidas das medidas de varredura de intensidade com a fenda removida, não foi possível observar nenhuma absorção não linear para o intervalo de potências de pico utilizado em nosso experimento, mesmo com o comprimento de onda do *laser* de excitação estando dentro da banda de absorção dos vidros num processo de absorção de dois fótons. De fato, nenhuma variação na

transmitância das amostras em função da intensidade do feixe de excitação foi observada, implicando num coeficiente de absorção de dois fótons inferior ao limite de detecção do nosso sistema de medida ($0,1 \text{ cm/GW}$).

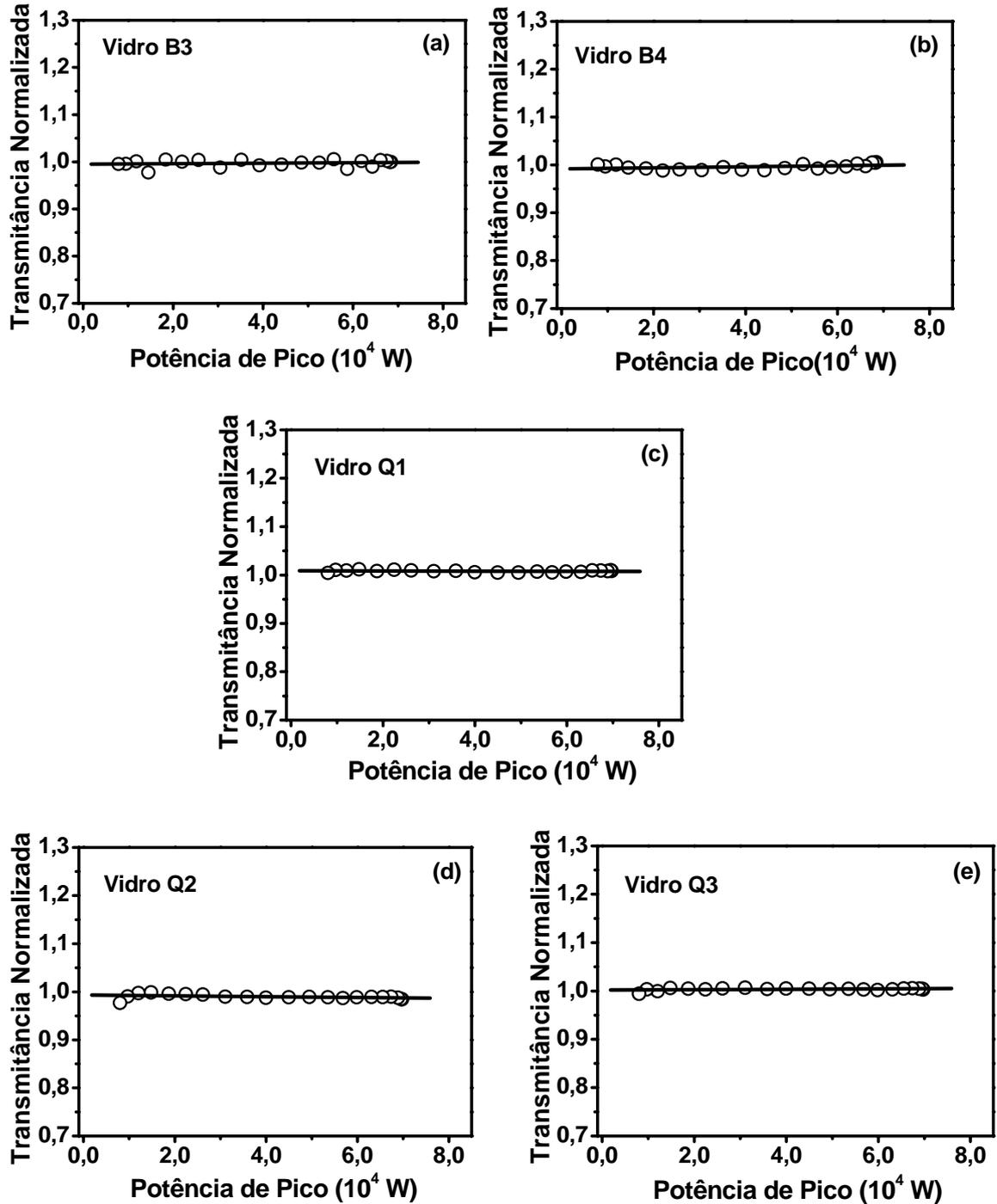


Figura 3.5: Curvas de medidas de absorção não linear para os cinco vidros teluretos estudados usando a técnica de varredura de intensidade. A linha sólida corresponde ao ajuste teórico usando a equação (2.40).

Para assegurarmos que não houve nenhuma influência de efeitos térmicos nas medidas de n_2 , fizemos uma nova medida de varredura de intensidade refrativa para a amostra B3, usando desta vez uma taxa de repetição de pulsos de 300 Hz. Esta taxa foi obtida ajustando o fator de divisão no seletor de pulsos. Na figura 3.6 mostramos as curvas de transmitância normalizada para a medida de refração não linear da amostra B3 usando taxas de repetição de 300 Hz e de 1 kHz, respectivamente. Observamos que as inclinações das duas curvas são aproximadamente iguais. Avaliamos o valor n_2 deste vidro na taxa de repetição de 300 Hz, e obtivemos um valor de $2,6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$. Este valor, dentro do erro experimental, é o mesmo obtido quando medido numa taxa de repetição de 1 kHz, que foi igual a $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$.

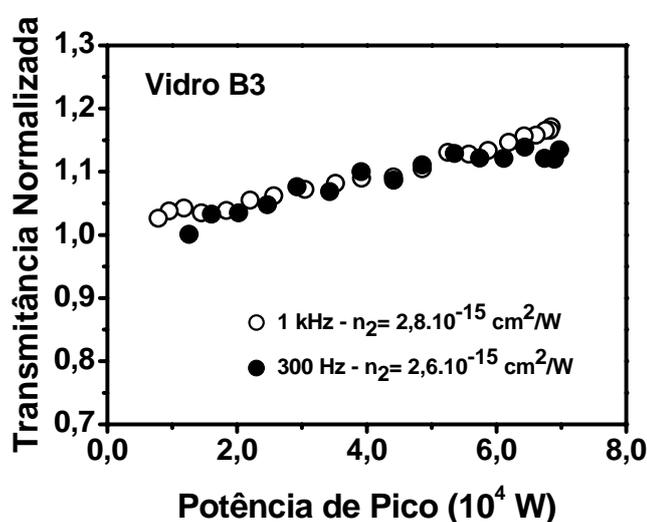


Figura 3.6: Curvas de transmitâncias refrativas normalizadas para a amostra B3, nas taxas de repetição de 300 Hz e de 1 kHz.

Como discutido no capítulo 2, fenômenos de refração não lineares são devidos a vários mecanismos físicos. Particularmente, em vidros, a refração não linear pode ser devido a processos físicos tais como: deformação da nuvem eletrônica (polarização eletrônica), efeito de eletrostricção ou efeito térmico. A deformação da nuvem eletrônica é um processo rápido, e seu tempo de resposta é da ordem de 10^{-15} s. Já a eletrostricção apresenta uma resposta temporal da ordem de 10^{-9} s, e o efeito térmico sendo um processo mais lento, cujo tempo de resposta é da ordem de 10^{-3} s [35]. Portanto, como efeitos termo-ópticos não deveriam ser relevantes para as não linearidades medidas, devido à baixa taxa de repetição e a curta duração dos pulsos utilizados, é indicativo que a resposta óptica não linear apresentada pelos vidros teluretos a uma excitação ultra-rápida, da ordem de femtosegundos, seja primariamente de origem puramente eletrônica.

Para avaliar a possibilidade da utilização de materiais ópticos não lineares como dispositivos para chaveamento totalmente óptico faz-se necessária a avaliação das figuras de méritos W e T , que levam em conta o desempenho do chaveador frente à saturação do índice de refração não linear e a absorção de dois fótons, respectivamente. Desta forma, materiais ópticos apropriados para tal aplicação, devem possuir valores de n_2 suficientemente grandes para se conseguir o chaveamento numa espessura da amostra comparável ao comprimento de absorção. Sendo assim, um bom material para o chaveamento totalmente óptico, usando uma configuração Fabry-Perot não linear, deve satisfazer a condição $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0 > 0,27$ [36], onde Δn_{\max} é a máxima mudança de índice de refração não linear, limitada pela saturação.

Por outro lado, a absorção de dois fótons pode tornar-se uma limitação fundamental para qualquer material não linear que apresente n_2 alto, utilizado para chaveamento totalmente óptico baseado num índice de refração dependente da intensidade. Neste caso, a condição para se conseguir o chaveamento é que o valor requerido para $T = 2\alpha_2 \lambda / n_2$ seja menor do que um ($T < 1$) [37]. Na tabela 3.2, mostramos os resultados obtidos para W . Os cálculos de W foram feitos para valores de Δn_{\max} correspondendo à maior intensidade utilizada em nossos experimentos. Já a figura de mérito T não pôde ser avaliada, pelo fato de que os coeficientes de absorção não linear α_2 foram muito menores que a resolução do nosso sistema (0,1 cm/GW).

Tabela 3.2: Propriedades ópticas não lineares e figura de mérito W dos vidros teluretos.

Vidro	Composição	n_2^e ($10^{-15} \text{cm}^2/\text{W}$)	α_2 (cm/GW)	$W > 0,27$
B3	TeO ₂ -BaO	2,8	< 0,1	0,53
B4	TeO ₂ -Nb ₂ O ₅	2,7	< 0,1	0,42
Q1	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-PbO	1,4	< 0,1	0,27
Q2	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-GeO ₂	2,1	< 0,1	0,52
Q3	TeO ₂ -GeO ₂ -BaO-Nb ₂ O ₅	1,1	< 0,1	0,20

Desta forma, os resultados apresentados na tabela 3.2 indicam que, exceto para a amostra Q3, todos os demais vidros apresentam um grande potencial para a construção de

dispositivos com aplicação em chaveamento totalmente óptico ultra-rápido [38]. Vale a pena salientar que em nossos cálculos o valor de intensidade usado foi menor que aquele para provocar o dano do material ou entrar no regime de saturação do índice de refração não linear, como podemos observar nas curvas de varredura de intensidade refrativa mostradas na figura 3.4. Portanto, o valor de Δn_{\max} na prática é ainda maior e com isso os valores de W são melhores do que aqueles que apresentamos na tabela 3.2.

3.4 Conclusões

Neste capítulo, apresentamos a caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de cinco amostras de vidros teluretos com diferentes composições. Utilizamos para esta caracterização a técnica de varredura de intensidade com um *laser* sintonizado em 810 nm e operando no regime pulsado de femtosegundo. As amostras apresentaram uma não linearidade auto-focalizadora, com valores de n_2 entre $1,1 \cdot 10^{-15}$ e $2,8 \cdot 10^{-15}$ cm²/W. Nenhuma absorção não linear foi observada para estes vidros. A figura de mérito $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0$ foi avaliada para cinco amostras estudadas. No entanto, a condição $W > 0,27$ foi obtida para quatro das cinco amostras, indicando que os vidros teluretos são potenciais candidatos para aplicações em chaveamento totalmente óptico no regime de femtosegundos.

Referências Bibliográficas

- [1] C. Sai-Sai, W. Shu-Feng, T. Hai-Zeng, W. Zhen-Wei, Y. Hong. L. Chang-Gui, G. Qi-Huang e Z. Xiu-Jian, *Chin. Phys. Lett.* **24**, 727 (2007).
- [2] T. Hasegawa, T. Nagashima e N. Sugimoto, *Opt. Comm.* **250**, 411 (2005).
- [3] E. Yousef, M. Hotzel, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* **342**, 82 (2004).
- [4] A. S. L. Gomes, E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa, R. E. de Araújo, F. P. Mezzapesa, I. C. S. Carvalho e P. G. Kazansky, *J. Appl. Phys.* **101**, 033115 (2007).
- [5] C. Quémard, F. Smektala, V. Couderc, A. Barthélémy e J. Lucas, *J. Phys. and Chem. of Solids* **62**, 1435 (2001).
- [6] J. T. Gopinath, M. Soljacic e E. P. Ippen, *J. Appl. Phys.* **96**, 6931 (2004).
- [7] A. Zakery e S.R. Elliott, *J. Non-Cryst. Solids* **330**, 1 (2003).
- [8] E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, M. Nalin e Y. Messaddeq, *J. Appl. Phys.* **97**, 013505 (2005).
- [9] K. Tanaka e N. Minamikawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121112 (2005).
- [10] T. Lin, Q. Yang, J. Si, T. Chen, F. Chen, X. Wang, X. Hou e K. Hirao, *Opt. Comm.* **275**, 230 (2007).
- [11] C. B. de Araújo, E. L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs e L. R. P. Kassab, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 221904 (2005).
- [12] N. Sugimoto, *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1083 (2002).
- [13] Z. Pan e S. H. Mogan, *J. Non-Cryst. Solids* **210**, 130 (1997).
- [14] C. Dong-Dan, Z. Qin-Yuan, L. Yue-Hui, X. Shan-Hui, Y. Zhong-Min, D. Zai-De, e J. Zhong-Hong, *Chin. Phys.* **15**, 2902 (2006).
- [15] T. Tamaoka, S. Tanabe, S. Ohara, H. Hayashi, N. Sugimoto, *J. Alloys and Comp.* **408-412**, 848 (2006).
- [16] A.B. de Souza, M.T. de Araujo, M.V.D. Vermelho, F.C. Cassanjes, S.J.L. Ribeiro e Y. Massaddeq, *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 94 (2007).
- [17] S.Q. Man, E.Y.B. Pun e P.S. Chung, *Opt. Comm.* **168**, 369 (1999).
- [18] L. Huang, A. Jha, S. Shen e X. Liu, *Opt. Exp.* **12**, 2429 (2004).
- [19] M. Jayasimhadri, L. R. Moorthy, K. Kojima, K. Yamamoto, N. Wada e N. Wada, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 7705 (2005).
- [20] P. Nandi e G. Jose, *IEEE J. Quantum Elecron.* **42**, 1115 (2006).

- [21] M. A. R. C. Alencar, R. F. Souza, M. V. D. Vermelho, Maria T. de Araújo, J. M. Hickmann, R. Kobayashi, L. R. P. Kassab e M. J. V. Bell, *Proc. of SPIE* **6100**, 610014 (2006).
- [22] M. E. Lines, *J. Appl. Phys.* **69**, 6876 (1991).
- [23] S. Suehara, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi e S. Inoue, *Phys. Rev. B* **70**, 205121 (2004).
- [24] J. Lin, W. Huang, Z. Sun, C. S. Ray e D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **336**, 189 (2004).
- [25] A. Berthereau, E. Fargin, A. Villezusanne, R. Olazcuaga, G. L. Flem e L. Ducasse, *J. Solid State Chem.* **126**, 143 (1996).
- [26] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [27] F. C. Cassanjes, *Vidros à Base de Óxido de Telúrio para Dispositivos Fotônicos*, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, São Paulo, 2003.
- [28] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Nova York, 1984.
- [29] V. Dimitrov e S. Sakka, *J. Appl. Phys.* **79**, 1741 (1996).
- [30] B. Taheri, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell e J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1317 (1996).
- [31] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan e E. W. V. Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [32] Q. Yang, J. T. Seo, S. Creekmore, D. Temple, A. Mott, N. Min, K. Yoo, S. Y. Kim e S. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 19 (2003).
- [33] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, B. Lavorel, R. Chauv, E. Koudoumas e X. Michaut, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 318 (2003).
- [34] A. Gnoli, L. Razzari e M. Righini, *Opt. Exp.* **13**, 7976 (2005).
- [35] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2^a Ed. Academic Press, Nova York, 2003.
- [36] M.A. Camacho, A.K. Kar, B.S. Wherrett, M. Bakarezos, R. Rangel-Rojo, S. Yamada, H. Matsuda, H. Kasai e H. Nakanishi, *Opt. Comm.* **251**, 376 (2005).
- [37] V. Mizrahi, K. W. DeLong, G. I. Stegeman, M. A. Saifi e M. J. Andrejco, *Opt. Lett.* **14**, 1140 (1989).
- [38] R. F. Souza, M. A. R. C. Alencar, J. M. Hickmann, R. Kobayashi e L. R. P. Kassab, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 171917 (2006).

Capítulo 4

Propriedades Ópticas Não Lineares de Materiais Orgânicos

4.1 Introdução

Um grande número de aplicações em óptica, fotônica e optoeletrônica tem sido desenvolvido baseado nas propriedades ópticas não lineares de materiais. Diferentes tipos de materiais vêm sendo estudados e projetados objetivando seu uso em dispositivos ópticos. Vários relatos sobre novos materiais ópticos são correntemente encontrados na literatura [1-3], nos quais estes materiais apresentam propriedades ópticas não lineares grandes de origem eletrônica ou térmica.

Geralmente, no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, tais como chaveadores totalmente ópticos, materiais com respostas ópticas não lineares grandes e rápidas são desejáveis. Por outro lado, materiais com respostas não lineares grandes, porém lentas podem ser úteis para outras aplicações. Por exemplo, o efeito de auto-desfocalização, que muitos materiais apresentam, pode ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos limitadores ópticos baseados na refração não linear de origem térmica [4].

Uma outra aplicação da não linearidade óptica de origem térmica está no campo da espectroscopia, onde as propriedades termo-ópticas de um material podem ser exploradas para medir coeficientes de absorção linear ou não linear muito pequenos. Por exemplo, a técnica de lente térmica é um método muito sensível para medidas de absorção linear [5]. Enquanto que, explorando a resposta termo-óptica de um meio e usando a técnica de varredura Z com *lasers* pulsados operando com alta taxa de repetição, pode-se medir coeficientes de absorção não lineares muito pequenos [6].

Efeitos ópticos não lineares em meios não locais têm sido extensivamente estudados nos últimos anos [7-9]. Em particular, materiais orgânicos podem apresentar não linearidades ópticas grandes de origem térmica [10]. Estas não linearidades termo-ópticas podem

apresentar um caráter de não localidade como uma consequência do processo de condução de calor [7]. Devido a esta propriedade, a propagação de feixes e o caráter da interação entre sólitons podem ser fortemente modificados dentro destes meios [8, 9], por exemplo.

Neste capítulo apresentaremos o estudo das propriedades ópticas não lineares de alguns compostos orgânicos: o óleo de mamona e os líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆).

4.2 Arranjo experimental

As medidas das propriedades ópticas não lineares dos compostos sob estudo, neste trabalho, foram feitas utilizando a técnica de varredura Z [11, 12]. Os experimentos foram realizados no regime de excitação CW em 514 nm e com pulsos de femtosegundos em 810 nm. Na figura 4.1 mostramos o arranjo experimental utilizado.

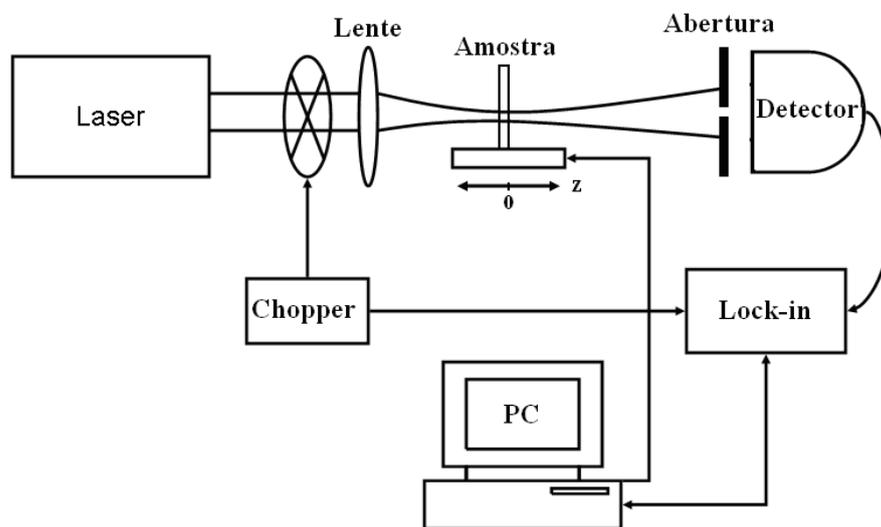


Figura 4.1: Arranjo experimental da técnica de varredura Z para medidas de não linearidades ópticas.

Para as medidas das propriedades ópticas não lineares dos compostos no regime CW, utilizamos um *laser* argônio sintonizado em 514 nm. Já no regime pulsado de femtosegundos, a fonte de luz utilizada foi um *laser* de Titânio de Safira operando no regime *modelocked*,

sintonizado em 810 nm, produzindo pulsos de 200 fs, numa taxa de repetição de 76 MHz. Em ambos os casos, o feixe do *laser* foi modulado por um *chopper* e focalizado na amostra por uma lente convergente de 7,5 cm de comprimento focal. A amostra consistiu de uma cubeta de quartzo de 1 mm contendo uma pequena quantidade do material a ser investigado. A amostra foi montada num estágio de translação e movida em torno do foco da lente ($z = 0$) por um motor de passo controlado por computador (PC). A luz transmitida foi então medida em função da posição da amostra por um detector conjugado a uma abertura (íris) colocado no campo distante. O sinal detectado foi intensificado por um amplificador *lock-in* e depois processado por um computador (PC). O efeito da cubeta foi subtraído fazendo uma varredura Z com a cubeta vazia. As medidas de absorção não linear foram feitas usando o mesmo arranjo experimental, mas com a íris removida.

Para investigar a origem da não linearidade dos compostos sob estudo, experimentos também foram feitos no regime de femtosegundos com o *laser* operando em baixa taxa de repetição de pulsos. Neste caso, usamos um seletor de pulsos, para reduzir a taxa de repetição para 1 kHz com o intuito de evitarmos o aparecimento de efeitos térmicos acumulativos. Uma descrição detalhada do arranjo experimental no regime pulsado com baixa taxa de repetição pode ser vista no capítulo 5.

As medidas do índice de refração n_2 e do coeficiente de absorção α_2 não lineares, bem como do coeficiente termo-óptico dn/dT das amostras investigadas foram realizadas para ambos os comprimentos de onda, usando os métodos e as equações descritas nas seções 2.5.1 e 2.5.2 desta tese.

4.3 Óleo de Mamona

O óleo de mamona é um óleo vegetal extraído da semente da planta *Ricinus communis* Linn (nome popular: mamoeira). Em termos de sua constituição molecular, o óleo de mamona é uma mistura de triglicerídeos, predominantemente ($\sim 90\%$) derivados de um ácido graxo hidroxilado e não saturado ($C_{18}H_{34}O_3$), chamado de ácido ricinoléico [13]. Uma ilustração esquemática da estrutura molecular do óleo de mamona pode ser vista na figura 4.2, onde é mostrado a estrutura do triglicerídeo predominante.

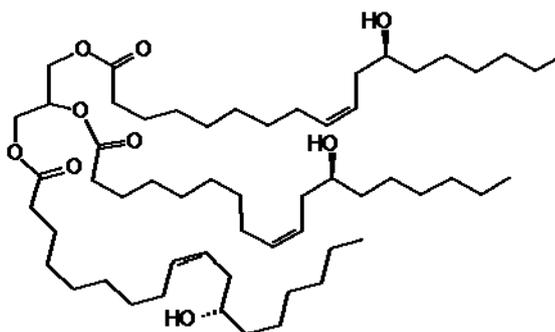


Figura 4.2: Estrutura molecular típica do triglicerídeo predominante no óleo de mamona.

As propriedades características do óleo de mamona incluem densidade (0,956 – 0,963 g/ml) e viscosidade (9,5 – 10,0 dPa.s) maiores que dos triglicerídeos comuns encontrados em outros óleos vegetais e seus baixos pontos de fusão (5°C) e de solidificação (-12°C a -18°C). Este óleo é particularmente interessante por causa de suas diversas aplicações em vários ramos da indústria de manufatura, sendo uma matéria-prima chave para a produção de diversos produtos. Por exemplo, ele pode ser usado na fabricação de tintas e isolantes, serve como lubrificante na aeronáutica, como base na manufatura de cosméticos e de muitos tipos de drogas farmacêuticas. O óleo de mamona também é empregado na fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, germicidas, óleos lubrificantes de baixa temperatura, colas e aderentes, como base para fungicidas e inseticidas, tintas de impressão e vernizes, além de nylon e material plástico, etc.. Outra aplicação muito importante deste óleo tem sido desenvolvida na área dos combustíveis limpos, o chamado biodiesel. O óleo de mamona também apresenta propriedades ópticas lineares interessantes, tais como atividade óptica (apresentando uma rotação óptica entre $+3,5^{\circ}$ e $+6,0^{\circ}$), um índice de refração de $\sim 1,47$ e uma boa transparência óptica na região espectral que vai do visível ao infravermelho próximo, como pode ser visto do espectro de absorção medido, mostrado na figura 4.3.

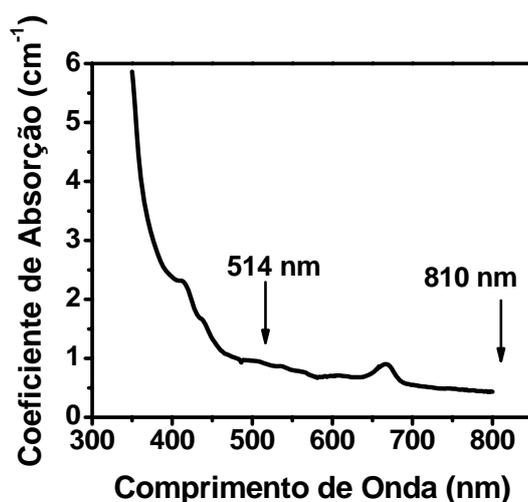


Figura 4.3: Espectro de absorção linear do óleo de mamona. As setas indicam os comprimentos de onda dos *lasers* utilizados nos experimentos.

Recentemente, foi mostrado que o óleo de mamona é um estabilizador muito bom para sistemas coloidais contendo nanopartículas de ouro de diferentes formas e tamanhos [14], e que estes colóides apresentam um grande efeito de auto-modulação de fase espacial [15]. Em outra recente investigação sobre o comportamento não linear deste óleo, demonstrou-se uma interação não local entre sólitons espaciais escuros [16]. O óleo de mamona também foi utilizado para preencher os espaços vazios de um pedaço de fibra de cristal fotônico. Este novo sistema demonstrou-se útil para o estudo da propagação da luz em meios periódicos bidimensionais não lineares e discretos, onde foi demonstrada a possibilidade do seu uso como um dispositivo limitador de potência totalmente óptico, discreto e sintonizável [17]. Entretanto, a literatura carece de uma caracterização das propriedades ópticas não lineares do óleo de mamona, objetivando obter os valores do índice de refração e do coeficiente de absorção não lineares bem como a sua origem física. Nesta seção, relataremos os estudos de caracterização das propriedades ópticas não lineares do óleo de mamona.

4.3.1 Resultados e Discussões

Na figura 4.4 mostramos as curvas de transmitâncias normalizadas obtidas das medidas de varredura Z , nas configurações fenda fechada e fenda aberta, como uma função da posição normalizada da amostra z/z_0 . Neste caso empregamos o *laser* sintonizado em

810 nm, operando no regime pulsado de femtosegundos (200 fs) e em alta taxa de repetição de pulsos (76 MHz). Conforme podemos ver na figura 4.4(a), uma curva de transmitância típica de uma varredura Z refrativa foi obtida. O perfil pico-vale desta curva é um indicativo de que o óleo de mamona apresenta uma não linearidade auto-desfocalizadora. Da diferença entre as transmitâncias normalizadas no pico e no vale ΔT_{pv} , determinamos a partir da equação (2.34), que o óleo de mamona em 810 nm possui um índice de refração não linear n_2 de $-1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$. Por outro lado, este óleo não apresentou qualquer sinal de absorção não linear neste comprimento de onda, conforme podemos verificar na curva mostrada na figura 4.4(b).

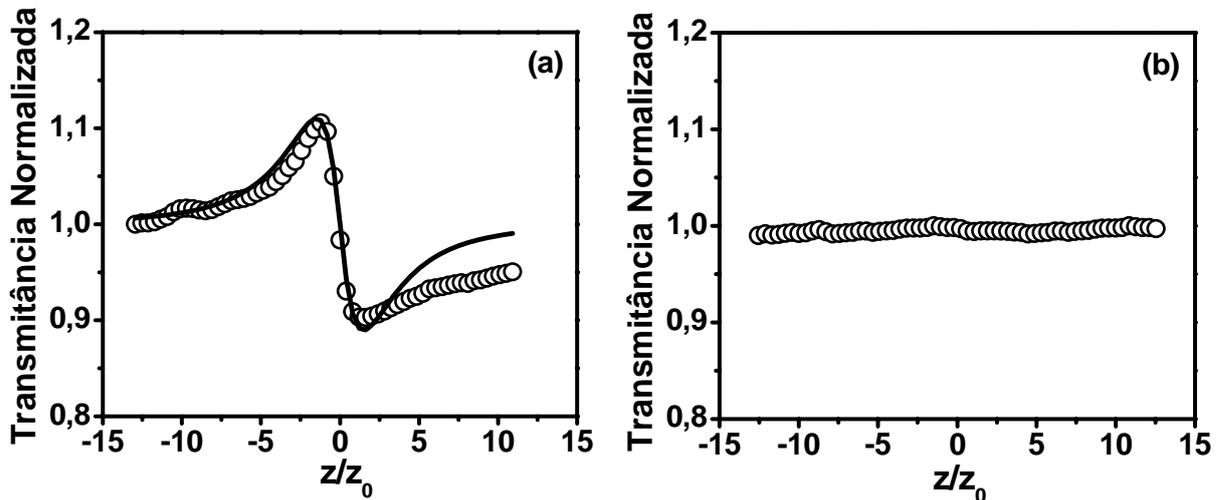


Figura 4.4: Curvas de varredura Z para o óleo de mamona com excitação sintonizada em 810 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{med}} = 177 \text{ mW}$. (a) configuração fenda fechada, (b) configuração fenda aberta. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.37) com $\tau = 17,6$.

Nas figuras 4.5(a) e 4.5(b) mostramos as curvas de varredura Z para o óleo de mamona, nas configurações fenda fechada e fenda aberta, para a excitação CW sintonizada em 514 nm. Neste caso, o óleo de mamona também apresenta uma não linearidade auto-desfocalizadora, no entanto, o índice de refração não linear foi muito maior que aquele para o caso da excitação em 810 nm, sendo o seu valor estimado em $-2,6 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$. Isto acontece por que o comprimento de onda da excitação em 514 nm está mais próximo de uma ressonância do óleo de mamona, e sendo assim é esperado que as propriedades ópticas lineares e não lineares (refração e absorção) deste meio sejam maiores.

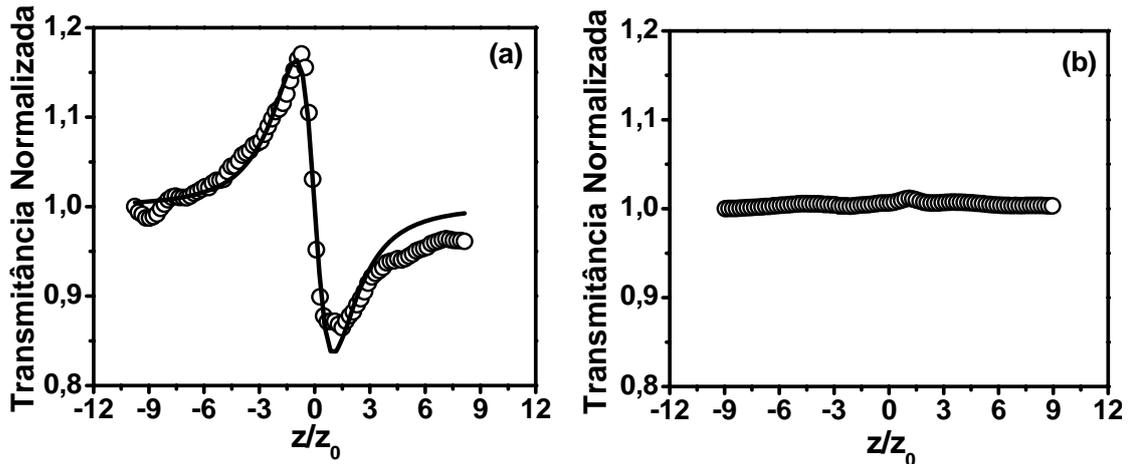


Figura 4.5: Curvas de varredura Z para o óleo de mamona para excitação em 514 nm no regime CW, $P_{\text{med}} = 10$ mW. (a) configuração fenda fechada, (b) configuração fenda aberta. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.37) com $\tau = 1,1$.

Conforme podemos ver na figura 4.5(b) o óleo de mamona também não apresentou qualquer efeito de absorção não linear para a excitação sintonizada em 514 nm.

Para investigarmos a origem da não linearidade apresentada pelo óleo de mamona, fizemos medidas de varredura Z em 810 nm, mudando a taxa de repetição do *laser* de Titânio de Safira. Utilizando um seletor de pulsos, ajustamos a taxa de repetição do *laser* para 1 kHz. Nestas condições experimentais, a duração do pulso do *laser* (200 fs) foi muito menor que o tempo de geração de uma lente térmica ($t_a = 11,74$ ns) e a separação temporal entre os pulsos, que é de 1 ms, foi maior que a constante de tempo térmica característica ($t_{c0} = 0,84$ ms). Os tempos característicos da dinâmica da geração de lente térmica t_a e t_{c0} foram calculados usando as respectivas definições dadas na seção 2.5.2, onde consideramos a velocidade do som no óleo de mamona de 1474 m/s [18], a condutividade térmica de 0,17 W/m K [19] e a cintura do feixe de 17,31 μm . Desta forma, para estas condições experimentais garantimos que nenhum efeito térmico acumulativo influenciou nas medidas de refração não linear. Conforme podemos observar na figura 4.6, nenhuma curva de varredura Z característica foi obtida, o que indica que a contribuição eletrônica para o índice de refração não linear do óleo de mamona é menor que a resolução do nosso sistema ($-5 \cdot 10^{-17}$ cm^2/W).

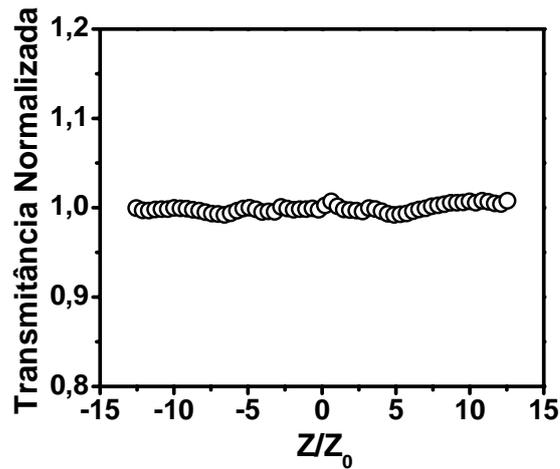


Figura 4.6: Curva de varredura Z , na configuração fenda fechada, para o óleo de mamona com excitação pulsada em 810 nm, pulsos de 200 fs e baixa taxa de repetição de pulsos (1 kHz).

No entanto, a curva de transmitância obtida com o aumento da taxa de repetição para 76 MHz é indicativa de um efeito acumulativo. Por outro lado, os valores da distância pico-vale (ΔZ_{pv}) medidos foram de $2,98z_0$ (em 810 nm) e de $2,01z_0$ (em 514 nm). Estes valores, no entanto, são maiores do que o valor esperado devido a efeitos eletrônicos que é de $1,7z_0$ [11].

É bem conhecido na literatura que a contribuição eletrônica para a não linearidade óptica apresenta uma relaxação ultra-rápida em líquidos e não depende da taxa de repetição do *laser* de excitação [20]. Por outro lado, o efeito de lente térmica está relacionado com a variação da temperatura ao longo do meio estudado, o qual cresce com o aumento da taxa de repetição [21]. Este efeito é caracterizado por uma resposta muito lenta (dezenas de μ s ou mais), e que a distância entre pico e vale observada, em experimentos de varredura Z , é maior que o valor típico observado devido aos efeitos eletrônicos ($1,7z_0$). De fato, vários trabalhos têm mostrado que, quando usamos *lasers* operando nos regimes CW, ou pulsado com pulsos longos ou até mesmo pulsos curtos, mas com alta taxa de repetição, a curva de varredura Z apresenta um comportamento dinâmico [6, 21, 22], como visto na seção 2.5.2. Nestes casos, tanto a variação da transmitância pico-vale (ΔT_{pv}), quanto a distância correspondente (ΔZ_{pv}) aumentam quando as medidas são obtidas num tempo longo após a incidência do feixe na amostra. Assim, os resultados observados mostram que é o efeito térmico que dá a maior contribuição para a grande não linearidade refrativa para o óleo de mamona.

Para complementar a caracterização do óleo de mamona, fizemos também uma investigação das suas propriedades termo-ópticas, tanto para a excitação CW quanto para

excitação pulsada com o *laser* operando com alta taxa de repetição. Como o óleo de mamona não apresentou qualquer efeito de absorção não linear, a lente térmica induzida, nos experimentos de varredura Z, foi gerada por um processo de absorção linear tanto em 514 nm quanto em 810 nm. Os coeficientes de absorção linear do óleo de mamona nestes comprimentos de onda foram medidos e estão listados na tabela 4.1. Já os cálculos dos coeficientes termo-ópticos em ambos os comprimentos de onda foram realizados seguindo o método proposto por Falconieri [12] e descrito na seção 2.5.2. Para as distâncias pico-vale normalizadas 2,98 e 2,01 obtidas das curvas de transmitâncias para a excitação em 810 nm e 514 nm, os tempos de observação normalizados correspondentes foram 17,6 e 1,1, respectivamente. Usando estes valores na equação (2.37) fizemos um ajuste teórico das curvas experimentais conforme mostrado nas figuras 4.4(a) e 4.5(a) de onde obtivemos valores para θ iguais a -0,25 rad (em 810 nm) e -1,08 rad (em 514 nm). O coeficiente termo-óptico (dn/dT) do óleo de mamona para cada comprimento de onda foi então obtido usando a equação (2.38), onde a condutividade térmica igual a 0,17 W/m K [19] foi utilizada. Na tabela 4.1, resumimos as propriedades ópticas e termo-ópticas do óleo de mamona investigadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Propriedades ópticas e termo-ópticas do óleo de mamona.

Material	κ (W/m K)	λ (nm)	α_0 (cm^{-1})	n_2^t (cm^2/W)	dn/dT (K^{-1})
Óleo de Mamona	0,17 [19]	514	0,23	$-2,6 \cdot 10^{-8}$	$-4,15 \cdot 10^{-4}$
		810	0,14	$-1,8 \cdot 10^{-9}$	$-1,39 \cdot 10^{-5}$

É possível observarmos que o coeficiente termo-óptico dn/dT do óleo de mamona é aproximadamente uma ordem de magnitude maior para a excitação sintonizada em 514 nm, do que em 810 nm. Esta aparente dispersão no seu coeficiente termo-óptico é também observada em outros materiais orgânicos, como o dissulfeto de carbono CS_2 , por exemplo [23].

Por outro lado, o óleo de mamona apresentou-se quimicamente estável sob radiação com intensidade relativamente alta (até $250 \text{ kW}/\text{cm}^2$) utilizada em nossos experimentos. Portanto, os resultados apresentados indicam que o óleo de mamona é um candidato

promissor como um meio não local para várias aplicações ópticas não lineares, tal como na propagação de sóliton espacial, bem como um agente dispersante nas medidas das propriedades absorptivas de nanopartículas metálicas.

4.4 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos são sais orgânicos que se apresentam no estado líquido na temperatura ambiente, ou seja, são compostos líquidos que apresentam uma estrutura cristalina iônico-covalente e um baixo ponto de fusão [24]. De um modo geral, com relação as suas propriedades físico-químicas, os líquidos iônicos apresentam ampla janela eletroquimicamente estável, boa condutividade elétrica, alta mobilidade iônica, pressão de vapor desprezível, e excelente estabilidade química e térmica. Estes materiais são importantes para um grande número de aplicações em química e na indústria, tais como catálise, análise química, baterias, etc.. Na área de nanotecnologia os líquidos iônicos têm mostrado serem bons meios para preparação de colóides estáveis de nanopartículas metálicas. Uma característica importante destes materiais é que alguns deles apresentam um comportamento de cristais líquidos quando estão numa temperatura acima do ponto de fusão [25, 26]. Isto indica que estes compostos podem apresentar respostas ópticas não lineares grandes.

Nesta seção, apresentaremos os resultados da investigação experimental das propriedades ópticas não lineares de dois líquidos iônicos usando a técnica de varredura Z [11].

4.4.1 Líquidos Iônicos Estudados

Os líquidos iônicos investigados neste trabalho foram: tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆). As amostras destes líquidos iônicos foram sintetizadas pelo grupo de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, liderado pelo professor Jairton Dupont. O processo de síntese destes compostos está descrito na referência [27]. O líquido iônico BMI.BF₄ foi obtido da reação entre o cloreto de 1-*n*-butil-metilimidazólio com tetrafluoroborato de sódio em acetona na temperatura ambiente. Já o BMI.PF₆ foi sintetizado

por uma reação entre o cloreto de 1-*n*-butil-metilimidazólio com hexafluoroborato de sódio em acetona na temperatura ambiente. A estrutura química destes compostos está apresentada na figura 4.7, onde X corresponde ao ânion BF_4^- ou PF_6^- .

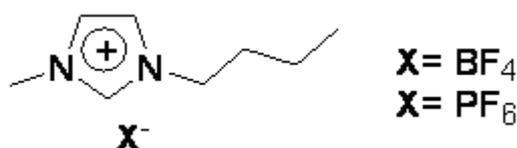


Figura 4.7: Estrutura química dos líquidos iônicos estudados.

Estes sais baseados no cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI^+) encontram-se no estado líquido dentro de um intervalo de temperatura que vai até -80°C e são estáveis em água e ar. Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é que suas propriedades físico-químicas são fortemente dependentes do contraíon (ânion) presente BF_4^- ou PF_6^- . Na tabela 4.2 listamos algumas das propriedades físicas destes líquidos iônicos obtidas na literatura, onde seus respectivos valores são dados para temperatura ambiente.

Tabela 4.2: Propriedades físicas dos líquidos iônicos BMI.BF_4 e BMI.PF_6 .

Líquido Iônico	T_f^a ($^\circ\text{C}$)	T_g^b ($^\circ\text{C}$)	d^c (g/cm^3)	C_p^d ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)	D^e 10^{-7} (m^2/s)	v_s^f (m/s)
BMI-BF_4	-	-85	1,21	1613	0,86	1564
BMI-PF_6	10	-61	1,37	1399	0,75	1441

^atemperatura de fusão, ^btemperatura de transição vítrea [28], ^cdensidade, ^dcapacidade térmica, ^edifusividade térmica e ^fvelocidade do som [29].

Devido as suas propriedades físico-químicas únicas, os líquidos iônicos BMI.BF_4 e BMI.PF_6 têm sido utilizados como solventes em processos de catalise bifásica [27]. Outra aplicação relatada na literatura demonstra o uso destes líquidos iônicos, estendida ao campo da espectroscopia, como solventes alternativos aos solventes orgânicos voláteis, para medidas de absorção linear, usando a técnica de lente térmica [30]. Também tem sido demonstrado que

estes líquidos iônicos são bons meios para a estabilização de colóides de nanopartículas metálicas [31].

Quanto às propriedades ópticas, medidas de absorção linear foram realizadas, e mostraram que os líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆ são transparentes nas regiões espectrais do visível e infravermelho próximo, como podemos ver dos espectros de absorção linear apresentados na figura 4.8. Nesta figura também estão indicados os comprimentos de onda dos *lasers* usados em nossos experimentos de investigação das propriedades ópticas não lineares destes compostos.

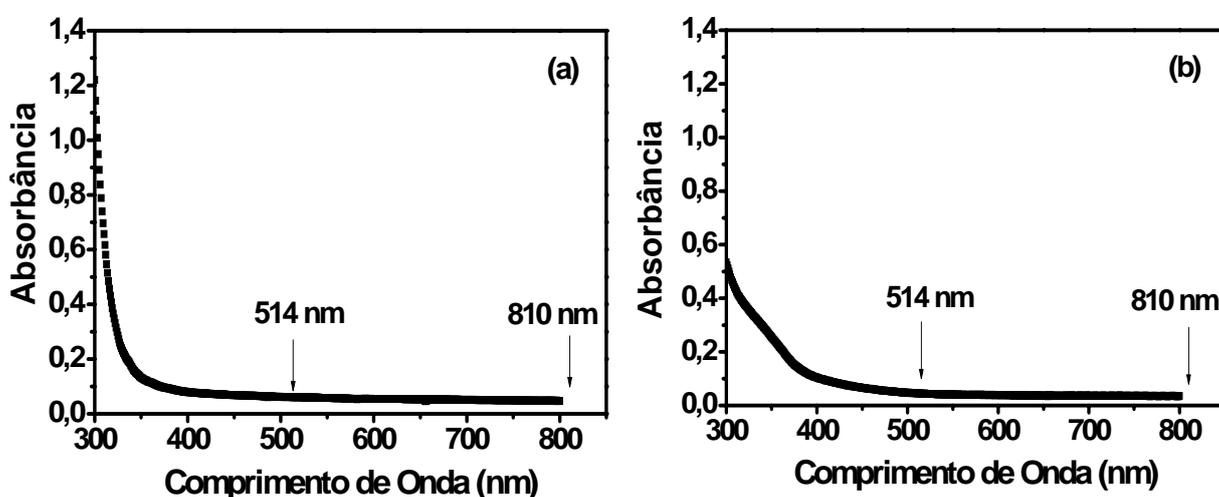


Figura 4.8: Espectros de absorção linear dos líquidos iônicos (a) BMI-BF₄ e (b) BMI-PF₆. As setas indicam os comprimentos de onda dos *lasers* utilizados nos experimentos.

4.4.2 Resultados e Discussões

A investigação das propriedades ópticas não lineares e termo-ópticas destes líquidos iônicos foi realizada com os mesmos procedimentos utilizados para a caracterização das correspondentes propriedades do óleo de mamona relatados nas seções 4.2 e 4.3. Na figura 4.9, mostramos as curvas típicas de transmitâncias normalizadas, na configuração fenda fechada, como uma função da posição da amostra, para a excitação CW sintonizada em 514 nm, para os líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆.

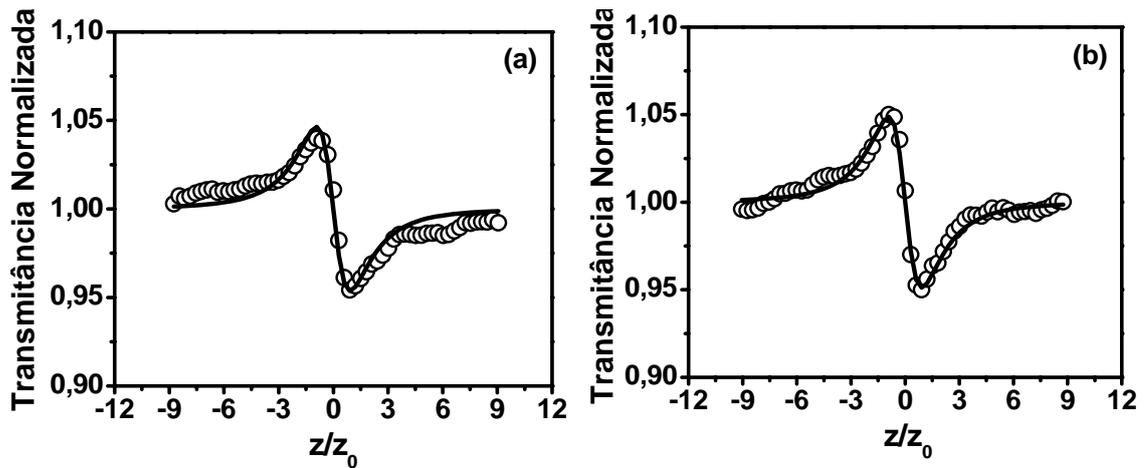


Figura 4.9: Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄, $P_{med} = 26,2$ mW (b) BMI.PF₆, $P_{med} = 8,91$ mW com excitação CW sintonizada em 514 nm. As linhas sólidas são os respectivos ajustes teóricos obtidos usando a equação (2.37) com $\tau = 0,3$.

Já as curvas de varredura Z refrativas obtidas, para ambos os líquidos iônicos, com excitação pulsada, sintonizada no comprimento de onda de 810 nm e com uma taxa de repetição de 76 MHz estão apresentadas na figura 4.10.

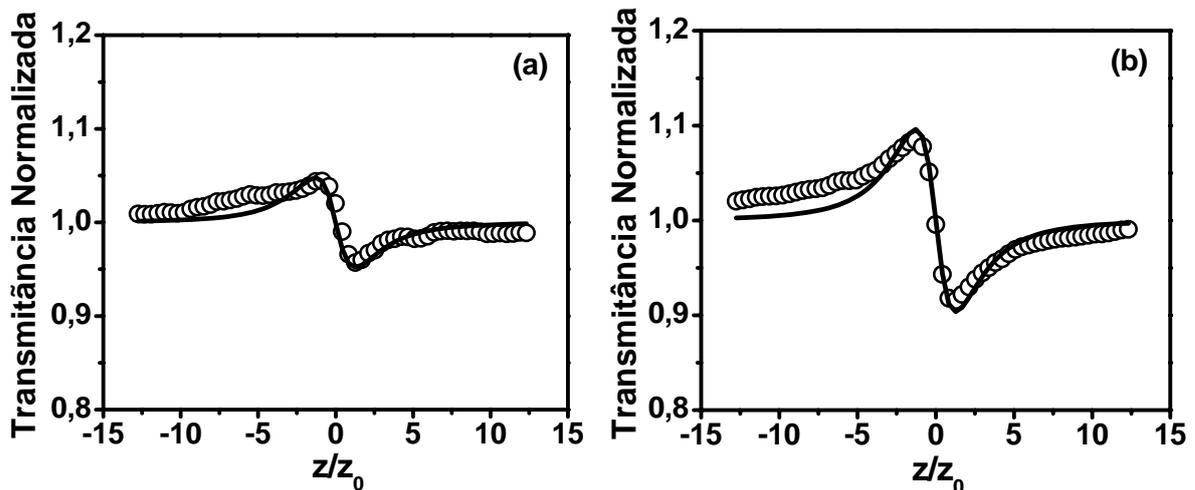


Figura 4.10: Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄, $P_{med} = 74,6$ mW (b) BMI.PF₆, $P_{med} = 94,8$ mW com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 76 MHz. As linhas sólidas são os respectivos ajustes teóricos obtidos usando a equação (2.37) com $\tau = 5,5$.

Das variações nas transmitâncias (ΔT_{pv}) das curvas medidas das figuras 4.9 e 4.10, os valores do índice de refração não linear n_2 foram avaliados, para ambos os líquidos iônicos, nos dois comprimentos de onda da excitação. Estes valores estão listados na tabela 4.3. O líquido iônico BMI.BF₄ apresentou valores de n_2 ligeiramente diferentes, sendo de $-2,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $-1,8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ para a excitação em 514 nm e 810 nm, respectivamente. Já o líquido iônico BMI.PF₆ apresentou um comportamento dispersivo mais acentuado para o índice de refração não linear, tendo sido de $-9,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ em 514 nm e de $-2,7 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ em 810 nm. É interessante observar que a mudança do ânion BF₄⁻ pelo ânion PF₆⁻ aumentou o valor do índice de refração não linear destes compostos em ambos os comprimentos de ondas. Ou seja, o líquido iônico BMI.PF₆ apresentou valores de n_2 de 2,5 e 1,5 vezes maiores que os correspondentes valores apresentados pelo BMI.BF₄ em 514 nm e 810 nm, respectivamente.

Tabela 4.3: Propriedades ópticas e termo-ópticas dos líquidos iônicos BMI.BF₄ e BMI.PF₆.

Material	κ (W/m K)	λ (nm)	α_0 (cm ⁻¹)	n_2^t (cm ² /W)	(dn/dT) (K ⁻¹)
BMI.BF ₄	0,1785 [30]	514	0,029	$-2,8 \cdot 10^{-9}$	$-1,04 \cdot 10^{-3}$
		810	0,014	$-1,8 \cdot 10^{-9}$	$-2,0 \cdot 10^{-4}$
BMI.PF ₆	0,109 [29]	514	0,054	$-9,7 \cdot 10^{-9}$	$-1,05 \cdot 10^{-3}$
		810	0,032	$-2,7 \cdot 10^{-9}$	$-8,1 \cdot 10^{-5}$

A origem da não linearidade apresentada pelos líquidos iônicos foi investigada utilizando os mesmos procedimentos usados para o óleo de mamona na seção 4.3.1. Para o BMI.BF₄, o tempo de geração de lente térmica foi $t_a = 11,1 \text{ ns}$ e a constante de tempo térmica característica $t_{c0} = 870,9 \text{ } \mu\text{s}$. Já para o líquido iônico BMI.PF₆ estes tempos foram de 12,0 ns e 998,6 μs , respectivamente. Estes valores nos garantiram que nenhum efeito acumulativo influenciou nas medidas. Conforme podemos ver na figura 4.11, nenhuma curva de varredura Z foi observada para a taxa de repetição de pulsos de 1 kHz. A ausência de uma curva de transmitância nesta taxa de repetição também é um indicativo de que estes líquidos iônicos não apresentam qualquer contribuição de mecanismos ultra-rápidos (eletrônicos) para a refração não linear. Além disso, os valores de ΔZ_{pv} obtidos das curvas de varredura Z nos

regimes CW e alta taxa de repetição (76 MHz) foram de $1,81z_0$ em 514 nm e de $2,55z_0$ em 810 nm, para ambos os líquidos iônicos. Estes valores corroboram para a indicação de que a origem das não linearidades apresentadas pelos líquidos iônicos é térmica.

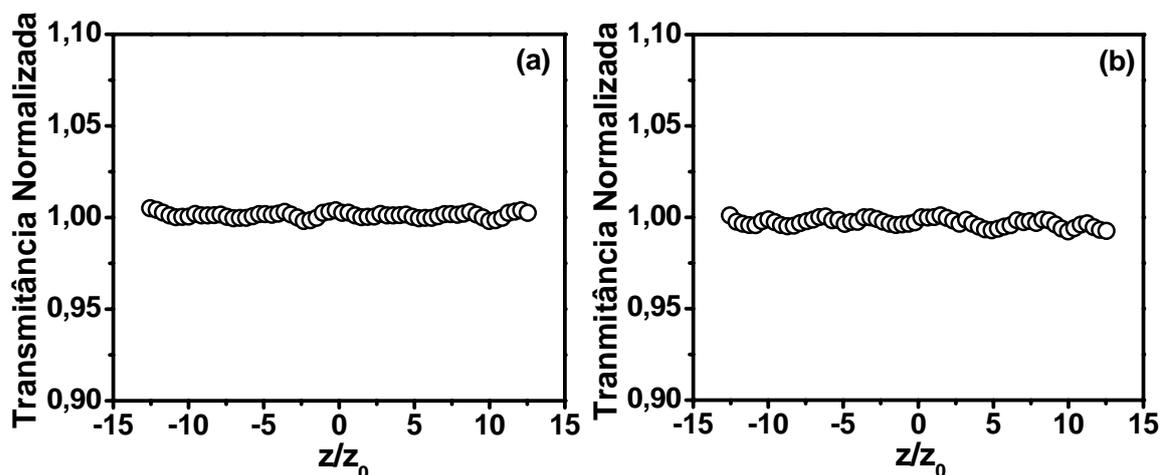


Figura 4.11: Curvas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄ e (b) BMI.PF₆, com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 1 kHz.

Na figura 4.12 mostramos as curvas de varredura Z na configuração fenda aberta para os líquidos iônicos sob estudo, para a excitação pulsada em 810 nm e com baixa taxa de repetição (1 kHz). Como podemos ver, neste caso, nenhuma absorção não linear foi observada.

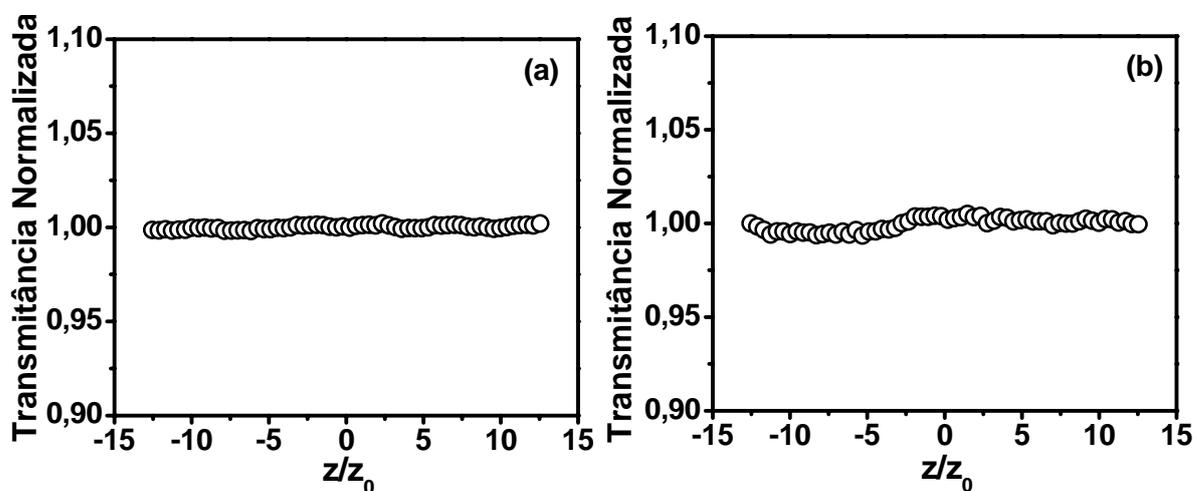


Figura 4.12: Curvas de varredura Z, na configuração fenda aberta, para os líquidos iônicos (a) BMI.BF₄ e (b) BMI.PF₆, com excitação pulsada, sintonizada em 810 nm e taxa de repetição do *laser* de 1 kHz.

Também medimos o coeficiente termo-óptico (dn/dT) dos líquidos iônicos para ambos os comprimentos de onda. Para ambos os líquidos iônicos o tempo de observação normalizado (τ) foi igual a 0,3 para uma distância pico-vale normalizada $\Delta x_{pv} = 1,81$ obtida da curva de transmitância para a excitação em 514 nm. Na excitação em 810 nm obtivemos $\tau = 5,5$ para a distância pico-vale normalizada $\Delta x_{pv} = 2,55$. Utilizando o procedimento descrito na seção 2.5.2, fizemos um ajuste teórico das curvas experimentais dadas nas figuras 4.9 e 4.10. Deste ajuste, obtivemos para o BMI.BF₄, valores de θ iguais a $-0,86$ rad e $-0,14$ rad, para 514 nm e 810 nm, respectivamente. Utilizando a equação (2.38), o coeficiente termo-óptico (dn/dT) do líquido iônico BMI.BF₄ foi obtido para cada comprimento de onda. Na avaliação de dn/dT consideramos valor de 0,1785 W/m K para a condutividade térmica do BMI.BF₄ [30]. Procedimento semelhante foi usado para o líquido iônico BMI.PF₆. Neste caso, obtivemos valores de θ iguais a $-0,91$ rad (em 514 nm) e $-0,28$ rad (em 810 nm), onde usamos o valor da condutividade térmica igual a 0,109 W/m K [29] para o cálculo dos coeficientes termo-ópticos.

Os resultados das propriedades ópticas e termo-ópticas dos líquidos iônicos estão resumidos na tabela 4.3. É possível observar que ambos líquidos iônicos apresentam uma aparente dispersão nos seus coeficientes termo-ópticos como aquela observada em outros materiais orgânicos, como o dissulfeto de carbono CS₂ [23] e o óleo de mamona estudado neste trabalho.

Os resultados aqui obtidos, adicionados a excelente estabilidade química e térmica que estes compostos apresentam fazem-os bons meios para se estudar vários fenômenos ópticos não lineares, como propagação de sólitons espaciais em meios não locais, por exemplo. Além de que, com os seus coeficientes termo-ópticos grandes ($\sim 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), tornam possível utilizá-los como solventes alternativos para medidas de lente térmica [30].

4.5 Conclusões

Neste capítulo investigamos as propriedades ópticas não lineares do óleo de mamona e dos líquidos iônicos tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆). A caracterização das propriedades não lineares destes materiais foi feita utilizando a técnica de varredura Z em dois

comprimentos de onda de excitação, 514 nm e 810 nm. Para o primeiro no regime CW, e para o último no regime pulsado de femtosegundos. Índices de refração não lineares grandes foram obtidos para os compostos estudados. Na caracterização no regime pulsado de femtosegundos e em baixa taxa de repetição de pulsos, não foi possível observar curvas de varredura Z refrativas para estes meios, o que indica que estas não linearidades são principalmente devido a efeitos térmicos. Nenhuma absorção não linear foi observada nas configurações experimentais estudadas. Nossos resultados sugerem que tanto os líquidos iônicos quanto o óleo de mamona podem ser usados como meios não lineares para várias aplicações ópticas nas quais respostas rápidas não são essenciais, como na propagação de sólitons espaciais em meios não locais, e como solventes nas medidas de coeficientes de absorção de materiais que apresentam pequena absorção linear utilizando experimentos de lente térmica.

Referências Bibliográficas

- [1] X. F. Wang, Z. W. Wang, J. G. Yu, C. L. Liu, X. J. Zhao e Q. H. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **399**, 230 (2004).
- [2] P. C. Ray e J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 578 (2006).
- [3] H. Liao, W. Lu, S. Yu, W. Wen e G. K. L. Wong, *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 1923 (2005).
- [4] L.W. Tutt e T. F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* **17**, 299 (1993).
- [5] M. Franko e C. D. Tran, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 1 (1996).
- [6] M. Falconieri e G. Salvetti, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* **69**, 133 (1999).
- [7] C. Rotschild, O. Cohen, O. Manela, M. Segev e T. Carmon, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 213904 (2005).
- [8] A. Dreischuh, D. N. Neshev, D. E. Petersen, O. Bang e W. Krolikowski, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 043901 (2006).
- [9] W. Krolikowski e O. Bang, *Phys. Rev. E* **63**, 016610 (2000).
- [10] E. W. Van Stryland e M. Sheik-Bahae, *Characterization Techniques and Tabulation for Organic Nonlinear Materials*, Marcel Dekker Inc., New York (1998).
- [11] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [12] M. Falconieri, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 662 (1999).
- [13] R. G. Binder, G. O. Kohler, L. A. Goldblatt e T. H. Applewhite, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **39**, 513 (1962).
- [14] M. R. Meneghetti, M. G. A. da Silva, M. A. R. C. Alencar e J. M. Hickmann, *Proceedings of SPIE* **6323**, 63231S (2006). Monique G. A. da Silva, Eid C. da Silva, Ariana M. F. de Melo, Simoni M. P. Meneghetti, Mario R. Meneghetti, Giovanna Machado, Márcio A. R. C. Alencar, Jandir M. Hickmann, *Synthesis and characterization of different colloidal systems of gold nanoparticles in castor oil* (submitted).
- [15] M. A. R. C. Alencar, C. M. Nascimento, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, J. M. Hickmann, *Proceedings of SPIE* **6103**, 610306 (2006).
- [16] R. Fisher, D. N. Neshev, W. Krolikowski, Y. S. Kivshar, D. Iturbe-Castillo, S. Chavez-Cerda, M. R. Meneghetti, D. P. Caetano e J. M. Hickmann, *Opt. Lett.* **31**, 3010 (2006).
- [17] C. R. Rosberg, F. H. Bennet, D. N. Neshev, P. D. Rasmussen, O. Bang, W. Krolikowski, A. Bjarklev e Y. S. Kivshar, *Opt. Exp.* **15**, 12145 (2007).

- [18] O valor da velocidade do som no óleo de mamona na temperatura ambiente foi obtido do site http://www.engineeringtoolbox.com/sound-speed-liquids-d_715.html.
- [19] A. J. Fontana, B. Wacker, C. S. Campbell e G. S. Campbell, *ASAE Meeting* **1**, 6101 (2001).
- [20] D. McMorrow, W. T. Lotshaw e G. A. Kenney-Wallace, *IEEE J. Quantum Electron.* **24**, 443 (1988).
- [21] M. Terazima e N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **100**, 2481 (1994).
- [22] T. Catunda, M. L. Baesso, Y. Messaddeq e M. A. Aegerter, *J. Non-Cryst. Solids* **213-214**, 225 (1997).
- [23] D. N. Nikogosyan, *Properties of Optical and Laser Related Materials: a Handbook*, John Wiley Sons, New York, 1998.
- [24] J. Dupont, R. F. de Souza e P. A. Z. Soares, *Chem. Rev.* **102**, 3667 (2002).
- [25] C. J. Bowlas, D. W. Bruce e K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 1625-1626 (1996).
- [26] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy e K. R. Seddon, *J. Mater. Chem.* **8**, 2627 (1998).
- [27] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. de Souza e J. Dupont, *Polyhedron* **15**, 1217 (1996).
- [28] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, 341 (2004).
- [29] C. Frez, G. J. Diebold, C. D. Tran e S. Yu, *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1250 (2006).
- [30] C. D. Tran, S. Challa e M. Franko, *Anal. Chem.* **77**, 7442 (2005).
- [31] M. A. Gelesky, A. P. Umpierre, G. Machado, R. R. B. Correia, W. C. Magno, J. Morais, G. Ebeling e J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4588 (2005).

Capítulo 5

Propriedades Ópticas Não Lineares de Colóides de Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona

5.1 Introdução

Materiais que apresentam não linearidades ópticas grandes e respostas temporais rápidas são de grande interesse para aplicações em fotônica. Por exemplo, materiais que possuam propriedades não lineares de terceira ordem grandes e rápidas (não linearidade *Kerr* óptica de origem eletrônica) podem ser usados no desenvolvimento de chaves ópticas ultrarápidas, utilizadas em sistemas ópticos de transmissão e processamento de dados.

Uma maneira comum de desenvolver materiais ópticos não lineares com tais propriedades é aquela utilizada pela engenharia molecular, onde se procura ou projeta materiais que possuam, em nível molecular, as propriedades ópticas não lineares desejáveis para certas aplicações. Outra forma está baseada em se explorar a arquitetura do material. Neste caso, o objetivo é combinar dois ou mais materiais possuindo propriedades ópticas lineares e não lineares diferentes para formar um material composto que siga alguma geometria de ordem estrutural (as geometrias de Maxwell-Garnett, Bruggeman e camadas são as mais comuns) [1]. Desta forma, sob condições apropriadas, este material composto deverá possuir propriedades ópticas superiores àquelas dos seus constituintes. Por exemplo, em um material composto com geometria de Maxwell-Garnett (inclusões de pequenas partículas esféricas embebidas num material hospedeiro homogêneo) a susceptibilidade não linear de terceira ordem pode ser engrandecida com relação à do hospedeiro, se os dois constituintes forem meios dielétricos, sendo o hospedeiro um meio não linear e tendo um índice de refração linear menor do que o da inclusão [1, 2]. Este engrandecimento, em geral, é atribuído a efeitos de campo local no hospedeiro devido ao confinamento dielétrico, uma vez que o campo elétrico tenderá a confinar-se na região de menor constante dielétrica [1, 2].

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse na pesquisa e no desenvolvimento de sistemas ópticos compostos com dimensões nanométricas (compostos nanoestruturados ou

nanocompostos) que apresentam propriedades ópticas não lineares grandes e respostas temporais rápidas [2-6]. Matrizes vítreas dopadas com cristais semicondutores [7] ou com partículas metálicas de dimensões nanométricas [8-10], colóides consistindo de uma suspensão de nanocristais semicondutores [11] ou nanopartículas metálicas dispersas em meios líquidos [12,13], dentre outros, são exemplos de sistemas compostos nanoestruturados que apresentam tais propriedades. Em particular, nos sistemas contendo nanopartículas metálicas, em que se verifica a ressonância de plasmons de superfície (excitações coletivas dos elétrons de condução na interface entre o metal e o dielétrico) fortes modificações nas propriedades ópticas lineares [14, 15] e não lineares [16] dos materiais podem ser observadas. Sistemas coloidais contendo nanopartículas de metal são materiais promissores objetivando aplicações de chaveamento óptico ultra-rápido e limitação óptica, devido ao engrandecimento do índice de refração e do coeficiente de absorção não lineares observados em tais meios. A amplificação destas propriedades é atribuída aos efeitos de campo local e a contribuição das propriedades não lineares das nanopartículas. Entretanto, para aplicações em óptica que requeiram *lasers*, operando no regime pulsado com alta taxa de repetição ou CW, os efeitos termo-ópticos tornam-se importantes, podendo modificar o comportamento não linear do material.

Neste capítulo, apresentaremos os estudos da caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de origens eletrônica e térmicas de sistemas coloidais constituídos de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona. Empregamos a técnica de varredura Z, utilizando um *laser* sintonizado em 800 nm no regime de femtosegundos, em baixa e alta taxa de repetição, para avaliarmos os coeficientes de refração e absorção não lineares, bem como o coeficiente termo-óptico destes materiais em função do fator de preenchimento f (fração do volume total ocupado pelas nanopartículas). A mudança na magnitude da não linearidade destes sistemas em função do fator de preenchimento f é bem explicada pelo modelo de Maxwell-Garnett generalizado [2]. Usando este modelo foi possível estimarmos o valor da parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem da nanopartículas de ouro.

5.2 O Modelo de Maxwell-Garnett para Materiais Compostos

O modelo de Maxwell-Garnett descreve as propriedades ópticas lineares de um material composto constituído de uma pequena concentração ($f \ll 1$) de inclusões esféricas embebidas num material hospedeiro dielétrico, não absorvedor e homogêneo. Neste modelo

assume-se uma geometria para o material composto onde as inclusões, pequenas partículas esféricas de raio a , estão espaçadamente distribuídas no material hospedeiro, numa distância característica b , onde $a \ll b \ll \lambda$, sendo λ o comprimento de onda do *laser* de excitação, conforme podemos ver na figura 5.1.

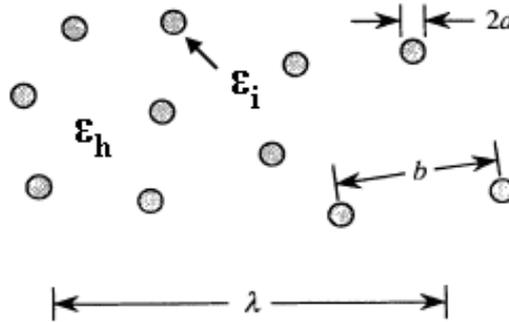


Figura 5.1: Geometria de Maxwell-Garnett para um material composto [2].

Com este modelo é possível mostrar que o meio composto é opticamente equivalente a um meio com uma constante dielétrica efetiva dada por [2]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h \left(\frac{1 + 2\eta f}{1 - \eta f} \right), \quad (5.1)$$

com $\eta = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}$, onde $\varepsilon_i = \varepsilon_i' + i\varepsilon_i''$ e ε_h são as constantes dielétricas das inclusões e do meio hospedeiro, respectivamente, e f é fator de preenchimento. O coeficiente de absorção linear de um material composto está relacionado com a parte imaginária de ε_{eff} e é dado por [17]

$$\alpha = \frac{9\omega f}{cn_0} \frac{\varepsilon_h^{3/2} \varepsilon_i''}{(\varepsilon_i' + 2\varepsilon_h)^2 + \varepsilon_i''^2}, \quad (5.2)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, c é a velocidade da luz e ω é a frequência do *laser*. Conforme podemos observar na equação (5.2), o coeficiente de absorção tem uma dependência linear com o fator de preenchimento f . Desta forma, é possível a partir do

espectro de absorção linear do material composto determinar a concentração volumétrica (fator de preenchimento f) de inclusões.

O modelo de Maxwell-Garnett foi generalizado por Sipe e Boyd [2] para o caso onde o hospedeiro e as inclusões são materiais não lineares. Considerando o material composto como um meio centrossimétrico interagindo com uma luz linearmente polarizada, é possível mostrar que a sua susceptibilidade efetiva de terceira ordem está relacionada com aquelas dos seus constituintes pela relação [2, 4]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = \frac{fL\chi_i^{(3)}}{(1-\eta f)^2|1-\eta f|^2} + \frac{\chi_h^{(3)} \left\{ 1-f \left[1-0,4 \left(4|\eta|^2 \eta^2 + 3|\eta|^2 \eta + \eta^3 + 9|\eta|^2 + 9\eta^2 \right) \right] \right\}}{(1-\eta f)^2|1-\eta f|^2} \quad (5.3)$$

onde $L = \left| \frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \right|^2 \left(\frac{3\varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \right)^2$ é o fator de campo local nas inclusões, e $\chi_i^{(3)}$ e $\chi_h^{(3)}$ são as susceptibilidades de terceira ordem das inclusões e do meio hospedeiro, respectivamente. Utilizamos este modelo para verificar o comportamento não linear dos colóides sob estudo em função do fator de preenchimento, conforme veremos na seção 5.4.

5.3 Síntese e Características Ópticas dos Colóides de Nanopartículas de Ouro Dispersas em Óleo de Mamona

Os meios nanoestruturados estudados neste trabalho consistiram de sistemas coloidais de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona [18]. Estes sistemas coloidais foram sintetizados no laboratório de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas sob a supervisão do professor Mario Roberto Meneghetti.

Descreveremos aqui o procedimento utilizado para dispersar as nanopartículas de ouro no óleo de mamona. A amostra mãe do colóide de nanopartículas de ouro foi preparada baseando-se no método padrão KOH [19]. Em um frasco com base arredondada de 100 ml, 10 ml de óleo de mamona, 10 ml de etanol, 1,0 ml de solução aquosa de 2,0% (p/v) $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, e 1,0 ml de solução aquosa de 0,1 M KOH foram vigorosamente agitados em temperatura ambiente por 15 min, dando origem a uma suspensão de cor cinza. A mistura foi

então aquecida a 80 °C por 24 h. Durante este período a cor mudou para vermelho vinho escuro. A mistura bifásica foi então separada e a fase orgânica foi centrifugada para eliminar resíduos de água. O colóide foi secado em MgSO₄ e todos os resíduos voláteis foram removidos em vácuo, obtendo um sistema coloidal vermelho escuro.

Ao final deste processo, partículas esféricas com diâmetro médio de aproximadamente 20 nm foram produzidas, conforme podemos observar na imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostrada na figura 5.2(a). O colóide apresentou-se estável por um período superior a dois meses. O sistema coloidal (amostra mãe) obtido pela técnica descrita acima foi diluído em óleo de mamona para obtermos amostras com diferentes concentrações de nanopartículas de ouro. As amostras dos colóides com diferentes fatores de diluição (fatores de preenchimento f) foram utilizadas para as medidas das propriedades ópticas lineares e não lineares.

A absorção linear dos colóides foi medida utilizando um espectrofotômetro UV-VIS operando na região entre 325 e 800 nm. Do espectro de absorção foi possível determinarmos o fator de preenchimento f de cada amostra, conforme descrevemos na seção 5.2. Na figura 5.2(b) mostramos os espectros de absorção linear dos colóides para diferentes fatores de preenchimento f ($= 1,1 \cdot 10^{-5}$; $12,3 \cdot 10^{-5}$ e $23,1 \cdot 10^{-5}$), onde está incluído o espectro de absorção do óleo de mamona ($f = 0$). Observamos que o óleo de mamona puro é transparente na região espectral que vai do visível ao infravermelho próximo. Já os espectros de absorção dos sistemas coloidais apresentam uma banda de absorção na região espectral do visível. Esta banda de absorção é típica de sistemas com nanopartículas de metais nobres (ouro, prata e cobre), e é devida a excitações de plasmons de superfície nas nanopartículas. É bem conhecido que a posição espectral do pico, a largura e a intensidade desta banda de plasmons são extremamente sensíveis à morfologia da nanopartícula (tipo do metal, tamanho e forma), bem como das propriedades dielétricas do meio hospedeiro [14, 15]. Para as amostras investigadas, a banda de absorção de plasmons de superfície tem um máximo em torno de 536 nm e aumenta de intensidade com a concentração de nanopartículas, conforme podemos verificar na figura 5.2(b).

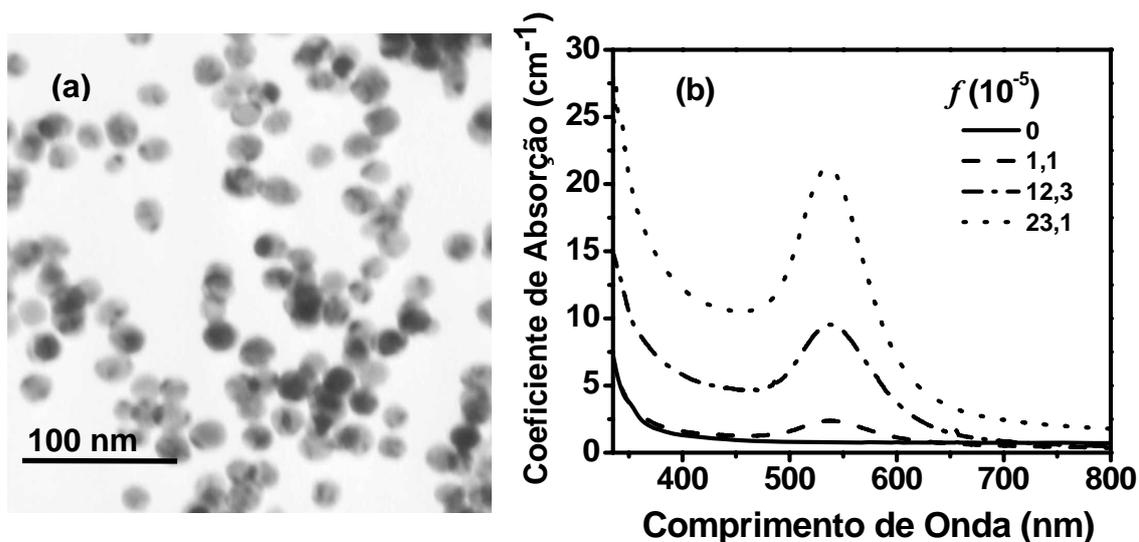


Figura 5.2: (a) Imagem de MET das nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona. É possível observarmos uma distribuição uniforme de nanopartículas esféricas com diâmetro de aproximadamente 20 nm. (b) Espectros de absorção dos colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona para diferentes fatores de preenchimento f , onde está incluído o espectro de absorção do óleo de mamona.

5.4 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem (Origem Eletrônica)

A caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de origem eletrônica, dos colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, foi feita através de medidas do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 utilizando a técnica de varredura Z [20]. Na figura 5.3 mostramos o arranjo experimental utilizado.

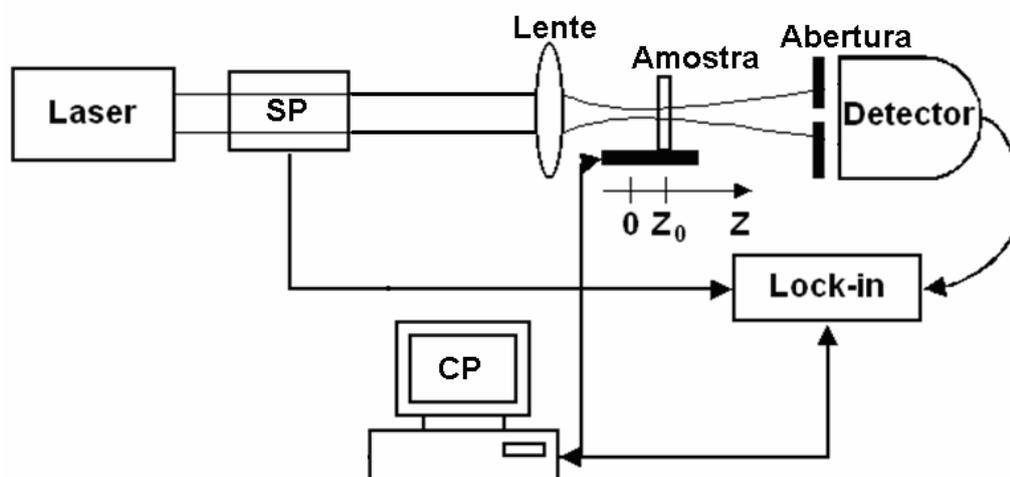


Figura 5.3: Arranjo experimental para medidas de não linearidades ópticas dos colóides usando a técnica de varredura Z.

Um *laser* de Titânio de Safira operando no regime *modelocked*, sintonizado em 800 nm, produzindo pulsos de 200 fs de duração, numa taxa de repetição de 76 MHz foi usado como nossa fonte de luz. O feixe de luz foi modulado usando um seletor de pulso (SP), que nos proporcionou reduzir a taxa de repetição dos pulsos de bombeamento para 1 kHz, com o objetivo de evitarmos efeitos acumulativos (efeitos de lente térmica provenientes do aquecimento da amostra). Em seguida, o feixe foi focalizado na amostra usando uma lente convergente de 7,5 cm de comprimento focal. A amostra consistindo de uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura contendo o material a ser analisado era então montada sobre um estágio de translação de precisão micrométrica. Este sistema permitia que a amostra fosse movida em torno do plano focal da lente com a ajuda de um motor de passo controlado por computador. A luz transmitida através de uma pequena abertura colocada no campo distante foi medida com um detector em função da posição da amostra. O sinal detectado foi amplificado por um amplificador *lock-in* e depois processado e armazenado por um computador pessoal (CP). Realizamos medidas de refração não linear em várias amostras de colóides com diferentes concentrações de nanopartículas. O efeito da cubeta foi subtraído das medidas de refração, fazendo uma medida de varredura Z com a cubeta vazia. As medidas de absorção não linear foram feitas usando o mesmo arranjo experimental, mas na configuração com a abertura removida.

Na figura 5.4 mostramos as curvas das medidas de varredura Z, na configuração fenda fechada, para amostras de óleo de mamona e dos colóides com diferentes fatores de preenchimento. Já na figura 5.5 apresentamos os resultados correspondentes para as medidas de absorção não linear. A intensidade de pico do pulso do *laser* utilizada nestas medidas foi de aproximadamente $6,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Das curvas de transmitância de varredura Z refrativa (configuração fenda fechada), ver figuras 5.4(b)-(d), a configuração pico-vale apresentada indica que os colóides exibem uma refração não linear auto-desfocalizadora ($n_2 < 0$) e que a diferença entre os valores da transmitância no pico e no vale da curva normalizada aumenta com o número de nanopartículas dispersas no óleo de mamona. Conforme pode ser visto na figura 5.4(a), o material hospedeiro, ou seja, o óleo de mamona não apresentou refração não linear de origem eletrônica, ou pelo menos, seu índice de refração não linear n_2 é menor que a resolução do nosso sistema de medida que foi de $5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{W}$. Portanto, isto nos dá uma indicação de que o aumento do índice de refração não linear efetivo dos colóides é devido à presença das nanopartículas de ouro.

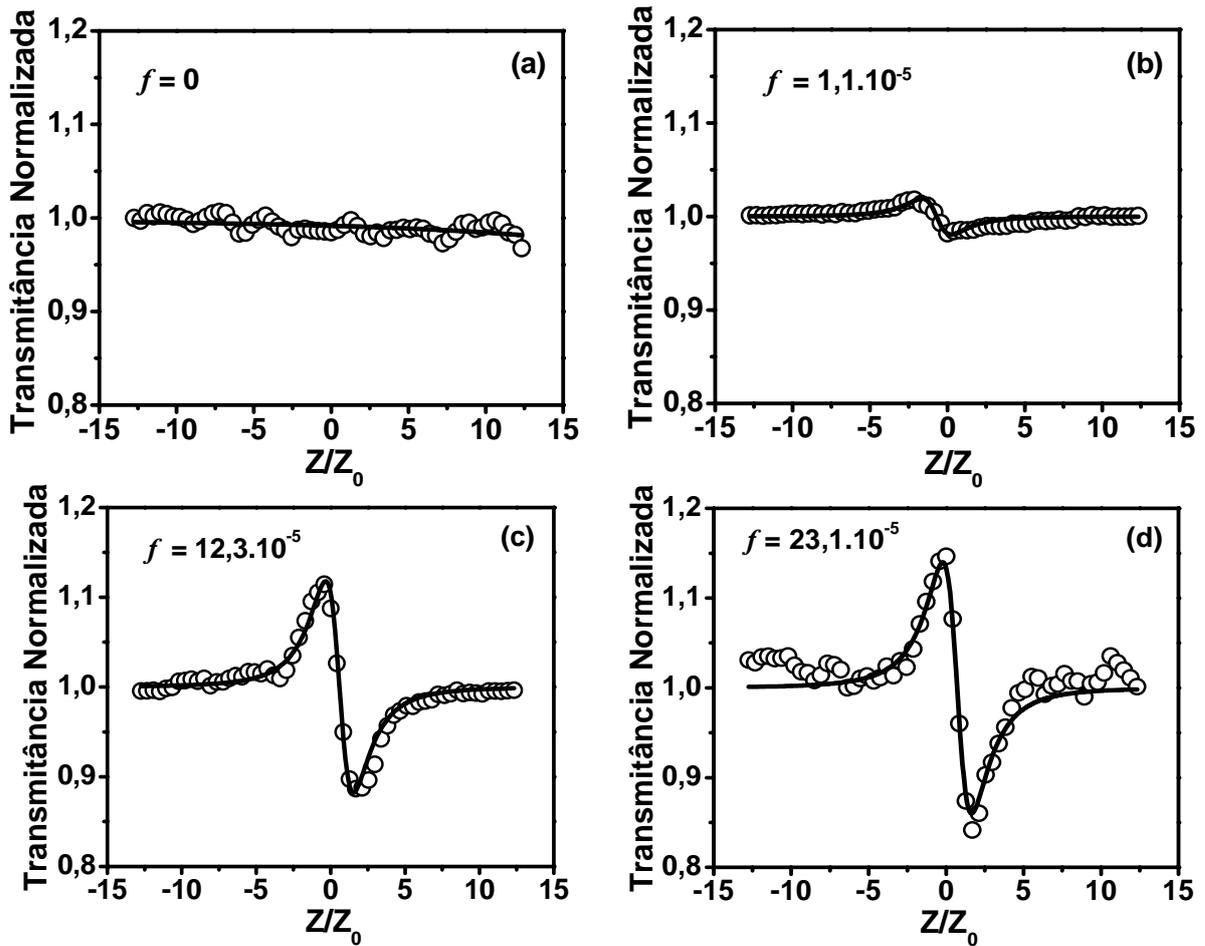


Figura 5.4: Curvas típicas de varredura Z , na configuração fenda fechada, obtidas em 800 nm para colóides com diferentes fatores de preenchimento f . A intensidade de pico do pulso do *laser* foi de aproximadamente $6,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$. As linhas sólidas são os ajustes teóricos usando a equação (2.33).

Quanto à absorção não linear, nem o óleo de mamona (meio hospedeiro), tampouco os sistemas coloidais apresentaram tal propriedade. De fato, os valores dos respectivos coeficientes de absorção não linear α_2 foram inferiores a resolução do sistema de medida, estimada em $0,1 \text{ cm/GW}$. Este valor desprezível observado para a absorção não linear pode ser entendido se notarmos que o comprimento de onda da excitação em 800 nm está longe de uma transição de dois fótons (1072 nm) para a banda de absorção de ressonância de plasmons das nanopartículas de ouro nos colóides que tem um pico máximo em 536 nm.

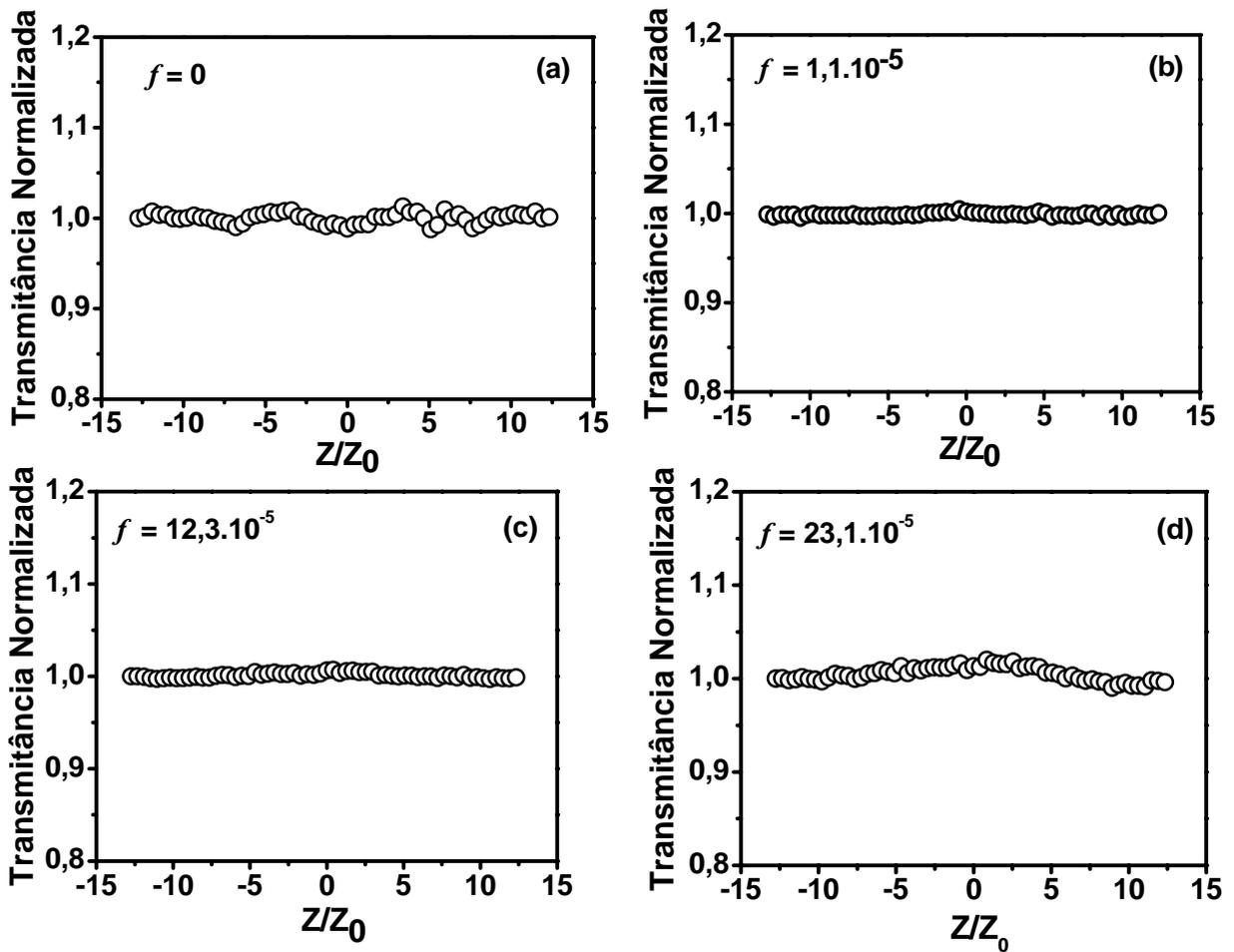


Figura 5.5: Curvas típicas de varredura Z , na configuração fenda aberta, obtidas em 800 nm para colóides com diferentes fatores de preenchimento f . A intensidade de pico do pulso do *laser* foi de aproximadamente $6,7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Para estimarmos a ordem da não linearidade envolvida no processo observado, analisamos a dependência da variação da transmitância entre o pico e o vale das curvas de varredura Z , na configuração fenda fechada, com a intensidade do *laser* de excitação. Para isto, medidas de varredura Z foram feitas para vários valores de intensidades do feixe incidente. Na figura 5.6 mostramos um gráfico da razão $\Delta T_{pv}/I_0$ em função da intensidade I_0 para a amostra coloidal com $f = 23,1 \cdot 10^{-5}$. Resultados similares foram obtidos para as demais amostras com diferentes valores de f .

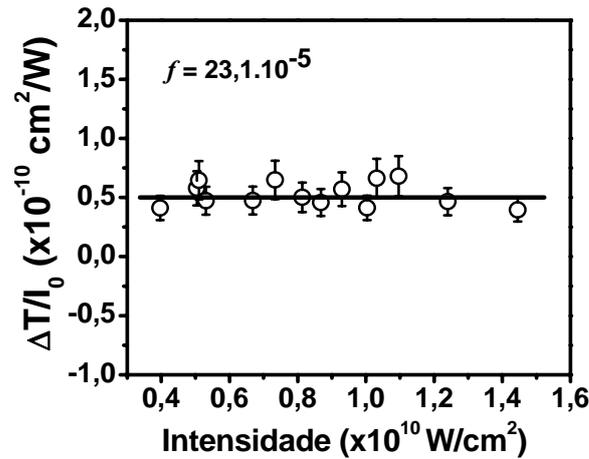


Figura 5.6: Curva $\Delta T_{pv}/I_0$ versus I_0 para medidas de varredura Z na configuração fenda fechada, para a amostra de colóide com $f = 23,1.10^{-5}$.

O comportamento linear (horizontal) da curva $\Delta T_{pv}/I_0$ versus I_0 , mostrado na figura 5.6, é característico de uma não linearidade de terceira ordem, conforme descrito por Sheik-Bahae e colaboradores [20]. Desta forma, de acordo com o que relatamos anteriormente podemos concluir que os sistemas coloidais em estudo apresentam uma não linearidade de terceira ordem de origem eletrônica devido à presença de partículas metálicas de ouro.

A curva do índice de refração não linear dos colóides de ouro como uma função do fator de preenchimento f está mostrada na figura 5.7, onde as barras de erro são de aproximadamente 25%. A linha sólida foi obtida através do modelo de Maxwell-Garnett generalizado [2] conforme descrevemos mais adiante nesta seção.

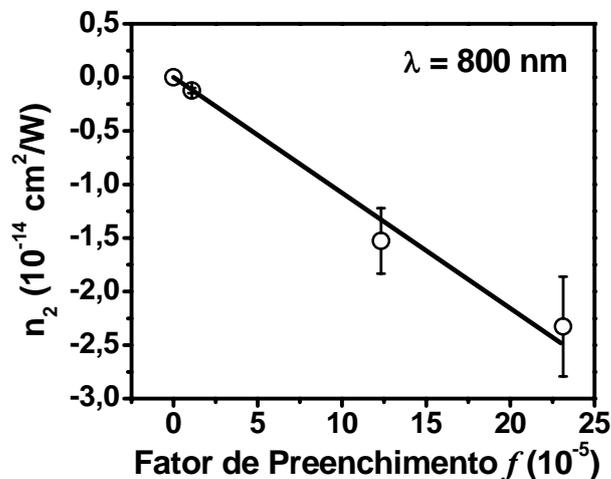


Figura 5.7: Dependência do índice de refração não linear dos colóides com o fator de preenchimento f . A linha sólida é o ajuste teórico usando a equação (5.6).

O comportamento não linear de um colóide está relacionado com a variação espacial do campo local, visto que o campo elétrico induzido pelo feixe do *laser* em cada nanopartícula de ouro é diferente do campo médio no colóide. Desta forma, para descrevermos a dependência do índice de refração não linear dos colóides em estudo $n_2^{eff} \propto \text{Re}(\chi_{eff}^{(3)})$ com o fator de preenchimento f , utilizamos a generalização do modelo de Maxwell-Garnett proposta por Sipe e Boyd [2] descrita na seção 5.2.

Desde que a constante dielétrica de um material é dada por $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n_0 + i\kappa)^2$, onde n_0 é o índice de refração linear e κ é o fator de extinção. Nós avaliamos, para o comprimento de onda de 800 nm do *laser* usado em nosso experimento, que a constante dielétrica do óleo de mamona é $\varepsilon_h \approx 2,16$, com $n_{0h} = 1,47$, e que a constante dielétrica da nanopartícula de ouro é $\varepsilon_i = (0,15 + i4,91)^2$ [21]. Com estes resultados, estimamos o valor para $\eta = 1,3 + i0,02$, onde a pequena parte imaginária é uma contribuição das nanopartículas.

Para os valores do fator de preenchimento utilizados neste trabalho, o denominador da equação (5.3) é aproximadamente igual à unidade e, desta forma, $\chi_{eff}^{(3)}$ varia linearmente com f . Inserindo os valores estimados de ε_i , ε_h e η na equação (5.3), podemos escrever a seguinte expressão para a susceptibilidade de terceira ordem efetiva

$$\chi_{eff}^{(3)} \cong fL\chi_i^{(3)}, \quad (5.4)$$

sendo $L = A + iB$, com $A=0,01$, $B=0,002$ e onde consideramos que $\chi_h^{(3)} = 0$ devido ao fato de que o óleo de mamona apresentou uma resposta óptica não linear desprezível nas medidas de refração e absorção não lineares. Desta forma, é possível ver na equação (5.4) que a susceptibilidade efetiva de terceira ordem $\chi_{eff}^{(3)}$ resulta essencialmente da susceptibilidade $\chi_i^{(3)}$ das nanopartículas metálicas e que pode ser fortemente engrandecida através da amplificação do campo elétrico local próximo da frequência de ressonância de plasmons do colóide de ouro.

Utilizando a equação (5.4) e considerando que $n = n_0 + n_2 I$, podemos escrever a seguinte expressão para o índice de refração não linear do colóide:

$$n_2^{eff} = \frac{3}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} \text{Re}(\chi_{eff}^{(3)}) = \frac{3f}{4n_0^2 \varepsilon_0 c} [A \text{Re}(\chi_i^{(3)}) + B \text{Im}(\chi_i^{(3)})]. \quad (5.5)$$

Assumindo que $\text{Im}(\chi_i^{(3)})=0$, pois os colóides apresentaram um coeficiente de absorção não linear desprezível, a expressão (5.5) se reduz a

$$n_2^{\text{eff}} = \frac{3fA \text{Re}(\chi_i^{(3)})}{4n_0^2 \varepsilon_0 c}, \quad (5.6)$$

onde $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m é a permissividade do vácuo, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s é a velocidade da luz no vácuo e n_0 é o índice de refração linear.

Tratando $\text{Re}(\chi_i^{(3)})$ como um parâmetro de ajuste, fizemos um ajuste teórico dos dados experimentais usando a equação (5.6). Conforme podemos observar na figura 5.7, a equação (5.6) se ajustou muito bem aos dados experimentais. Deste ajuste, foi possível estimar o valor da parte real da susceptibilidade de terceira ordem das nanopartículas de ouro em $\text{Re}(\chi_i^{(3)}) = -8,25 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 / \text{V}^2$. De acordo com Hache e colaboradores [22], os três mecanismos que contribuem para a susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi_i^{(3)}$ das nanopartículas de ouro são transições intrabanda e interbandas, e elétrons quentes, sendo que os dois últimos geralmente dominam.

Com a caracterização descrita acima vemos que os colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona apresentam uma boa estabilidade, e excelentes propriedades ópticas não lineares, como a ausência de absorção não linear e a grande não linearidade refrativa com resposta temporal rápida, onde esta não linearidade pode ser controlada pela quantidade de nanopartículas dispersas no óleo segundo o modelo de Maxwell-Garnett. Desta forma, uma possível aplicação para estes sistemas é, por exemplo, em chaveamento totalmente óptico ultra-rápido. Entretanto, para aplicações de chaveamento que requerem alta taxa de repetição, observamos que efeitos acumulativos tornam-se relevantes e podem modificar o comportamento não linear do meio. Portanto, uma investigação das propriedades termo-ópticas destes colóides foi necessária. Na seção 5.5 apresentamos e discutimos os resultados desta investigação.

5.5 Propriedades Ópticas Não Lineares de Terceira Ordem (Origem Térmica)

O estudo de caracterização das propriedades termo-ópticas dos colóides foi feito através de medidas do índice de refração não linear de origem térmica n_2 e do coeficiente termo-óptico dn/dT em função do fator de preenchimento, usando a técnica de varredura Z com o *laser* operando em alta taxa de repetição (76 MHz) [23], conforme procedimentos descritos nas seções 2.5.1 e 2.5.2. Para esta caracterização utilizamos o arranjo experimental descrito na seção 4.2, mas desta vez utilizamos o *laser* de Titânio de Safira sintonizado em 800 nm.

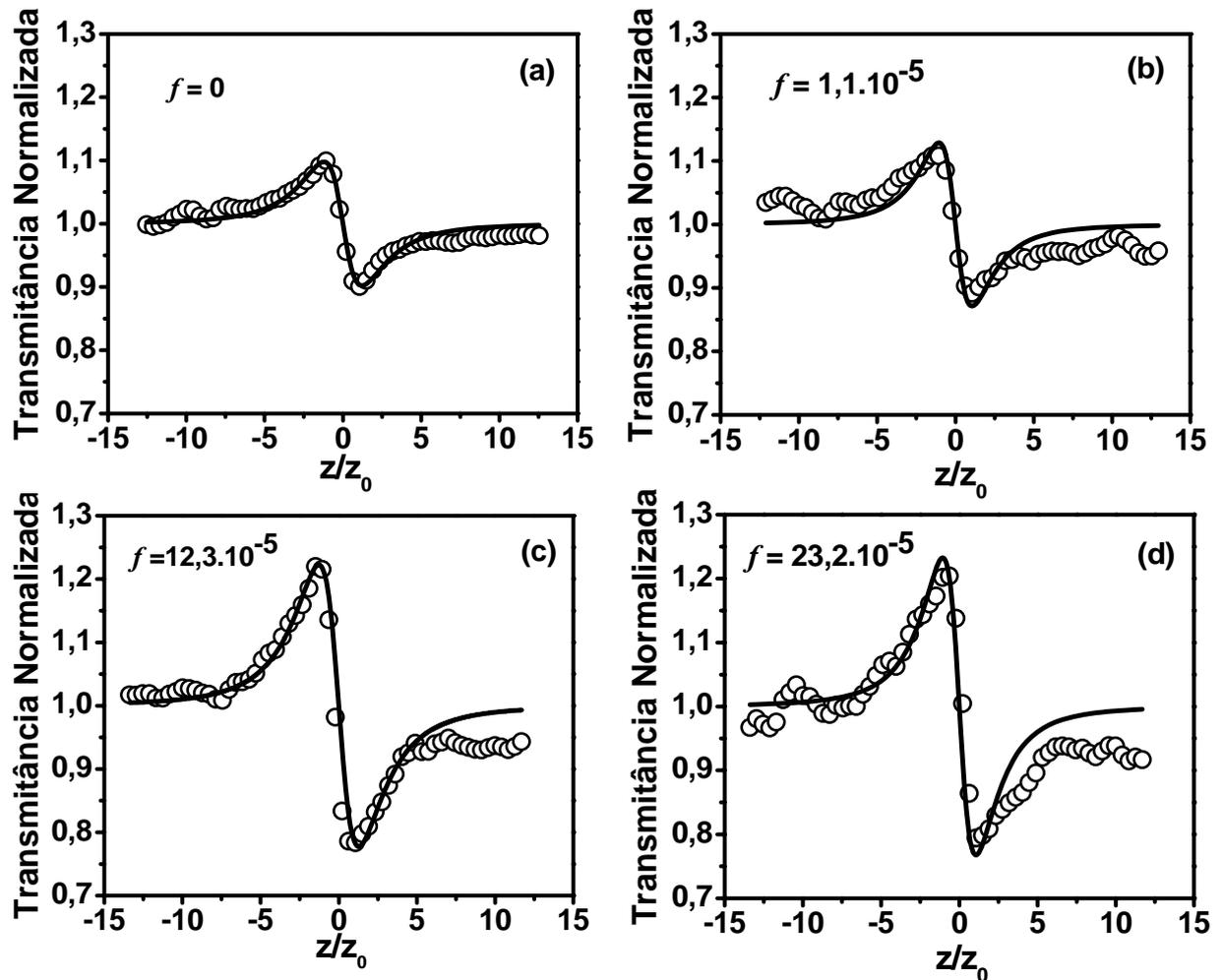


Figura 5.8: Curvas de varredura Z , na configuração fenda fechada, para amostras coloidais com diferentes fatores de preenchimento f . Com o *laser* sintonizado em 800 nm e operando na taxa de repetição de 76 MHz. As linhas sólidas são os ajustes teóricos usando a equação (2.37) com $\tau = 1,63$.

Na figura 5.8 mostramos as curvas de varredura Z obtidas para os colóides com diferentes fatores de preenchimento f , onde também incluímos a curva correspondente ao óleo de mamona ($f = 0$). Como podemos observar, o perfil pico-vale destas curvas indica que os colóides apresentam uma não linearidade efetiva auto-desfocalizadora.

Por outro lado, a distância normalizada pico-vale Δx_{pv} obtida para todas as curvas foi de 2,13, o que indica a origem térmica desta não linearidade. Dos valores de ΔT_{pv} obtidos das curvas de transmitâncias da figura 5.8 e utilizando a equação (2.34) determinamos o índice de refração não linear para as amostras sob estudo. Os valores de n_2 estão listados na tabela 5.1. Estes resultados mostram um aumento linear do índice de refração não linear térmico com a concentração de nanopartículas.

O tempo de observação normalizado τ foi estimado ser de 1,63 para $\Delta x_{pv} = 2,13$. Inserido o valor de τ na equação (2.37) fizemos um ajuste teórico das curvas experimentais da figura 5.8. Deste ajuste, obtivemos os correspondentes valores de θ para cada amostra de colóide com diferente fator de preenchimento. Os valores de θ encontram-se listados na tabela 5.1. Nesta mesma tabela encontram-se também os valores da potência média do feixe do *laser* de excitação utilizada em cada amostra durante o experimento, bem como dos coeficientes de absorção linear medidos para o comprimento de onda da excitação (800 nm). É conhecido que para fatores de preenchimento pequenos ($f < 1\%$), a condutividade térmica de um colóide obedece ao modelo de Maxwell-Garnett [24]:

$$\kappa_{eff} = \kappa_h \left[\frac{(1+2f)\kappa_i + 2(1-f)\kappa_h}{(1-f)\kappa_i + (2+f)\kappa_h} \right], \quad (5.7)$$

onde κ_h e κ_i são as condutividades térmicas do hospedeiro (óleo de mamona) e das inclusões (nanopartículas de ouro), respectivamente. Com a equação (5.7) obtivemos os valores da condutividade dos colóides para os diferentes fatores de preenchimento usando $\kappa_h = 0,17 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para o óleo de mamona [25] e $\kappa_i = 317 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para a condutividade térmica do ouro [26]. Com os valores estimados para a condutividade térmica dos colóides (ver tabela 5.1) obtivemos os coeficientes termo-ópticos das amostras sob investigação.

Tabela 5.1: Propriedades termo-ópticas do óleo de mamona e dos colóides.

Amostra	f (10^{-5})	P_{med} (mW)	θ (rad)	α_0 (cm^{-1})	κ (W/m.K)	n_2^t ($10^{-7} cm^2/W$)	dn/dT ($10^{-4} K^{-1}$)
Óleo de Mamona	0	169,00	-0,54	0,04	0,17	-0,017	-0,97
Colóides	1,1	14,10	-0,66	0,14	0,17001	-0,32	-4,62
	12,3	3,17	-0,91	1,11	0,17006	-1,7	-3,53
	23,1	2,43	-1,19	2,04	0,17012	-2,9	-3,39

Poucos relatos sobre a investigação das propriedades termo-ópticas de materiais contendo nanopartículas metálicas tem sido reportado na literatura. Recentemente, Rashidi-Huyeh e Palpant [27] e Palpant e colaboradores [28] utilizando o modelo de Maxwell-Garnett mostraram teórica e experimentalmente que a resposta termo-óptica de um material composto constituído de uma matriz de sílica dopada com nanopartículas de ouro apresenta um comportamento dispersivo e é fortemente engrandecido pelo efeito de campo local. De fato, os resultados mostraram que nas vizinhanças da ressonância de plasmons, mesmo para uma quantidade relativamente pequena de partículas metálicas no meio, o coeficiente termo-óptico do material composto é completamente diferente daquele da matriz de sílica seu principal constituinte. Isto de fato evidencia que mesmo para pequenos fatores de preenchimento o efeito de lente térmica num material nanocomposto não pode ser descrito somente pelas propriedades termo-ópticas do meio hospedeiro como feito por Mehendale e colaboradores [29], por exemplo. Como podemos observar dos valores de dn/dT listados na tabela 5.1, a presença de nanopartículas de ouro dispersas no óleo de mamona, mesmo para os pequenos fatores de preenchimento ($f \sim 10^{-5}$) usados neste experimento, engrandece o módulo do coeficiente termo-óptico destes sistemas. Entretanto, o valor absoluto de dn/dT não varia linearmente com o número de partículas, apresentando um comportamento diferente daquele observado para o índice de refração não linear.

5.6 Conclusões

Neste capítulo fizemos um estudo das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de sistemas coloidais consistindo de nanopartículas de ouro suspensas dispersas em óleo de mamona. Para tal estudo, medidas de refração e absorção não lineares em amostras dos colóides com diferentes fatores de preenchimento foram realizadas, utilizando para isto a técnica de varredura Z em 800 nm, no regime pulsado de femtosegundos e baixa taxa de repetição (1 kHz). Os resultados indicaram que o material hospedeiro (óleo de mamona) não apresentou nenhuma resposta não linear ultra-rápida. Por outro lado, os colóides apresentaram uma resposta refrativa não linear auto-desfocalizadora. Nenhuma absorção não linear foi evidenciada para o sistema estudado. O índice de refração não linear dos colóides em função do fator de preenchimento foi analisado e concordou muito bem com as previsões do modelo de Maxwell-Garnett para materiais compostos, do qual foi possível estimar o valor para a parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem das nanopartículas de ouro em $\text{Re}[\chi_{NP}^{(3)}] = -8,25 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$. O comportamento da contribuição térmica para o índice de refração não linear e do coeficiente termo-óptico dos colóides em função do fator de preenchimento também foram avaliados utilizando o *laser* operando em alta taxa de repetição (76 MHz). Observamos que a presença de nanopartículas de ouro dispersas no óleo de mamona aumenta os módulos destas grandezas. Sendo que o valor absoluto de n_2 apresentou um comportamento linear com o fator de preenchimento. Por outro lado, o coeficiente termo-óptico não seguiu o mesmo comportamento. Nossos resultados indicam que a presença de nanopartículas de ouro altera significativamente as respostas não lineares locais e não locais de um sistema coloidal. Desta forma, a quantidade de nanopartículas é um fator extremamente importante para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados visando aplicações ópticas tanto ultra-rápidas, quanto não locais.

Referências Bibliográficas

- [1] R. W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer e J. E. Sipe, *Pure Appl. Opt.* **5**, 505 (1996).
- [2] J. E. Sipe e R. W. Boyd, *Phys. Rev. A* **46**, 1614 (1992).
- [3] G. L. Fischer, R. W. Boyd, R. J. Gehr, S. A. Jenekhe, J. A. Osaheni, J. E. Sipe e L. A. W. Brophy, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1871 (1995).
- [4] R. J. Gehr, G. L. Fischer, R. W. Boyd e J. E. Sipe, *Phys. Rev. A* **53**, 2792 (1996).
- [5] R. J. Gehr, G. L. Fischer e R. W. Boyd, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2310 (1997).
- [6] D. D. Smith, G. L. Fischer, R. W. Boyd e D. A. Gregory, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1625 (1997).
- [7] E. L. F. Filho, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. Araújo, A. A. Lipovskii e D. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* **69**, 134204 (2004).
- [8] M. Falconieri, G. Salvetti, E. Cattaruzza, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, M. Piovesan, G. Battaglin e R. Polloni, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 288 (1998).
- [9] S. T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nogami, Y. Kobayashi, L. M. Liz-Marzán, Y. Hamanaka e A. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **106**, 10157 (2002).
- [10] E. Cattaruzza, G. Battaglin, P. Calvelli, F. Gonella, G. Mattei, C. Maurizio, P. Mazzoldi, S. Padovani, R. Polloni, C. Sada, B.F. Scremin e F. D'Acapito, *Comp. Scien. and Techn.* **63**, 1203 (2003).
- [11] I. Gerdova e A. Haché, *Opt. Commun.* **246**, 205 (2005).
- [12] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, S. R. Kamalov, M. K. Kodirov e T. Usmanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 1602 (2001).
- [13] R. A. Ganeev, M. Baba, A.I. Ryasnyansky, M. Suzuki e H. Kuroda, *Opt. Commun.* **240**, 437 (2004).
- [14] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao e G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- [15] M. M. Miller e A. A. Lazarides, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21556 (2005).
- [16] V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov, V. A. Markel, *Phys. Rev. B* **53**, 2437 (1996).
- [17] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, A. M. B. Silva e A. Galembeck, *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 2136 (2007).
- [18] M. R. Meneghetti, M. G. A. da Silva, M. A. R. C. Alencar e J. M. Hickmann, *Proc. SPIE* **6323**, 63231S (2006).
- [19] H. Kneipp, J. Kneipp K. Kneipp, *Anal. Chem.* **78**, 1363 (2006).
- [20] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* **26**, 760 (1990).

- [21] P. B. Johnson e R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [22] F. Hache, D. Richard, C. Flytzanis e U. Kreibig, *Appl. Phys. A* **47**, 347 (1988).
- [23] M. Falconieri, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1**, 662 (1999).
- [24] Q-Z. Xue, *Phys. Lett. A* **307**, 313 (2003).
- [25] A. J. Fontana, B. Wacker, C. S. Campbell e G. S. Campbell, *ASAE Meeting* **1**, 6101 (2001).
- [26] O valor de condutividade térmica do ouro de $\kappa_i = 317 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ foi obtido do site <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ouro>.
- [27] M. Rashidi-Huyed e B. Palpant, *Phys. Rev. B* **74**, 075405 (2006).
- [28] B. Palpant, M. Rashidi-Huyed e B. Gallas, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223105 (2007).
- [29] S. C. Mehendale, S. R. Mishra, K. S. Bindra, M. Laghate, T. S. Dhani e K. C. Rustagi, *Opt. Commun.* **133**, 273 (1997).

Capítulo 6

Conclusões Gerais e Perspectivas de Trabalhos Futuros

Nesta tese, investigamos as propriedades ópticas não lineares de vidros teluretos, óleo de mamona, líquidos iônicos e colóides de nanopartículas de ouro em óleo de mamona, identificando suas origens físicas e avaliando possíveis aplicações em óptica não linear, fotônica e nanofotônica. Abaixo relacionamos as principais conclusões obtidas para cada sistema investigado.

1. Vidros ópticos à base do óxido de telúrio TeO_2 (vidros teluretos).

- As amostras dos vidros estudados apresentaram uma não linearidade auto-focalizadora, de origem eletrônica, com valores de n_2 entre $1,1 \cdot 10^{-15}$ e $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$.
- Nenhuma absorção não linear foi observada para estes vidros.
- A avaliação da figura de mérito $W = \Delta n_{\text{max}} / \lambda \alpha_0$ indicou que os vidros teluretos são potenciais candidatos para aplicações em chaveamento totalmente óptico ultra-rápido.

2. Óleo de mamona

- O óleo de mamona apresentou uma refração não linear auto-desfocalizadora, com valores de n_2 da ordem de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ para os comprimentos de onda de 810 nm e 514 nm, respectivamente.
- A influência das contribuições eletrônicas e térmicas para a não linearidade medida foi avaliada e os resultados obtidos indicam que os efeitos térmicos são os principais responsáveis pela refração não linear observada.
- O coeficiente termo-óptico (dn/dT) deste composto também foi avaliado para os dois comprimentos de onda do *laser* de excitação. Observamos que o óleo

de mamona apresentou uma aparente dispersão no valor de dn/dT , sendo de aproximadamente uma ordem de magnitude maior para a excitação sintonizada em 514 nm (10^{-4} K^{-1}) do que em 810 nm (10^{-5} K^{-1}).

- Nenhuma absorção não linear foi observada nas configurações experimentais estudadas.

3. Líquidos iônicos tetrafluorato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) e hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆).

- Não foi observado efeito de refração não linear de terceira ordem de origem eletrônica nestes materiais para os comprimentos de onda de 514 nm e 810 nm.
- Estes compostos não apresentaram absorção não linear nas configurações experimentais estudadas.
- Os líquidos iônicos apresentaram uma não linearidade auto-desfocalizadora, de origem térmica, com valores de n_2 da ordem de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$ para ambos os comprimentos de onda do *laser* de excitação.
- Observamos que a mudança do ânion BF₄⁻ pelo ânion PF₆⁻ aumentou o valor absoluto do índice de refração não linear de 2,5 e 1,5 vezes nos comprimentos de onda do *laser* de excitação em 514 nm e 810 nm, respectivamente.
- Os coeficientes termo-ópticos dn/dT destes compostos também foram avaliados para os dois comprimentos de onda estudados. Os líquidos iônicos apresentaram uma dispersão nos seus coeficientes termo-ópticos, com valores da ordem de (10^{-3} K^{-1}) em 514 nm e (10^{-4} K^{-1}) em 810 nm.

Estes resultados indicam que tanto o óleo de mamona, quanto os líquidos iônicos podem ser usados como meios não locais para o estudo de propagação não linear luz. Outra possível aplicação para estes materiais consiste no seu uso como solventes ou dispersantes de materiais em medidas de absorção óptica utilizando a técnica de lente térmica.

4. Colóides de nanopartículas de ouro em óleo de mamona.

- Avaliamos o comportamento do índice de refração não linear, coeficiente de absorção não linear, bem como do coeficiente termo-óptico destes colóides em função do fator de preenchimento f para o *laser* de excitação sintonizado em 800 nm.
- Os colóides apresentaram uma não linearidade auto-desfocalizadora ultra-rápida.
- O comportamento do valor do índice de refração não linear destes sistemas em função do fator de preenchimento pode ser explicado com o modelo de Maxwell-Garnett generalizado para materiais compostos.
- Usando este modelo estimamos o valor da parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem das nanopartículas de ouro em $-8,25 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$.
- Nenhuma absorção não linear foi evidenciada.
- Observamos que a presença das nanopartículas de ouro dispersas no óleo de mamona aumentou o valor absoluto do coeficiente de absorção linear, do índice refração não linear de origem térmica e do coeficiente termo-óptico. Sendo que, os dois primeiros apresentaram um comportamento linear com o fator de preenchimento. Enquanto que, o coeficiente termo-óptico não apresentou tal comportamento.
- Nossos resultados evidenciam que a presença de nanopartículas metálicas afetam não somente a parte eletrônica (ultra-rápida e local) da não linearidade óptica do material composto, mas influenciam significativamente as suas propriedades termo-ópticas (lenta e não local). Desta forma, a quantidade de nanopartículas é um fator extremamente importante para o desenvolvimento de novos materiais nanocompostos visando aplicações ópticas tanto ultra-rápidas, quanto não locais.

Quanto às perspectivas de trabalhos futuros, seguindo a mesma linha de pesquisa, podemos investigar as propriedades ópticas de novos materiais:

1. Vidros teluretos contendo nanopartículas metálicas de ouro ou prata;

2. Colóides de nanopartículas metálicas de ouro ou prata tendo como meios hospedeiros líquidos iônicos;
3. Sistemas coloidais de nanopartículas de cristais semicondutores CdSe ou CdS dispersas em líquidos iônicos;
4. Estudar o comportamento óptico linear e não linear dos líquidos iônicos variando o cátion formador;
5. Estudar as propriedades ópticas lineares e não lineares de colóides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona variando tanto a forma quanto o tamanho das nanopartículas;

visando com isto identificar possíveis candidatos para aplicações em óptica não linear, fotônica, nanofotônica e plasmônica.

ANEXOS

Curriculum Vitae

1. Dados Pessoais

Nome: Rogério Fernandes de Souza

Nome em citações: R. F. Souza

Sexo: Masculino

Endereço Profissional:

Centro Federal de Educação Tecnológica de Alagoas – CEFET-AL
Departamento de Eletrônica
Rua Barão de Atalaia, S/N Poço
57000-000 - Maceió, AL - Brasil
Telefone: (82) 2126-7032
URL da Homepage: www.cefet-al.br
e-mail: rogerio@cefet-al.br

3. Formação Acadêmica

Pós-graduação

1. Doutorado: Física da Matéria Condensada, Óptica Não Linear
2008 - UFAL

Tese: “Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro”

2. Mestrado: Física da Matéria Condensada, Óptica Não Linear
1996 – UFAL

Dissertação: “Estudo da Compressão e Amplificação Simultâneas de Pulsos em Fibras Ópticas”

Graduação

1. Engenharia: Engenharia Elétrica
1992 - UFPB

Nível Médio

1. Curso Técnico: Técnico em Eletrônica
1986 - CEFET-AL

4. Artigos completos publicados em periódicos internacionais

1. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; E. C. da Silva; Mario R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *Nonlinear optical properties of Au colloidal system: local and nonlocal responses*, Applied Physics Letters, v. 92, p. 201902-1-201902-3, 2008..
2. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; Mario R. Meneghetti; J. Dupont e J. M. Hickmann, *Nonlocal optical nonlinearity of ionic liquids*, Journal of Physics. Condensed Matter, v. 20, p. 155102-1-155102-5, 2008.
3. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses*, Applied Physics Letters, v. 89, p. 171917-1-171917-3, 2006.
4. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; C. M. Nascimento; M. G. A. Silva; M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *Thermal optical nonlinearity enhanced by gold nanoparticles*, Proceedings of SPIE, v. 6323, p. 63231T-1-63231T-8, 2006.
5. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. V. D. Vermelho; M. T. Araujo; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab; M. J. V. Bell e J. M. Hickmann, *Compositional influence on spectroscopy properties of Yb³⁺-doped tellurite glasses*, Proceedings of SPIE, v. 6100, p. 610014-1-610014-9, 2006.
6. R. F. Souza; E. J. S. Fonseca; A. S. Gouveia Neto e J. M. Hickmann, *Weak signal pulse compression and amplification through stimulated Raman scattering and cross-phase modulation in optical fibers*, Optics Communications, v. 124, p. 79-83, 1996.

5. Trabalhos apresentados em eventos internacionais

1. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; E. C. da Silva; M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *The role of Au nanoparticles on optical nonlinearities: electronic and thermal effects*. VI Iberoamerican Conference on Optics(RIAO), IX Latinamerican Meeting on Optics, Lasers and Applications(OPTILAS), 2007, Campinas, São Paulo, Brasil.
2. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; M. G. A. da Silva; M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *Thermo-optical properties of castor oil-gold nanoparticles colloidal system*. Workshop on Applied Optics to Quantum Information and Nanotechnology, 2007, São Miguel dos Milagres, Alagoas, Brasil.
3. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *Third-order nonlinear optical properties of tellurite glasses in femtosecond regime*. Photonics West 2007, 2007, San Jose, California, USA.
4. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. R. Meneghetti; J. Dupont e J. M. Hickmann, *CW Z-scan measurements in ionic liquids*. SPIE Photonics West 2007, 2007, San Jose, California, USA.

5. C. M. Nascimento; R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; M. G. A. Silva; M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *Thermal optical nonlinearity enhanced by gold nanoparticles*. SPIE Annual Meeting Optics and Photonics, 2006, San Diego, California, USA.
6. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. V. D. Vermelho; M. T. Araujo; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *Compositional influence on spectroscopic properties of Yb³⁺ doped tellurite glasses*. Photonics West, 2006, San Jose, California, USA.
7. L. R. P. Kassab; R. Kobayashi; R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; M. V. D. Vermelho; M. T. Araújo e J. M. Hickmann, *Compositional investigation of Yb³⁺ doped tellurite glasses*. III International Symposium on Non-Crystalline Solids and VII Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, 2005, Maringá, Paraná, Brasil.
8. R. F. Souza; E. J. S. Fonseca; A. S. Gouveia-Neto e J. M. Hickmann, *Amplification and compression of a weak pulse through stimulated Raman scattering and cross phase modulation in optical fibers*. NLGW'95 MEETING, 1995, Dana Point, California, USA.

6. Trabalhos apresentados em eventos nacionais

1. R. F. Souza; M. A. R. C. Alencar; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *Measurement of the nonlinear refractive index of tellurite glasses*. XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço.
2. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. R. Meneghetti; J. Dupont e J. M. Hickmann, *CW Z-scan measurements in molten salts*. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço.
3. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, *Nonlinear optical properties of castor oil*. XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço.
4. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *I-scan measurements of third-order optical nonlinearity of tellurite glasses*. XXIV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 2006, João Pessoa.
5. M. A. R. C. Alencar; R. F. Souza; M. V. D. Vermelho; M. T. Araujo; R. Kobayashi; L. R. P. Kassab e J. M. Hickmann, *Influência da composição química nas propriedades espectroscópicas dos vidros teluretos dopados com Yb(3+)*. XXIII Encontro dos Físicos do Norte Nordeste, 2005, Maceió.
6. R. F. Souza; S. B. Cavalcanti e J. M. Hickmann, *Compressão e amplificação de pulsos ópticos em fibras dopadas com íons de terras raras*, XV Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, 1997, Natal.
7. R. F. Souza; E. J. S. Fonseca; A. S. Gouveia Neto e J. M. Hickmann, *Compressão e amplificação de pulsos de baixa intensidade através de espalhamento Raman estimulado e modulação de fase cruzada em fibras ópticas*. XVIII Encontro dos Físicos de Física da Matéria Condensada, 1995, Caxambu.

Nonlinear optical properties of Au nanoparticles colloidal system: Local and nonlocal responses

Rogério F. Souza,¹ Márcio A. R. C. Alencar,^{2,a)} Eid C. da Silva,³ Mario R. Meneghetti,³ and Jandir M. Hickmann²

¹Departamento de Eletrônica, CEFET, Maceió, AL, Brazil

²Optics and Materials Group-OPTMA, Caixa Postal 2051, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57061-970, Maceió, AL, Brazil

³Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brazil

(Received 12 March 2008; accepted 22 April 2008; published online 19 May 2008)

Z-scan revealed thermal and electronic contributions for the nonlinear refractive index of highly stable colloid containing different concentrations of gold nanoparticles. Large enhancement factors were observed for values of n_2 and dn/dT of the colloid, due to the presence of the nanoparticles. Our results suggest that thermal effects will play an important role in the development of photonic applications involving nanostructured materials and in the investigation of nonlocal nonlinear phenomena. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2929385]

Recently, there has been a great interest to study the influence of dielectric and metallic nanoparticles (NPs) on the optical properties of macroscopic hosts.¹⁻⁹ In particular, for systems containing metallic NP, the surface plasmon resonance (SP) plays an important role, modifying, for instance, linear^{3,5} and nonlinear¹ optical properties of the material. In the development of novel materials aiming photonic applications, colloidal systems containing metal NP are very promising owing to the enhancements of the nonlinear absorption and refractive index (n_2) observed in such media.^{4,6-9} These changes on the nonlinear optical properties of a colloid can be mainly attributed to two different origins: local field effect and large metals' nonlinear response.

On the other hand, the role of these metallic particles on the thermo-optical response of a nanostructured system was not largely explored. Systems containing gold NP (AuNP) have been employed to investigate processes involving heat transfer of a composite medium.¹⁰⁻¹² More recently, the behavior of the thermo-optical coefficient (dn/dT) of solid materials containing AuNP was investigated theoretically¹³ and experimentally.¹⁴ In both cases, the Maxwell-Garnett model was employed to understand the observed behavior of dn/dT . However, for photonic applications that require cw operating lasers or with large repetition rates the thermo-optical effects can be very important. Besides, owing to the heat conduction processes, the thermal nonlinear response presents a nonlocal behavior,^{15,16} which can be exploited in the investigation of several nonlocal nonlinear phenomena, such as spatial soliton propagation¹⁷ and shock waves.¹⁸ Although the enhancement of the colloid optical absorption by the AuNP suggests that the associated thermal nonlinearity can be large, a thorough investigation has not been yet performed.

In this work, we report on the experimental investigation of the electronic and the thermo-optical nonlinear response of colloidal systems consisting of castor oil and different concentrations of AuNP, i.e., different NP filling factor (FF). Using the Z-scan technique, the behavior of the electronic (n_2^e) and thermal (n_2^h) parts of nonlinear refractive index as

function of the NP filling factor was studied. Our results indicate that the presence of metallic particles enhances both dn/dT and n_2 of the colloids.

Three colloids of AuNP with different FF were prepared, by dilution of the mother colloid using castor oil as a solvent. The mother colloid was prepared via a two phase system of water/castor oil,^{19,20} producing spherical AuNP with 15 ± 5 nm diameter typically, as shown in Fig. 1(a). All colloidal systems are highly stable, because the particles agglomeration is avoided owing to the repulsion generated by depletion and charged surfaces.²¹ Thus, the three colloidal samples investigated presented the following FF: 1.1×10^{-5} ,

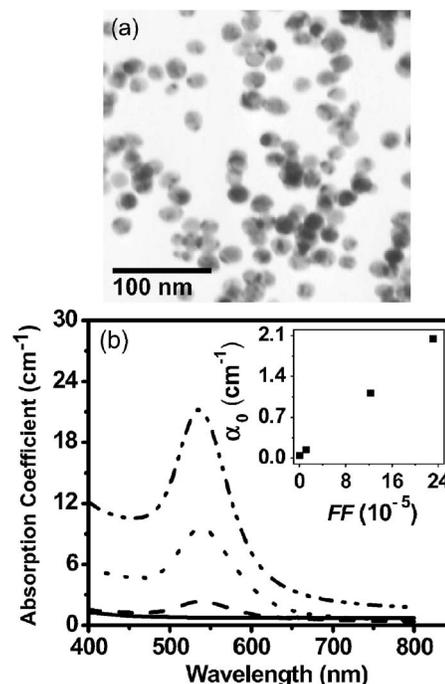


FIG. 1. (a). Transmission electron microscopy image of the AuNP. (b) Absorption spectra of castor oil (solid) and the colloids with three different FF: 1.1×10^{-5} (dashed), 12.3×10^{-5} (dotted), and 23.1×10^{-5} (dashed-dotted). The inset shows the linear behavior of the absorption coefficient as a function of the FF for light at 800 nm.

^{a)}Electronic mail: marca@optma.org.

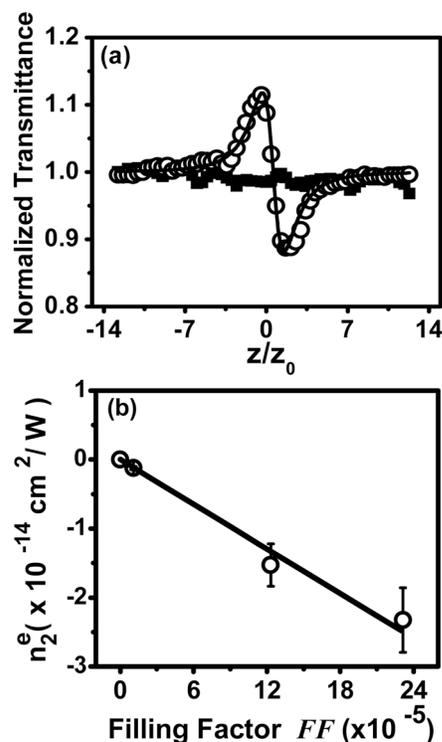


FIG. 2. (Color online) (a). Z-scan measurements for castor oil (solid squares) and the colloid with (open circles) for laser repetition rate equal to 1 kHz. The solid curves are the fit using the model in Ref. 25. (b) The n_2^e behavior as a function of nanoparticles FF. Open circles correspond to experimental results; the solid curve is a fit obtained from the Maxwell–Garnet model (see Ref. 6).

12.3×10^{-5} , and 23.1×10^{-5} . Figure 1(b) presents the absorption spectra of the castor oil and the colloidal systems with different FF. The castor oil dispersant is transparent in the visible and near infrared regions and present a large nonlinear nonlocal response (thermo-optical).^{22–24} The colloidal systems possess a strong absorption band in visible spectral region corresponding to the SP of the AuNP, which has a maximum at 536 nm. The inset of Fig. 1(b) shows the linear dependence of the colloid absorption coefficient as a function of FF, obtained for excitation tuned at 800 nm.

The nonlinear optical characterization of both castor oil and colloids was performed using the Z-scan technique.^{25,26} A mode-locked Ti:sapphire laser, tuned at 800 nm, producing pulses of 200 fs at 76 MHz repetition rate was employed as a light source. Closed and open aperture experiments were carried out to identify the nonlinear refraction and absorption of the colloidal systems, respectively. Nonlinear absorption was not observed in the investigated colloids.

For third-order electronic nonlinear optical susceptibility measurements, a pulse selector was used to reduce this rate to 1 kHz to avoid cumulative effects. In Fig. 2(a), the results of Z-scan measurements for pure castor oil and the colloid with $FF=12.3 \times 10^{-5}$ are presented. As can be seen, the castor oil did not present a measurable electronic nonlinear refractive effect for the sensitivity range of our experimental conditions. However, as the AuNP filling factor increases, larger self-defocusing responses are observed. As shown in Fig. 2(b), these measurements reveal that n_2^e linearly increases with the FF of the sample, accordingly with the Maxwell–Garnett model.⁶ Using this model, the

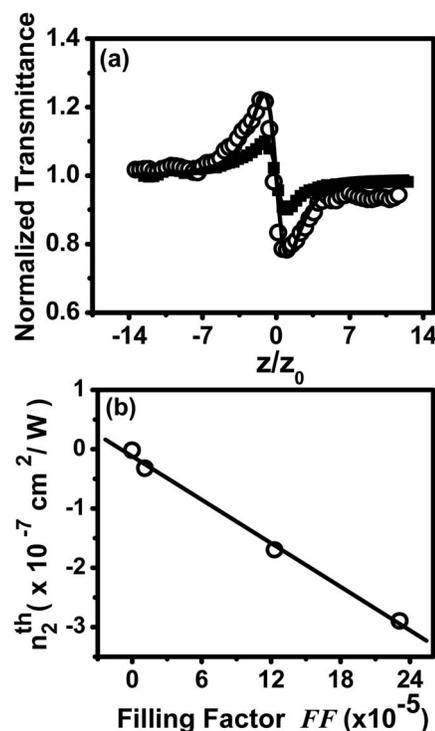


FIG. 3. (a) Z-scan measurements for castor oil (solid squares) and the colloid with (open circles) for laser repetition rate equal to 76 MHz. The solid curves are the fit using Eq. (2). (b) The n_2^{th} behavior as a function of nanoparticles FF. Open circles correspond to experimental results; the solid line is just a guide to the eye.

real part of the third order nonlinear susceptibility of the AuNP in castor oil was determined to be $\text{Re}[\chi_{\text{xxx}}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)] = -8.25 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{V}^2$. As castor oil does not present a measurable value of n_2^e , we could only estimate the enhancement factors for the investigated samples. For the largest FF, the enhancement should be larger than 400.

It is worth mentioning that these measurements were also performed with 100 Hz repetition rate for the sample with largest FF. Both results give the same value for n_2^e within the experimental error, which indicates that thermal contributions were not important in these low repetition rate regimes.

For thermo-optical characterization, the laser repetition rate was fixed at 76 MHz, and the optical beam was modulated by a chopper. In Fig. 3(a), it can be seen that the presence of AuNP also enhances the nonlocal nonlinear response of castor oil.²⁴ In this case, the measurements were performed with the same laser power for the colloid with $FF=12.3 \times 10^{-5}$ and pure castor oil. Note that the transmittance variation is larger when the AuNP are present. Similar results were observed for colloids with different FF. In Figure 3(b), the results for the thermal part of the nonlinear refractive indexes are presented and it is clear that the thermal contribution of the colloid linearly increases with the AuNP filling factor.

The thermo-optical response is determined by the thermally induced phase shift (θ), which depends basically on dn/dT , the linear absorption (α_0) and the heat conductivity (κ) of the medium. These quantities are related by²⁶

TABLE I. Summary of the optical and thermal properties of the investigated samples.

FF (10 ⁻⁵)	α_0 (cm ⁻¹)	n_2^e (10 ⁻¹⁴ cm ² /W)	κ (W/mK)	n_2^{th} (10 ⁻⁷ cm ² /W)	dn/dT (10 ⁻⁴ K ⁻¹)
0	0.04	<0.005	0.17	-0.017	-0.97
1.1	0.14	-0.12	0.17001	-0.32	-4.62
12.3	1.11	-1.53	0.17006	-1.7	-3.53
23.1	2.04	-2.33	0.17012	-2.9	-3.39

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{\lambda\kappa}{P\alpha_0 L_{\text{eff}}}\theta, \quad (1)$$

where P and λ are the laser power and wavelength, and $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ is the sample effective length. Therefore, the enhancement effect observed for the thermal nonlinearity can be related to the increase in α_0 and to modifications of the effective κ and dn/dT of the system.

Naturally, the change in α_0 gives an important contribution to the increase in the nonlinear thermal response of the colloid. However, the enhancement factors of the α_0 and n_2^{th} do not coincide, as can be seen in Table I. This discrepant behavior indicates that other physical properties are also affected by the presence of AuNP in the colloid.

Previous works state that, for a low FF (less than 1%), the changes in κ of a colloid also follows a Maxwell–Garnett model.^{11,12} Following this model, we estimated the κ value for the investigated systems. It was observed that this value changes very little in the range of FF studied in this work. Therefore, its influence is negligible for the observed enhancement of the thermo-optical nonlinearity.

The behavior of the thermo-optical coefficients as a function of the colloids FF was also investigated. The thermal contribution for the Z-scan transmittance owing to high repetition rate excitation can be expressed by²⁶

$$T(x) = \left\{ 1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2x}{(9+x^2)(1+x^2)/2\tau + (3+x^2)} \right] \right\}^2, \quad (2)$$

where $x = z/z_0$ and $\tau = t/t_{c0}$ are the normalized distance and time, respectively, $t_{c0} = w_0^2/4D$ corresponds to the characteristic thermal lens time constant, w_0 is the beam waist, and D is the thermal diffusivity of the medium. Using Eq. (2) to fit the results of Fig. 3, the value of θ was obtained. The dn/dT value was then calculated using Eq. (1), and the values of κ and α_0 for the corresponding colloid FF. It was observed that the presence of the particles enhances up to five times the modulus of dn/dT for the colloids in the range of filling factors under investigation, as shown in Table I.

Although the laser wavelength is not resonant with the surface plasmon absorption band, significant enhancement factors were observed for electronic and thermal nonlinearities. This fact indicates that the thermal properties of AuNP play an important role in the determination of the colloid characteristics, even for small NP concentrations.

In summary, we investigated the optical and thermo-optical nonlinearities of colloids of AuNP in castor oil with different FF. It was observed that the presence of the NP enhances both local (electronic) and nonlocal (thermal) nonlinear responses of the colloid. The electronic part of n_2 was enhanced by at least two orders of magnitude, depending on the particles FF. On the other hand, the thermo-optical prop-

erties of the colloidal systems dramatically change as the FF was increased. In particular, the colloid dn/dT is also affected by the presence of AuNP. Our results suggest that thermal effects will play an important role in the development of photonic applications involving nanostructured materials and in the investigation of nonlocal nonlinear phenomena.

The authors thank the financial support from Instituto do Milênio de Informação Quântica, CAPES, CNPq/MCT, Pronex/FAPEAL, PADCT, Nanofoton Network, and ANP-CTPETRO.

- ¹H. Kneipp, J. Kneipp, and K. Kneipp, *Anal. Chem.* **78**, 1363 (2006).
- ²A. Clementi, N. Chiodini, and A. Paleari, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 960 (2004).
- ³C. L. Nehl, H. Liao, and J. H. Hafner, *Nano Lett.* **6**, 683 (2006).
- ⁴W. Sun, Q. Dai, J. G. Worden, and Q. Huo, *J. Phys. Chem. B* **109**, 20854 (2005).
- ⁵S. Link and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8410 (1999).
- ⁶J. E. Sipe and R. W. Boyd, *Phys. Rev. A* **46**, 1614 (1992).
- ⁷V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov, and V. A. Markel, *Phys. Rev. B* **53**, 2437 (1996).
- ⁸R. A. Ganeev, A. I. Rysanyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov, and T. Usmanov, *J. Phys. D* **34**, 1602 (2001).
- ⁹J. Qiu, X. Jiang, C. Zhu, H. Inouye, J. Si, and K. Hirao, *Opt. Lett.* **29**, 370 (2004).
- ¹⁰H. H. Richardson, Z. N. Hickman, A. O. Govorov, A. C. Thomas, W. Zhang, and M. E. Kordesch, *Nano Lett.* **6**, 783 (2006).
- ¹¹Q.-Z. Xue, *Phys. Lett. A* **307**, 313 (2003).
- ¹²D. H. Kumar, H. E. Patel, V. R. R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and S. K. Das, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 144301 (2004).
- ¹³M. Rashid-Huyeh and B. Palpant, *Phys. Rev. B* **74**, 075405 (2006).
- ¹⁴B. Palpant, M. Rashid-Huyeh, B. Gallas, S. Chenot, and S. Fisson, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223105 (2007).
- ¹⁵C. Rotschild, O. Cohen, O. Manela, M. Segev, and T. Carmon, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 213904 (2005).
- ¹⁶A. Minovich, D. N. Neshev, A. Dreischuh, W. Krolikowski, and Y. S. Kivshar, *Opt. Lett.* **32**, 1599 (2007).
- ¹⁷S. Skupin, O. Bang, D. Edmundson, and W. Krolikowski, *Phys. Rev. E* **73**, 066603 (2006).
- ¹⁸N. Ghofraniha, C. Conti, G. Ruocco, and S. Trillo, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 043903 (2007).
- ¹⁹M. R. Meneghetti, M. G. A. da Silva, M. A. R. C. Alencar, and J. M. Hickmann, *Proc. SPIE* **6323**, 63231S (2006).
- ²⁰M. G. A. da Silva, E. C. da Silva, A. M. F. de Melo, S. M. P. Meneghetti, M. R. Meneghetti, G. Machado, M. A. R. C. Alencar, and J. M. Hickmann (unpublished).
- ²¹A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **102**, 3757 (2002).
- ²²R. Fischer, D. N. Neshev, W. Krolikowski, Y. S. Kivshar, D. Iturbe-Castillo, S. Chavez-Cerda, M. R. Meneghetti, D. P. Caetano, and J. M. Hickmann, *Opt. Lett.* **31**, 3010 (2006).
- ²³C. R. Rosberg, F. H. Bennet, D. N. Neshev, P. D. Rasmussen, O. Bang, W. Krolikowski, A. Bjarklev, and Y. S. Kivshar, *Opt. Express* **15**, 12145 (2007).
- ²⁴R. F. Souza, M. A. R. C. Alencar, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann (unpublished).
- ²⁵M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- ²⁶M. Falconieri, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **1**, 662 (1999).

Nonlocal optical nonlinearity of ionic liquids

R F Souza¹, M A R C Alencar², M R Meneghetti³, J Dupont⁴ and J M Hickmann^{2,5}

¹ Departamento de Eletrônica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Alagoas, Maceió, AL, 57000-000, Brazil

² Optics and Materials Group—OPTMA, Caixa Postal 2051, Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57061-970, Brazil

³ Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 57072-970, Brazil

⁴ Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brazil

E-mail: jmh@optma.org

Received 19 January 2008, in final form 7 February 2008

Published 4 March 2008

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/20/155102

Abstract

The nonlinear optical properties of two ionic liquids, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMI]BF₄) and 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMI]PF₆), have been investigated using the *Z*-scan technique. These compounds are liquid at room temperature and present a strong ionic nature. Nonlinear refraction and absorption, and thermo-optical measurements for both ionic liquids were performed using two different laser wavelengths, 514 nm and 810 nm, in the continuous wave and femtosecond regimes, respectively. It was observed that those specimens have large negative nonlinear refractive indexes and thermo-optical coefficients, but nonlinear absorption was not observed. Different dispersion relations were observed depending on the ionic liquid anion, which may be related to the distinct structures of these compounds. This result indicates that ionic liquids are suitable media for the investigation of nonlocal nonlinear phenomena.

1. Introduction

In recent years, the huge potential of organic materials (OM) in optical applications has motivated the development of new compounds and the study of their optical properties. The luminescent properties of OM have been exploited in laser media [1], markers for optical microscopy [2] and optical thermometry [3]. Owing to their large nonlinear optical properties, several applications have been proposed using OM, such as frequency conversion [4], optical limiting [5], optical modulators [6] and, recently, in the investigation of nonlocal effects [7, 8]. The origin of the OM nonlinearity can be attributed to light-induced molecular reorientation, incoherent electronic excitation and thermal lens effects [9]. Moreover, the knowledge of nonlinear optical properties does not only indicate whether the material is a good candidate for optical applications, but

it can reveal the internal structure of molecules and their interactions [10].

Among the myriad OM, a class of molten salts called ionic liquids has been intensively studied owing to their interesting physicochemical properties [11–22]. They present an ionic-covalent molecular structure and different molecular architectures [11]. They possess low melting point temperatures (below 100 °C), a relatively wide electrochemically stable window, good electrical conductivity, high ionic mobility, negligible vapor pressure, and excellent chemical and thermal stability. These materials are important for a large number of applications in chemistry and industry, such as in catalysis [12], batteries [13] and nanochemistry [14]. In the field of nanotechnology, they are very good stabilizers for colloids containing nanoparticles [15]. An important characteristic of these materials is that some of them possess liquid crystal properties [16, 17], which indicate that these compounds may present large nonlinear optical responses.

⁵ Author to whom any correspondence should be addressed.

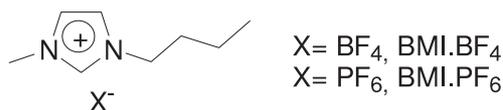


Figure 1. Schematic illustration of [BMI]BF₄ and [BMI]PF₆ ionic liquid structures.

However, their nonlinear optical properties are currently unexplored.

In this work, the nonlinear optical properties of two different ionic liquid compounds, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMI]BF₄) and 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMI]PF₆), have been investigated with the Z-scan technique [23]. The measurements were performed for two different excitation wavelengths, 514 and 810 nm, in the CW regime, and at 810 nm with femtosecond pulses. The origin of the observed large nonlinearity of these ionic liquids is discussed and their thermo-optical coefficients were also evaluated. Our results suggest ionic liquids as promising media for the investigation of optical nonlocal phenomena.

2. Experimental details

In figure 1 is depicted the structure of the studied IL. These halide-free ionic liquids were prepared following literature procedures and dried over molecular sieves (4 Å). The purity was checked with ¹H NMR spectra using the intensity of the ¹³C satellites of the imidazolium *N*-methyl group as an internal standard [18, 19]. The linear UV–vis absorption spectra of the studied compounds are depicted in figure 2. As can be seen in this figure, they are transparent in the UV–visible and near infrared regions. The laser wavelengths used in our experiments are also indicated in this figure.

The nonlinear optical properties of the ionic liquids were investigated using the Z-scan technique [23]. In this approach, the transmittance of a tightly focused Gaussian beam through a finite aperture in the far field is measured as a function of the sample position *z* with respect to the focal plane. At each position, the sample experiences a different light intensity. The phase imposed by the nonlinear refraction of the sample appears as a spatial beam broadening or narrowing in the far field. These beam shape changes modify the fraction of light that passes through a small aperture as the sample is moved along the beam propagation direction. From the transmittance curve are obtained the value and the signal of the medium nonlinear refractive index *n*₂. This quantity may have contributions of distinct origins, such as electronic or thermal effects. Removing the aperture in the far field it is possible to perform nonlinear absorption measurements.

The experiments were carried out using two different laser wavelengths, 514 and 810 nm. In the visible region, a CW argon laser was used, while in the near infrared region a CW, mode-locked, Ti:sapphire laser was employed as a light source, delivering pulses of 200 fs at a 76 MHz repetition rate. In this case, the pulse repetition rate could be reduced to the range of 100 Hz–10 kHz using a pulse selector. For both

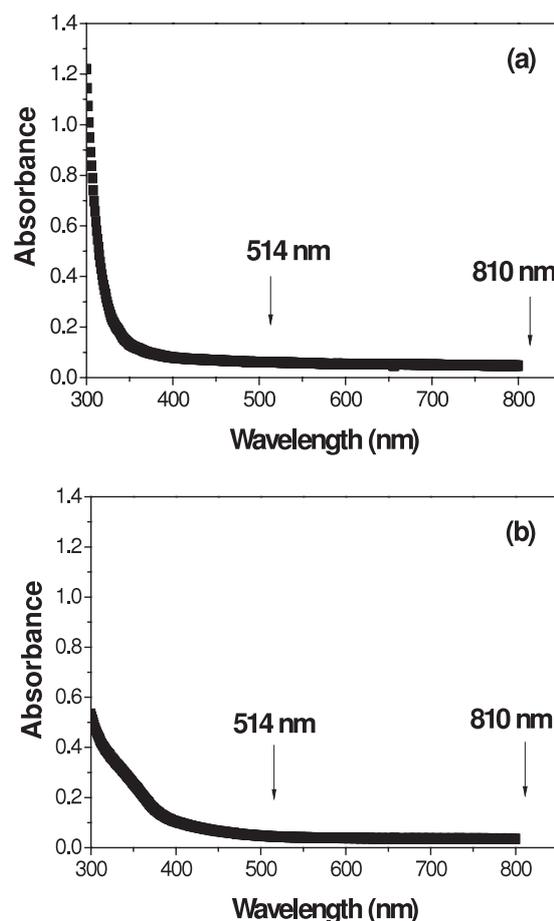


Figure 2. Linear absorption spectra of ionic liquids (a) [BMI]BF₄ and (b) [BMI]PF₆.

excitation wavelengths, the laser beam was modulated by a chopper and focused onto the sample by a convergent lens of 7.5 cm focal length. The sample consisted of the ionic liquid in a 1 mm quartz cell. It was mounted on a translation stage and moved around the lens focus (*z* = 0) by a computer controlled stepper motor. The light transmittance was then measured using a closed aperture photodetector as a function of the sample position. The detected signal was amplified by a lock-in amplifier and then processed by a computer. Nonlinear absorption measurements were performed using the same experimental setup but without the aperture.

3. Results and discussion

The obtained normalized transmittance curves, as a function of the sample position, are presented in figure 3 for 514 nm and figure 4 for 810 nm for [BMI]BF₄ (a) and [BMI]PF₆ (b) samples. In both cases, the sample position is normalized with respect to the Rayleigh length, and from the observed transmittance variations [23], the nonlinear refractive index values *n*₂ were evaluated. For CW laser excitation tuned at 514 nm, the [BMI]BF₄ presented an *n*₂ equal to $-2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$, while for [BMI]PF₆ this value was $-9.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$.

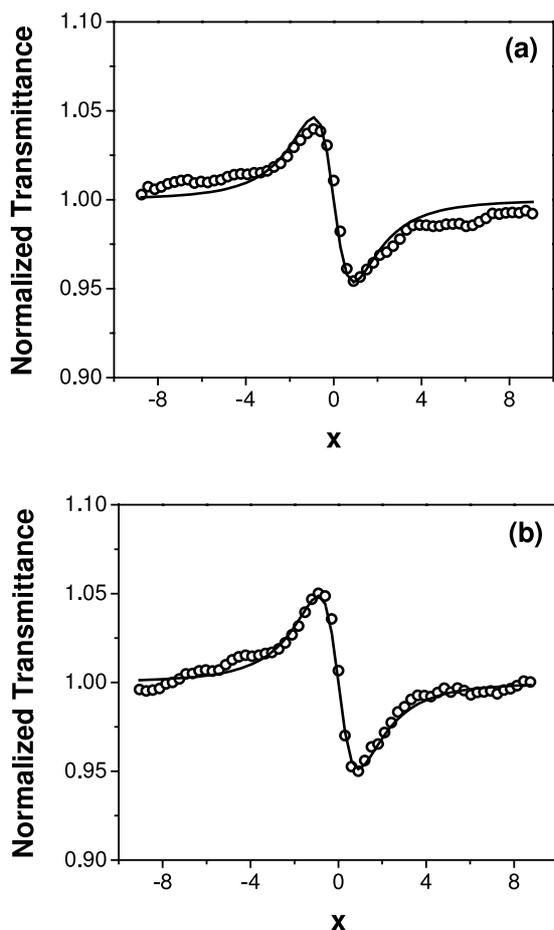


Figure 3. Z-scan curve for the ionic liquids (a) [BMI]BF₄, $P_{\text{laser}} = 26.2$ mW and (b) [BMI]PF₆, $P_{\text{laser}} = 8.91$ mW at 514 nm. Open circles correspond to experimental data while solid lines show the theoretical fit.

The Z-scan results revealed different n_2 values for high repetition rate (76 MHz) femtosecond laser excitation at 810 nm. From the curves in figure 4, the measured values for the nonlinear refractive index of [BMI]BF₄ and [BMI]PF₆ were equal to $n_2 = -1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ and $n_2 = -2.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$ respectively. The dispersion in n_2 value was expected owing to the fact that neither laser wavelength is resonant with any energy level of these compounds.

Nevertheless, when the laser repetition rate was reduced into the range of 100 Hz–10 kHz in our experiments, surprisingly, no Z-scan curve was obtained. The results suggest that ultrafast effects contribute very little to the nonlinear refractive index of these ionic liquids. Indeed, the modulus of the ultrafast nonlinear refractive indexes of such compounds must be smaller than $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ W}^{-1}$, which was our Z-scan system resolution. Moreover, a cumulative effect concerning the laser pulses gives the most important contribution to the observed nonlinearity.

Z-scan measurements with the open aperture configuration were also performed. However, nonlinear absorption was not observed at any of the experimental conditions exploited in this work.

The origin of this large and slow nonlinearity is discussed as follows. It is expected that molecules with delocalization of

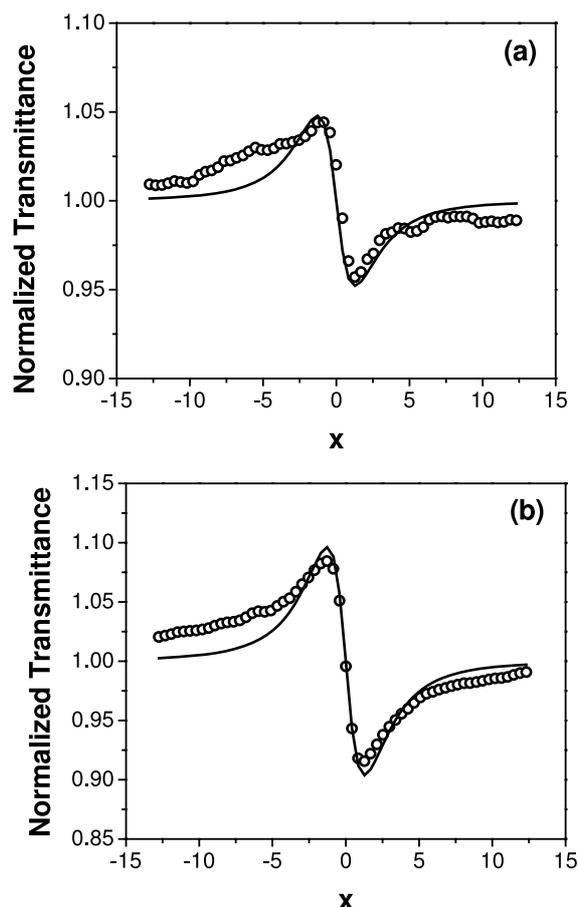


Figure 4. Z-scan curve for the ionic liquids (a) [BMI]BF₄, $P_{\text{laser}} = 74.6$ mW and (b) [BMI]PF₆, $P_{\text{laser}} = 94.8$ mW at 810 nm. Open circles correspond to experimental data while solid lines show the theoretical fit.

positive and negative charges possess large electronic nonlinear optical responses [23]. This nonlinearity is related to an optically induced transition of the molecule, in such way that a large variation of the molecule dipole occurs upon laser excitation, leading to refractive and absorptive nonlinear optical responses. However, the electronic and the light-induced molecule reorientation contributions to the optical nonlinearity present an ultrafast relaxation in liquids and it does not depend on the laser repetition rate typically [23–25]. Owing to our experimental results, we can conclude that this electronic excitation does not occur in the studied ionic liquids and the origin of their large nonlinearity cannot be attributed to electronic effects.

On the other hand, the thermal lens effect originates usually slow optical responses (tens of μs), and these are related to the temperature variation along the studied medium, which grows as the laser repetition rate increases [23, 26–29]. This effect gives often a negative nonlinearity contribution, as the increase of temperature induces a decrease of refractive index of the medium. While in Z-scan experiments the observed peak–valley distance is approximately equal to $1.7z_0$ owing to an electronic origin of the nonlinear response, larger values are obtained in the case of thermal nonlinearities. Indeed, although no Z-scan curve was obtained in the

Table 1. Ionic liquids optical and thermal properties.

Medium	κ (W m ⁻¹ K ⁻¹)	λ (nm)	α_0 (cm ⁻¹)	n_2 (cm ² W ⁻¹)	(dn/dT) (K ⁻¹)
[BMI]BF ₄	0.1785 [30]	514	0.029	-2.8×10^{-9}	-1.04×10^{-3}
		810	0.014	-1.8×10^{-9}	-2.0×10^{-4}
[BMI]PF ₆	0.109 [31]	514	0.054	-9.7×10^{-9}	-1.05×10^{-3}
		810	0.032	-2.7×10^{-9}	-8.1×10^{-5}

femtosecond regime at low repetition rate, a large negative nonlinear refractive signal was observed when the laser repetition rate was very high (76 MHz) or in the CW regime. In these cases, the observed peak–valley distance was about $1.81z_0$ and $2.55z_0$ for both ionic liquids at 514 and 810 nm, respectively. The results indicate that the thermal lens effect gives the most important contribution for the large nonlinearity that this medium presents.

The thermo-optical coefficient (dn/dT) for the studied compounds was also evaluated. For CW and ultrahigh repetition excitation, the thermal contribution for the transmittance in Z-scan experiments can be given by [27–29]

$$T(x) = \left\{ 1 + \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2x}{(9+x^2)(1+x^2)/2\tau + (3+x^2)} \right] \right\}^2, \quad (1)$$

where θ is the thermally induced phase shift, $x = z/z_0$ and $\tau = t/t_{c0}$ are the normalized distance and time respectively, $t_{c0} = \frac{w_0^2}{4D}$ corresponds to the characteristic thermal lens time constant, w_0 is the beam waist and D is the thermal diffusivity of the medium. From the curve of the normalized peak–valley distance (Δx_{p-v}) as a function of the normalized time for linear absorption processes [29] and the Δx_{p-v} obtained from figures 3 and 4, the values of τ were evaluated. Using equation (1) to fit the results of figures 3 and 4, the value of θ can be obtained for both laser excitations. In the absence of fluorescence, the thermo-optical coefficient is then calculated using

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{\lambda \kappa}{P \alpha_0 L_{\text{eff}}} \theta, \quad (2)$$

where κ and α_0 are the heat conductivity and linear absorption coefficient respectively, P is the laser power, and $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ is the sample effective length. Table 1 summarizes the thermal conductivities [30, 31] and the measured optical properties for both samples. In particular, the thermo-optical coefficient values concerning [BMI]BF₄ are corroborated by a previous work [30].

A comparison between the obtained values shown in table 1 reveals that, although these compounds are similar, their nonlinear and thermo-optical dispersion relations are very different in this range of wavelengths. This could be related to their peculiar structural supramolecular organization in which a more diverse set of floating nanostructure aggregates [32] is expected for the octahedral PF₆ anions that possess at least two different hydrogen bond sites as compared to the four equivalent F sites of the tetrahedral BF₄ anion [33, 34]. This structural organization yields liquids with quite different physicochemical properties such

as melting points, hydrophobicity and stability. For example, the hexafluorophosphate salt is hydrophobic whereas the tetrafluoroborate analog is hydrophilic [35, 36].

Although thermal nonlinearity is not suitable for ultrafast photonic applications, its nonlocal character has been intensively investigated in recent years [7, 8, 37–42]. Indeed, materials that have thermo-optical responses may present a large spatial nonlocality on the refractive index change as a consequence of heat conduction process. There are several interesting effects that can be attributed to nonlocal nonlinearities, for example, stabilization and interaction of complex solitons [7, 37, 38], prevention of multidimensional beam collapse [39] and shock waves [40–42]. In the present work, we observed that both ionic liquids present large nonlinearities, with a nonlocal character. This result, added to their low values of linear and nonlinear absorption, indicates that ionic liquids are promising candidates for the development of optical nonlocal applications.

4. Conclusion

In summary, we have carried out the first investigation of the nonlinear optical properties of two different ionic liquids using the Z-scan technique for two excitation wavelengths, 514 and 810 nm. Large nonlinear refractive indexes, of thermal origin, were obtained for both wavelengths. Nonlinear absorption has not been observed in all experimental configurations. The thermo-optical coefficients of both compounds were also evaluated. The results revealed that different ionic liquid structures, determined by the anion, influence the nonlinear refractive index and thermo-optical coefficient dispersion. Moreover, the values obtained suggest that ionic liquids are a class of very promising materials when aiming at nonlocal optical applications.

Acknowledgments

The authors thank for financial support Instituto do Milênio de Informação Quântica, CAPES, CNPq/MCT, Pronex/FAPEAL, PADCT, Nanofoton Network, and ANP-CTPETRO.

References

- [1] Kranzelbinder G and Leising G 2000 *Rep. Prog. Phys.* **63** 729–62
- [2] Tsai T H, Lin C Y, Tsai H J, Chen S Y, Tai S P, Lin K H and Sun C K 2006 *Opt. Lett.* **37** 930–2
- [3] Chandrasekharan N and Kelly L A 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 9898–9
- [4] Yan X Z, Goodson T, Imaoka T and Yamamoto K 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9321–9
- [5] Dini D, Hanack M and Meneghetti M 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12691–6
- [6] Loppacher C, Guggisberg M, Pfeiffer O, Meyer E, Bammerlin M, Luthi R, Schlittler R, Gimzewski J K, Tang H and Joachim C 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 066107
- [7] Fisher R, Neshev D N, Krolikowski W, Kivshar Y S, Iturbe-Castillo D, Chavez-Cerda S, Meneghetti M R, Caetano D P and Hickmann J M 2006 *Opt. Lett.* **31** 3010–2

- [8] Rosberg C R, Bennet F H, Neshev D N, Rasmussen P D, Bang O, Krolikowski W, Bjarklev A and Kivshar Y S 2007 *Opt. Express* **15** 12145–50
- [9] Prasad P N and Williams D J 1991 *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers* (New York: Wiley–Interscience)
- [10] Demtröder W 1998 *Laser Spectroscopy* (New York: Springer)
- [11] Dupont J, de Souza R F and Soares P A Z 2002 *Chem. Rev.* **102** 3667–92
- [12] Song C E 2004 *Chem. Commun.* 1033–43
- [13] Sutto T E 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** P101–7
- [14] Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B and Yong Z 2004 *Angew. Chem. Int. Edn* **43** 4988–92
- [15] Dupont J, Fonseca G S, Umpierre A P, Fichtner P F P and Teixeira S R 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4228–9
- [16] Bowlas C J, Bruce D W and Seddon K R 1996 *Chem. Commun.* 1625–6
- [17] Gordon C M, Holbrey J D, Kennedy A R and Seddon K R 1998 *J. Mater. Chem.* **8** 2627–36
- [18] Suarez P A Z, Dullius J E L, Einloft S, de Souza R F and Dupont J 1996 *Polyhedron* **15** 1217–9
- [19] Cassol C C, Ebeling G, Ferrera B and Dupont J 2006 *Adv. Synth. Catal.* **348** 243–8
- [20] Kubisa P 2004 *Prog. Polym. Sci.* **29** 3–12
- [21] Holbrey J D and Seddon K R 1999 *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2133–9
- [22] Dupont J and Suarez P A Z 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 2441–52
- [23] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J and Stryland E W V 1990 *IEEE J. Quantum Electron.* **26** 760–9
- [24] Menezes L S, de Araújo C B, Alencar M A R C, Athayde-Filho P F, Miller J and Simas A M 2001 *Chem. Phys. Lett.* **347** 163–6
- [25] McMorro D, Lotshaw W T and Kenney-Wallace G A 1988 *IEEE J. Quantum. Electron.* **24** 443–54
- [26] Terazima M and Hirota N 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2481–6
- [27] Falconieri M and Salvetti G 1999 *Appl. Phys. B* **69** 133–6
- [28] Lima S M, Andrade A A, Catunda T, Lebeullenger R, Smekatala F, Jestin Y and Baesso M L 2001 *J. Non-Cryst. Solids* **284** 203–9
- [29] Falconieri M 1999 *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **1** 662–7
- [30] Tran C D, Challa S and Franko M 2005 *Anal. Chem.* **77** 7442–7
- [31] Frez C, Diebold G J, Tran C D and Yu S 2006 *J. Chem. Eng. Data* **51** 1250–5
- [32] Dupont J, Suarez P A Z, de Souza R F, Burrow R A and Kintzinger J P 2000 *Chem. Eur. J.* **6** 2377–81
- [33] Dupont J 2004 *J. Braz. Chem. Soc.* **15** 341–50
- [34] Consorti C S, Suarez P A Z, de Souza R F, Burrow R A, Farrar D H, Lough A J, Loh W, da Silva L H M and Dupont J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 4341–9
- [35] Suarez P A Z, Einloft S, Dullius J E L, de Souza R F and Dupont J 1998 *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **95** 1626–39
- [36] Dupont J, Silva S M and de Souza R F 2001 *Catal. Lett.* **77** 131–3
- [37] Conti C, Peccianti M and Assanto G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 073901
- [38] Bang O, Krolikovsky W, Wyller J and Rasmussen J J 2002 *Phys. Rev. E* **66** 046619
- [39] Ye F, Kartashov Y V and Torner L 2007 *Phys. Rev. A* **76** 033812
- [40] Ghofraniha N, Conti C, Ruocco G and Trillo S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 043903
- [41] Wan W J, Jia S and Fleischer J W 2007 *Nat. Phys.* **3** 46–51
- [42] Barsi C, Wan W, Sun C and Fleischer J W 2007 *Opt. Lett.* **32** 2930–2

Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses

Rogério F. Souza

Departamento de Eletrônica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Alagoas, Maceió, Alagoas 57000-000, Brazil

Márcio A. R. C. Alencar^{a)} and Jandir M. Hickmann

Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, Alagoas 57072-970, Brazil

Renata Kobayashi

Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo 05508-900, Brazil

Luciana R. P. Kassab

Laboratório de Vidros e Datação, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, São Paulo, São Paulo 01124-060, Brazil

(Received 7 July 2006; accepted 7 September 2006; published online 27 October 2006)

The third-order nonlinear optical properties of tellurite glasses with different compositions were investigated in the femtosecond regime at 810 nm. Using the *I*-scan technique, positive nonlinear refractive indices of $\sim 10^{-15}$ cm²/W were measured. The authors also determined that nonlinear absorption was negligible for all studied samples. This result, added to their good chemical stability, indicates that tellurite glasses are promising materials for ultrafast photonic applications. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2364467]

In recent years, materials that present large nonlinear optical properties have been extensively studied aiming their applications to the development of several photonic devices.^{1–10} Different kinds of media, such as polymers,² organic liquids,³ crystals,⁴ glass ceramics,⁵ nanostructured materials,^{6,7} and glasses,^{8–12} are currently engineered to possess large nonlinear responses. For instance, it is well known that the presence of heavy-metal ions often increases the nonlinear refractive index of a medium.⁸ Thus, several families of glasses containing heavy-metal ions have been developed and are promising candidates to photonic applications such as optical limiting and all-optical switchings.

Among the heavy-metal glass families, the TeO₂ based are promising materials for such applications.^{10–14} These tellurite glasses are transparent in the visible, near, and middle infrared regions. In comparison with silica glasses, they present larger refraction index and smaller phonon energies (~ 700 cm⁻¹), comparable to germanate glasses. In relation to fluoride glasses, which also have various photonic applications, they offer the advantage of a better chemical durability. However, nonlinear optical properties of such glasses were not completely investigated yet.

In this letter, we report on the measurement of the nonlinear refraction and absorption in the femtosecond regime for five different compositions of tellurite glasses employing the *I*-scan technique. We observed relatively large n_2 and very small α_2 for laser excitation at 810 nm. Our results indicate that tellurite glasses are very good candidates for ultrafast photonic applications.

Figure 1 shows the linear absorption spectra, in the range from 300 to 850 nm, and the optical transmission in the middle infrared region for the studied compositions. The composition of the studied samples is presented in Table I. It should be noted that the samples present a large transparent window in the visible and near infrared regions

(400–6000 nm). In the infrared region, the samples present two absorption peaks at 3.2 and 4.2 μ m, associated with OH⁻ ions and CO₂ contaminants, respectively.

The nonlinear optical properties of the glasses were investigated employing the *I*-scan technique. It is a simple and reliable single beam technique used to determine both magnitude and sign of third-order nonlinear optical responses of a medium.¹⁵ As well as in the *Z*-scan technique,¹⁶ the effect of self-focusing/defocusing is exploited to evaluate the nonlinear refraction n_2 and absorption α_2 of the material under investigation. However, while in *Z*-scan the sample position with respect to the focal plane is varied, in the *I*-scan tech-

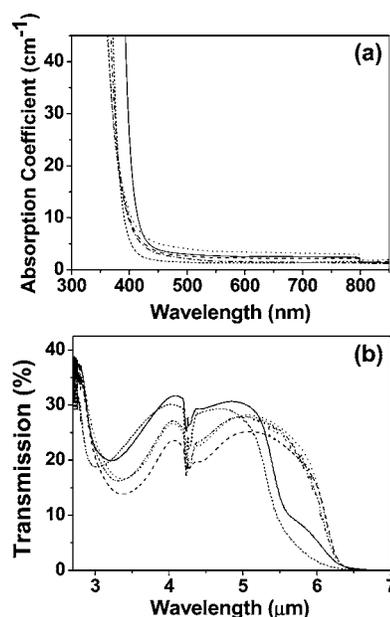


FIG. 1. UV-visible absorption (a) and middle infrared transmission spectra (b) for the glasses B3 (dashed line), B4 (solid line), Q1 (dotted line), Q2 (dash-dot curve), and Q3 (short dash curve).

^{a)}Electronic mail: marca@loqnl.ufal.br

TABLE I. Optical properties of the studied tellurite glasses.

Glass	Composition	n_0	n_2 (10^{-15} cm ² /W)	α_0 (cm ⁻¹)	α_2 (cm/GW)	W
B3	TeO ₂ -BaO	2.1	2.8	1.4	<0.1	0.36
B4	TeO ₂ -Nb ₂ O ₅	2.1	2.7	0.9	<0.1	0.54
Q1	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-PbO	2.1	1.4	0.7	<0.1	3.62
Q2	TeO ₂ -ZnO-Na ₂ O-GeO ₂	2.0	2.1	1.5	<0.1	2.53
Q3	TeO ₂ -GeO ₂ -BaO-Nb ₂ O ₅	1.9	1.1	1.4	<0.1	1.42

nique the laser intensity is changed, keeping the sample static. This technique was proposed as an alternative method to Z-scan in cases where the samples present surface inhomogeneity, nonparallel faces, and low damage threshold.¹⁷ Although the studied glasses present good optical quality and high damage threshold, they have large linear refractive indices. Thus, even a small angle between the glass surfaces could lead to a large deviation in the beam propagation direction, which would be a real problem in Z-scan measurements. Hence, we believe that *I*-scan technique is more suitable to be employed in our case than Z-scan.

The *I*-scan experimental setup used in this work is depicted in Fig. 2. A mode-locked Ti:sapphire laser operating at 810 nm, producing 200 fs pulses in a 76 MHz repetition rate, was used as a light source. A pulse selector was used to reduce this rate to 1 kHz in order to avoid the cumulative effects. The laser beam was focused using a 7.5 cm focal lens preceded by a set of a wave plate followed by a polarizer (WP-P combination). This configuration allowed a continuous change in the laser intensity during the measurements. The 2 mm thick samples were mounted on a translation stage and positioned at a distance z_0 away from the focal plane by a computer controlled stepping motor. The light transmittance was measured by a closed aperture photodetector as a function of the input beam intensity. The detected signal was amplified by a lock-in amplifier and acquired by a computer. To obtain the normalized transmittance another measurement was made at a position far away from the focal plane, where the nonlinear effects are negligible. The nonlinear refractive index n_2 was then obtained by a theoretical fitting using the equation

$$T(I_0) = 1 + \frac{4kgdn_2L_{\text{eff}}}{\sqrt{2}(g^2 + 9d^2/d_0^2)d_0} I_0, \quad (1)$$

where $g = 1 + da/(a^2 + z_0^2)$, $d_0 = \pi w^2/\lambda$, I_0 is laser intensity, z_0 is the Rayleigh length, a is the sample position behind the focal plane, d is the distance between the sample and the aperture, w is the beam radius at the sample, $k = 2\pi/\lambda$ is the

wave vector magnitude, and $L_{\text{eff}} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$ and α_0 are the effective length and the linear absorption coefficient of the sample, respectively. A similar procedure was made to perform nonlinear absorption measurements but using an open aperture configuration. In this situation, the normalized transmittance can be expressed as

$$T(I_0) = 1 - \frac{\alpha_2(1-R)L_{\text{eff}}}{2^{3/2}} I_0, \quad (2)$$

where R is the reflection of the first face of the sample.

The geometric parameters of the *I*-scan setup are obtained performing an initial Z-scan measurement in a reference material. This measurement works as a calibration procedure from which the aperture factor and the sample position are selected for the *I*-scan measurements. In this way, the quality of the beam is assured from the Z-scan curve, and any deviation from the Gaussian model can be observed. In our work, the calibration procedure was performed using CS₂ as reference medium. In this case, it was observed that the Z-scan curve deviated very little from the theoretical model for Gaussian beams. Besides, the measured values for n_2 of CS₂, using Z-scan and *I*-scan, presented very good agreement with results of previous work.¹⁸ These facts indicate that the geometric parameters of the *I*-scan setup were accurately chosen and that the laser beam was Gaussian.

In Fig. 3, we present typical results of the normalized *I*-scan for closed and open apertures and the corresponding theoretical fittings for sample B4. For this sample, we determined a positive nonlinear refractive index equal to 2.7×10^{-15} cm²/W. Table I shows the optical properties of the investigated glasses. Moreover, the open aperture configuration did not reveal any nonlinear absorption, leading us to conclude that for all studied glasses this quantity is smaller than our system resolution, around 0.1 cm/GW. In order to assure that there was any influence of thermo-optical effects on the measured n_2 , we repeated the *I*-scan measurement

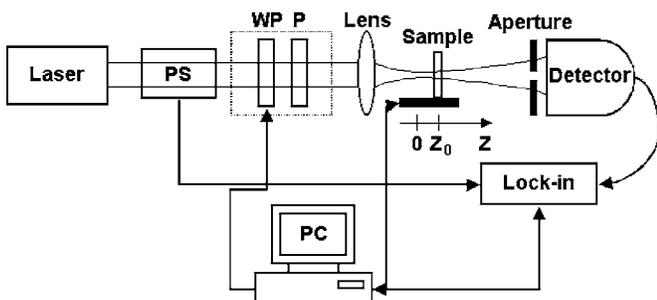


FIG. 2. Experimental setup for optical nonlinearity measurements using *I*-scan technique.

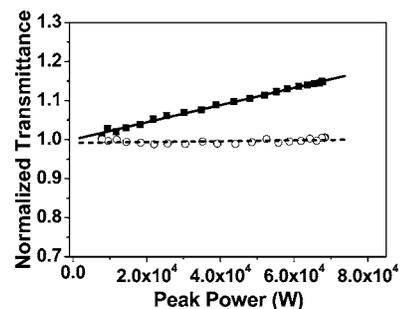


FIG. 3. *I*-scan results for sample B4, closed (solid squares) and open (open circles) aperture configurations. Solid and dashed lines correspond to the linear fitting to the closed and open aperture experiments, respectively.

using the laser with a 300 Hz repetition. Using this lower repetition rate, we obtained within the experimental error the same n_2 value as at 1 kHz. This result indicates that thermal effects contribute very little to the measured nonlinear refractive indices of the investigated tellurite glasses.

Suitable optical materials for all-optical switching devices must possess large enough n_2 to perform optical switching operations in thicknesses comparable to the absorption length. Hence, a good material for optical switching in a nonlinear Fabry-Pérot configuration should satisfy the conditions $W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0 > 0.27$, where Δn_{\max} is the maximum refractive index change achievable, limited by saturation, and $T = 2\alpha_2 \lambda / n_2 < 1$.¹⁹ As it can be observed in Table I, all samples presented very good results for W figure of merit, indicating that the tellurite glasses studied in this work are very good candidates to all-optical switching applications in the femtosecond regime.

The figure of merit T could not be accurately evaluated due to the fact that the nonlinear absorption coefficients α_2 of the studied glasses were much smaller than our system resolution.

It is worth comparing our results with a previous work that studied the optical properties of tellurite glasses in the picosecond regime.²⁰ Sabadel *et al.* demonstrated that the introduction of elements such as Ba or Ti changed the coordination of Te atoms in the glasses, affecting their physical properties. The authors measured the nonlinear refractive indices and absorption coefficient of four different tellurite glass compositions, using laser pulses with 250 ps, at 532 nm. Their results were about one order of magnitude larger than what we observed in our measurements.

These discrepancies can be explained as follows: firstly the compositions presented in this work are different from those investigated in Ref. 19; besides our measurements were performed with a laser tuned at 810 nm, while in Ref. 19 a laser at 532 nm was used. Hence, the detuning between the laser excitation and the glass excited state is larger in our case and consequently the n_2 values obtained in our work are expected to be smaller. We should also add that it is well known that some materials present different nonlinear optical properties when different regimes are employed for the excitation (femtosecond, picosecond, and nanosecond excitations).^{21,22} This is normally due to contributions of free carriers or long lived impurity states which are more important in experiments with longer laser pulses.

In summary, we have investigated the nonlinear optical properties of five different compositions of tellurite glasses, in the femtosecond regime, employing the I -scan technique.

It was observed that these glasses present positive nonlinear refractive indices of $\sim 10^{-15}$ cm²/W, and low nonlinear absorption coefficients (< 0.1 cm/GW). The figure of merit W for all-optical switching was also evaluated for these glasses, showing that they are very good candidates to the development of photonic devices in the femtosecond regime.

The authors thank the financial support from Instituto do Milênio de Informação Quântica, CAPES, CNPq, FAPEAL, PADCT, Nanofoton network, and ANP-CTPETRO.

¹E. W. van Stryland and M. Sheik-Bahae, in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*, edited by M. G. Kuzuyk and C. W. Dirk (Dekker, New York, 1998), p. 655.

²H. Kishida, K. Hirota, T. Wakabayashi, H. Okamoto, H. Kokubo, and T. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 121902 (2005).

³P. C. Ray and J. Leszczynski, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 578 (2006).

⁴A. Major, J. S. Aitchison, P. W. E. Smith, F. Druon, P. Georges, B. Viana, and G. P. Aka, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **80**, 199 (2005).

⁵E. L. Falcão-Filho, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. de Araújo, A. A. Lipovskii, and D. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* **69**, 134204 (2004).

⁶H. Liao, W. Lu, S. Yu, W. Wen, and G. K. L. Wong, *J. Opt. Soc. Am.* **22**, 1923 (2005).

⁷S. I. Bozhevolnyi, J. Beermann, and V. Coello, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 197403 (2003).

⁸K. Tanaka and N. Minamikawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 121112 (2005).

⁹C. B. de Araújo, E. L. Falcão-Filho, A. Humeau, D. Guichaoua, G. Boudebs, and L. R. P. Kassab, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 221904 (2005).

¹⁰G. S. Murugan, T. Suzuki, Y. Ohishi, Y. Takanashi, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3405 (2004).

¹¹A. Narazaki, K. Tanaka, K. Hirao, and N. Soga, *J. Appl. Phys.* **85**, 2046 (1999).

¹²V. K. Tikhomirov, K. E. Asatryan, T. V. Galstian, R. Vallee, and A. B. Seddon, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4263 (2004).

¹³H. Lin, G. Meredith, S. Jiang, X. Peng, T. Luo, N. Peyghambarian, and E. Y.-B. Pun, *J. Appl. Phys.* **93**, 186 (2003).

¹⁴M. A. R. C. Alencar, R. F. Souza, M. V. D. Vermelho, M. T. de Araújo, J. M. Hickmann, R. Kobayashi, L. R. P. Kassab, and M. J. V. Bell, *Proc. SPIE* **6100**, 610014 (2006).

¹⁵B. Taheri, H. Liu, B. Jassemnejad, D. Appling, R. C. Powell, and J. J. Song, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1317 (1996).

¹⁶M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).

¹⁷Q. Yang, J. T. Seo, S. Creekmore, D. Temple, A. Mott, N. Min, K. Yoo, S. Y. Kim, and S. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 19 (2003).

¹⁸A. Gnoli, L. Razzari, and M. Righini, *Opt. Express* **13**, 7976 (2005).

¹⁹G. Stegeman, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalva and S. Miyata (CRC, Boca Raton, FL, 1997), p. 799.

²⁰J. C. Sabadel, P. Armand, D. Cachau-Herrellat, P. Baldeck, O. Doclot, A. Ibanez, and E. Philippot, *J. Solid State Chem.* **132**, 411 (1997).

²¹B. L. Justus, A. J. Campilo, D. G. Hendershot, and D. K. Gaskill, *Opt. Commun.* **103**, 405 (1993).

²²E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, G. Poirier, Y. Messaddeq, G. Boudebs, and M. Poulain, *J. Appl. Phys.* **96**, 2525 (2004).

Thermal optical nonlinearity enhanced by gold nanoparticles

Rogério F. Souza^a, Márcio A. R. C. Alencar^b, César M. Nascimento^b, Monique G. A. da Silva^c,
Mario R. Meneghetti^c, Jandir M. Hickmann^b

^aDepartamento de Eletrônica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Alagoas, Maceió, AL,
57000-000, Brazil;

^bInstituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, AL, Brazil;

^cInstituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, AL,
Brazil.

ABSTRACT

We report on the observation of a large thermal nonlinearity of an organic material enhanced by the presence of gold nanoparticles. The studied system consisted of a colloid of castor oil and gold particles with average diameter of 10 nm, with filling factor of 4.0×10^{-5} . Z-scan measurements were performed for an excitation wavelength tuned at 810 nm in the CW regime. It was observed that this colloidal system presents a large thermal nonlinear refractive index, which was equal to $-7.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$. This value is about 41 times larger than the n_2 of the host material. The thermo-optic coefficient of the colloid was also evaluated, and a large enhancement was observed in its value owing to the presence of the gold nanoparticles in the organic material.

Keywords: Nanoparticles, nonlinear optics, thermo-optical coefficient, z-scan, surface plasmon

1. INTRODUCTION

In recent years, there has been a great interest in optical properties of nanostructured systems. Glasses containing particles with nanometric dimensions¹, photonic crystals composed by a periodic set of cylinders or spheres with dimensions smaller than $1 \mu\text{m}^2$, nanopowders³ and colloidal systems consisted of a nanoparticles suspension dispersed in a liquid media^{4,5} are examples of some studied nanostructured media. These materials have presented very interesting properties, such as enhanced nonlinear absorption and Raman emission⁴, large nonlinear two-photon absorption⁵ and refractive index⁶. In particular, for systems containing metallic nanoparticles, the surface plasmon resonance plays an important role, modifying, for example, linear and nonlinear optical properties of the material^{7,8}. Metal nanoparticles and clusters in a colloidal solution have attracted much attention because of their special properties compared to those of their bulk representative. In fact nanoparticles are intermediates between atoms (or molecules) and a bulk system, and the very small size of the particles originates specific chemical and physical properties⁹. Applications with these nanostructured systems can be found in several areas, for example in catalysis¹⁰ and biomedicine¹¹.

In the development of novel materials aiming photonic applications, colloidal systems containing metal nanoparticles are very promising owing to the enhancements of the nonlinear refractive index and absorption coefficient observed in such media. These properties are attributed to the local field effects and the contribution of the nanoparticles nonlinear properties to the colloid effective refractive index and absorption coefficient, which have electronic origin. However, for photonic applications that require lasers operating CW or with large repetition rates the thermo-optic effects became very important. Although several works investigated the effect of nanoparticles over the electronic part of the nonlinear refractive index of composite materials, the behavior of the thermo-optic coefficient and the thermal contribution to the nonlinear refractive index of such systems are currently uninvestigated.

In this work, we investigated the thermal optical nonlinearity of a colloidal system consisted of gold nanoparticles immersed in castor oil. Employing the Z-scan technique, the thermal contribution to the nonlinear refractive index (n_2) of the medium was measured and its thermo-optic coefficient (dn/dT) was also evaluated at 810 nm. We observed that the presence of gold nanoparticles enhances the thermo-optic properties of the colloidal system.

2. EXPERIMENT

The nanostructured medium consisted of a colloidal system of castor oil containing gold nanoparticles. The synthetic method used to make the colloidal nanostructured gold particles was adapted from well known protocols of colloidal systems of AuNP. Here we describe the essential procedure to disperse gold nanoparticles in castor oil.

2.1 Castor oil properties

Castor oil is a mixture of triglycerides, predominantly derived from an unsaturated and hydroxylated fatty acid, called ricinoleic acid¹². It is particularly interesting because of its several industrial applications, being a key raw-material for the production of several commodities like paints, polymers, lubricants, etc. This oil presents interesting linear optical properties, such as large optical activity and low linear absorption in visible and near infrared region, and a very large thermal optical nonlinearity¹³. The linear absorption spectrum of castor oil in the visible and near infrared region is presented in figure 1. Recently, we showed that castor oil is a very good stabilizer for colloidal systems containing gold nanoparticles and that these colloids present a large spatial self-phase modulation effect¹⁴.

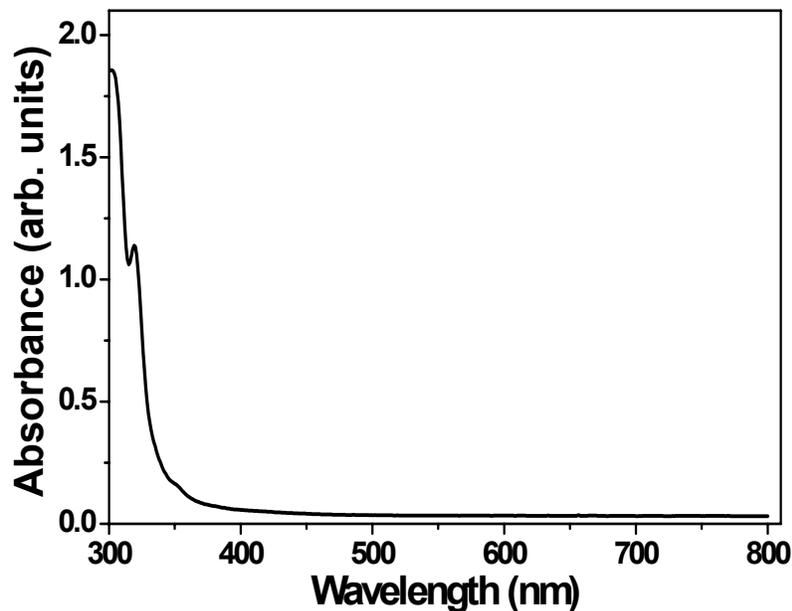


Fig. 1. Absorption spectrum of castor oil.

2.2 Synthesis method and physical properties

The colloidal gold nanoparticles were prepared based on the standard KOH method.¹⁵ Into a 100 ml round bottom flask 10 ml of castor oil, 10 ml of ethanol, 1.0 ml of 2.0% (w/v) aqueous $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ solution, and 1.0 ml of 0.1 M KOH aqueous solution were vigorously stirred at room temperature for 15 min, leading to a grayish-black suspension. The mixture was heated at 80°C for 24h. During this period the color changes to deep wine-red. The biphasic mixture was separated and the organic phase was centrifuged to eliminate water residues. The colloid was dried in MgSO_4 and all the volatiles were removed in vacuum, leading to a deep red colloidal system. At the end of this process, gold particles of 15 ± 5 nm diameters are produced. Figure 2 presents a transmission electron microscopy image of typical gold nanoparticles obtained by this method.

In figure 3, the absorption spectra of the colloidal system and the castor oil are shown. As can be seen in this figure the colloidal system possesses a typical strong absorption band corresponding to the surface plasmon resonance of the gold nanoparticles, which have a maximum at 558 nm.

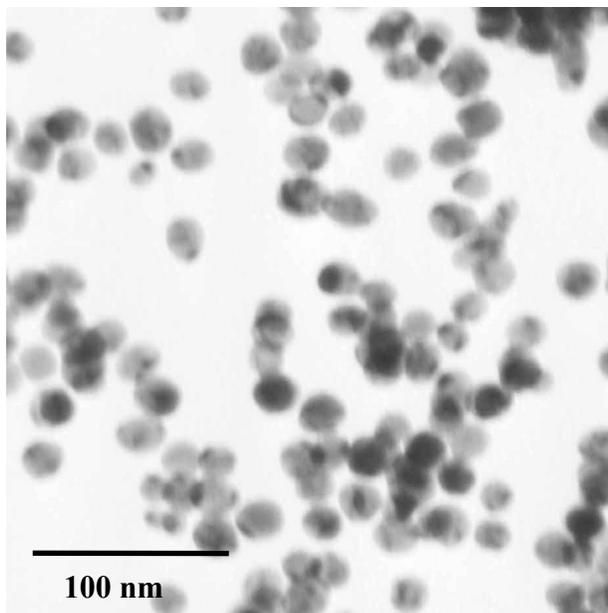


Fig. 2. Transmission electron microscopy image of the studied gold nanoparticles.

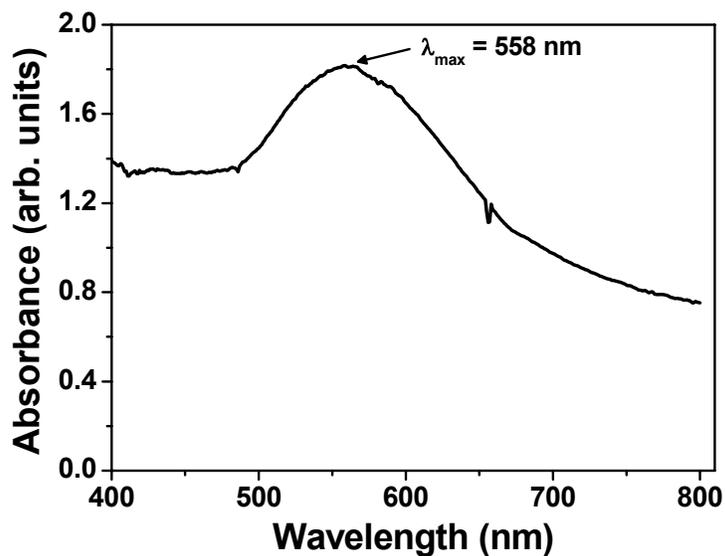


Fig. 3. Absorption spectrum of colloid.

In Table 1, it is presented other optical and thermal parameters of castor oil and the colloidal system: linear absorption coefficient (α_0), linear refractive index (n_0), heat conductivity (κ) and the gold nanoparticles filling factor (f) in the colloid. The filling factor is defined as the ratio between the volume occupied by the particles in the colloid and the total volume of the composite medium. This quantity was estimated from the values of the colloid and castor oil linear absorption coefficient, using the Maxwell-Garnet model for composite media¹⁶.

Material	α_0 (cm^{-1})	n_0	κ (W/m.K)	f
Castor Oil	0.04	1.47	0.17	0
Colloid	0.37	1.47	0.17	4.5×10^{-5}

Table 1: Linear thermal and optical properties of the castor oil and the colloid.

Note that, although the presence of gold nanoparticles in the oil changes the linear absorption coefficient of the system, the estimated heat conductivity and linear refractive index of the colloid do not vary significantly from the oil values, for the investigated nanoparticles filling factor.

2.3 – Nonlinear optical characterization

The nonlinear optical characterization of the colloid was performed using the Z-scan technique¹⁷, in which the transmittance of a tightly focused Gaussian beam through a finite aperture in the far field is measured as a function of the sample position z with respect to the focal plane. At each position, the sample experiences a different light intensity. The phase imposed by the nonlinear refraction of the sample appears as a spatial beam broadening or narrowing in the far field. These beam shape changes modifies the fraction of light that passes through a small aperture as the sample is moved along the beam propagation direction. From the transmittance curve, the value and the sign of the medium nonlinear refractive index n_2 are obtained using the expression

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}}{0.406(1-S)^{0.25} k L_{eff} I_0} \quad (1)$$

where I_0 is the beam intensity, k is the modulus of the beam wavevector, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ is the medium effective length, L is the length of the cuvette, S is the aperture parameter. This quantity may have contributions of distinct origins, such as electronic (n_2^e) or thermal effects (n_2^{th}). Hence, one can separate such contributions by the relation

$$n_2 = n_2^e + n_2^{th} \quad (2)$$

The thermal nonlinearity is related with the thermo-optic coefficient by

$$\left(\frac{dn}{dT} \right) = \frac{4n_2^{th} \kappa}{\alpha_0 w_0^2} \quad (3)$$

where κ and w_0 are the heat conductivity and the minimum beam waist respectively.

Removing the aperture in the far field it is possible to perform nonlinear absorption measurements. In this case, the medium transmittance is related to the nonlinear absorption coefficient (α_2) by the equation

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{1 + (z/z_0)^2} \quad (4)$$

where z is the sample position relative to the lens focal plane and z_0 is the Rayleigh length.

The nonlinear optical properties of castor oil and the colloid were investigated using the Z-scan technique in the CW regime for the laser wavelength at 810 nm. A CW, mode locked, Ti:sapphire laser was employed as a light source in the near infrared region. For the measurements, the mode-locking was disabled during the CW experiments. The laser beam was modulated by a chopper and focused onto the sample by a convergent lens of 7.5 cm focal length. The nonlinear medium was confined in a 1 mm width quartz cell. This cell was mounted on a translation stage and moved around the lens focus ($z = 0$) by a computer controlled stepping motor. The light transmittance was then measured by a closed-aperture photodetector as a function of the sample position. The detected signal was amplified by a lock-in amplifier and then processed by a computer. Nonlinear absorption measurements were performed with the same experimental setup but using a configuration without aperture. The experimental setup is depicted in figure 4.

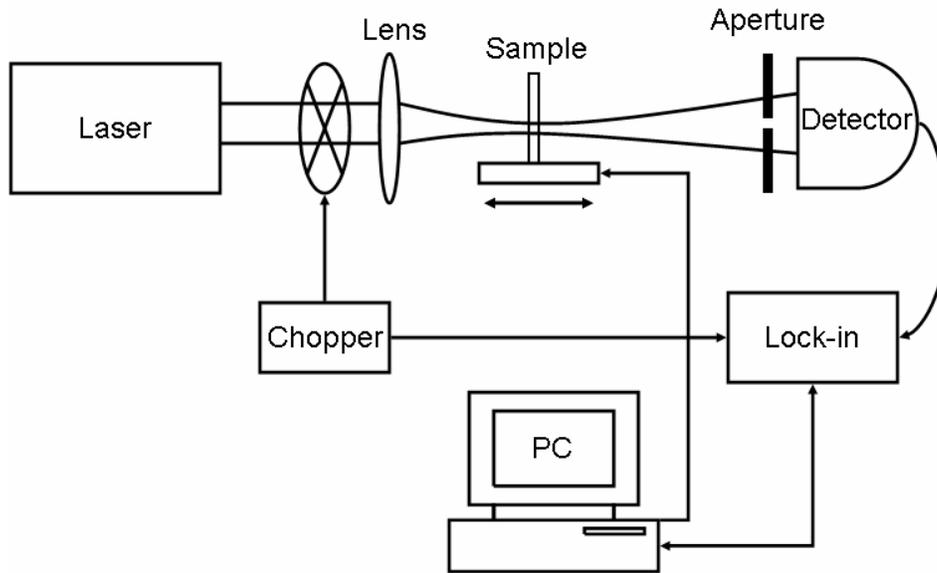


Fig. 4. Experimental setup for optical nonlinearity measurements using Z-scan technique.

3. RESULTS

Figure 5 shows the typical normalized transmittance, closed aperture, as a function of the sample position, for CW laser excitation tuned at 810 nm. From the observed transmittance variation, the castor oil nonlinear refractive index was evaluated as $n_2 = -1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 / \text{W}$. A typical Z-scan curve obtained for the colloid at the same laser excitation is presented in Figure 6. In this case, the measured nonlinear refractive index was much higher than it was in the former case, $n_2 = -7.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{W}$. We also performed the Z-scan measurements with the open aperture configuration. Nonlinear absorption was not observed for the two samples investigated in this work.

In order to identify the origin of the measured nonlinearity, the experiments were also performed in femtosecond regime. In this case, the Ti:sapphire laser was operated mode-locked, producing pulses of 200 fs, at a 76 MHz repetition rate. Using a pulse selector, the pulse repetition rate could be reduced to the range of 100 Hz to 10 kHz. Employing this new configuration, no Z-scan curve was observed for both media. Based on these results, we conclude that only thermal effects are responsible to the large nonlinear refractive indexes of those materials and to the enhancement (~ 41 times) of the thermal nonlinear refractive index of the colloidal system.

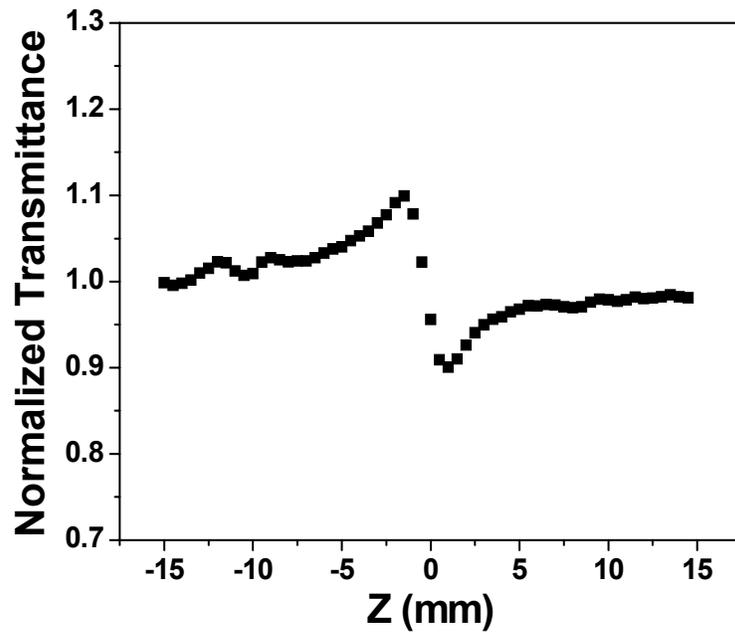


Fig. 5: Z-scan curve of castor oil at 810 nm, $P_{\text{laser}} = 169$ mW.

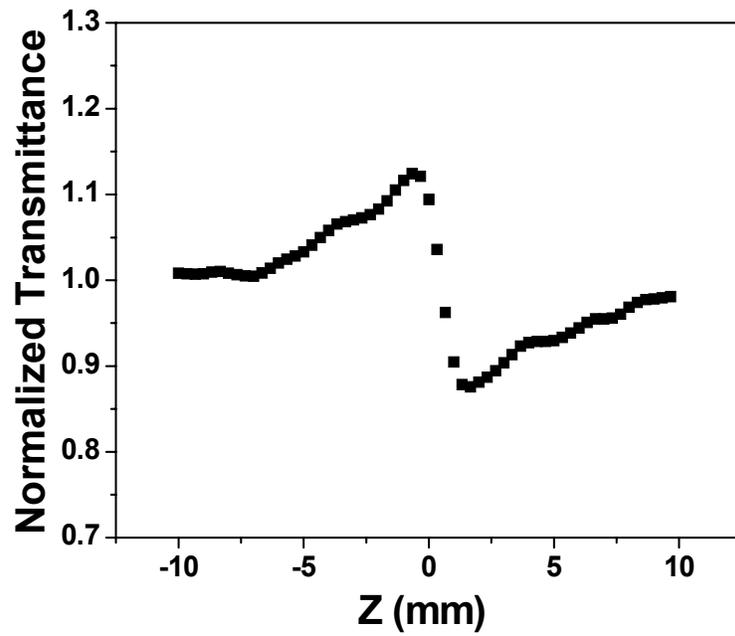


Fig. 6: Z-scan curve of colloid at 810 nm, $P_{\text{laser}} = 5.19$ mW.

Using the equation (3), the thermo-optic coefficients of the castor oil and the colloid were also calculated. The results are summarized in Table 2. We observed that, the presence of gold nanoparticles does not increase only the linear absorption coefficient and consequently the nonlinear refractive index of the medium. Indeed the thermo-optic coefficient is also enhanced (~ 5 times) owing to the gold particles dispersed in the oil.

Material	n_2 (cm^2/W)	(dn/dT) (K^{-1})	P_{med} (mW)	W_0 (μm)
Castor Oil	-1.8×10^{-9}	-9.0×10^{-5}	169	17.4
Colloid	-7.4×10^{-8}	-4.5×10^{-4}	5.19	17.4

Table 2: Nonlinear thermal optical properties of the castor oil and the colloid.

The origin of these enhancements effects can be understood qualitatively as follows. As in the case of the linear and nonlinear refractive indexes of a composite material, the dn/dT of the colloid must present a relation between the particles filling factor and the thermo-optical coefficients of the host material and the particles. As the filling factor increases, the colloid dn/dT approaches to the thermo-optic coefficient of the particles. Conversely, for lower values of filling factor, the effective thermo-optical coefficient of the colloid is approximately equal to the host material value. Hence, if the inclusion presents a larger dn/dT than the host, the composite media would have an effective thermo-optic coefficient enhanced by the presence of the particles. As well as, if the linear absorption also increases by the presence of the particles, the thermal part of the nonlinear refractive index of the colloid may have an even larger enhancement factor. A quantitative relation between those physical parameters is being currently investigated.

It should be noticed that, although the presence of metal nanoparticles contributes to the huge enhancement of the electronic optical nonlinearity of several composite materials, we observed that the thermal optical nonlinearity may be as well increased. Therefore, the choice of the constituents of a composite material must be carefully performed aiming the development of photonic devices, avoiding a competition between the fast nonlinearity (electronic) and the slow nonlinear responses (thermal) of the materials.

4. CONCLUSIONS

In summary, the nonlinear optical properties of a colloid consisted of gold nanoparticles dispersed in castor oil were investigated. A large enhancement (41 times) on the thermal nonlinear refractive index was observed owing to the presence of the gold nanoparticles, although nonlinear absorption was not detected. We also calculated the thermal-optical coefficient of the colloidal system and compared to the dn/dT of the net castor oil. It was observed that the presence of gold nanoparticles ($f = 4.5 \times 10^{-5}$) increases the effective thermo-optical coefficient of the colloidal system by a factor of 5.

Acknowledgments

The authors thank the financial support from Instituto do Milênio de Informação Quântica, CAPES, CNPq, FAPEAL, PADCT, Nanofoton network, FINEP and ANP-CTPETRO.

REFERENCES

1. B. Karthikeyan, Jinto Thomas, and Reji Philip, "Optical nonlinearity in glass-embedded silver nanoclusters under ultrafast laser excitation," *Chem. Phys. Lett.* 414, 346-350 (2005).
2. C. M. Soukoulis, "The history and a review of the modeling and fabrication of photonic crystals," *Nanotechnology* 13, 420 (2002).
3. A. Patra, S. Saha, M. A. R. C. Alencar, N. Rakov, and G. S. Maciel, "Blue upconversion emission of Tm^{3+} - Yb^{3+} in ZrO_2 nanocrystals: Role of Yb^{3+} ions," *Chem. Phys. Lett.* 407, 477-481 (2005).
4. W. Kim, V. P. Safonov, V. M. Shalaev, and R. L. Armstrong, "Fractals in Microcavities: Giant Coupled, Multiplicative Enhancement of Optical Responses," *Phys. Rev. Lett.* 82(24), 4811-4814 (1998).
5. W. Wenseleers, F. Stellacci, T. Meyer-Friedrichsen, T. Mangel, C. A. Bauer, S. J. K. Pond, S. R. Marder, and J. W. Perry, "Five Orders-of-Magnitude Enhancement of Two-Photon Absorption for Dyes on Silver Nanoparticle Fractal Clusters," *J. Phys. Chem. B* 106(27), 6853-6863 (2002).
6. Y. Yang, M. Nogami, J. Shi, H. Chen, G. Ma, and S. Tang, "Enhancement of Third-Order Optical Nonlinearities in 3-Dimensional Films of Dielectric Shell Capped Au Composite Nanoparticles," *J. Chem. Phys. B* 109(11), 4865-4871 (2005).
7. V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov, and V. A. Markel, "Small particles composites. I. Linear optical properties," *Phys. Rev. B* 53(5), 2425-2436 (1996).
8. V. M. Shalaev, E. Y. Poliakov, and V. A. Markel, "Small particles composites. II. Nonlinear optical properties," *Phys. Rev. B* 53(5), 2437-2449 (1996).
9. L. Babes, B. Denizot, G. Tanguy, J. J. Le Jeune, and P. Jallet, "Synthesis of iron oxide nanoparticles used as MRI contrast agents: A parametric study," *J. Coll. Int. Sci.* 212(2), 474-482 (1999).
10. C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, and J. Dupont, "The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction," *J. Am. Chem. Soc.* 127(10), 3298-3299 (2005).
11. L. A. Bauer, N. S. Birenbaum, and G. J. Meyer, "Biological applications of high aspect ratio nanoparticles," *J. Mater. Chem.* 14, 517-526 (2004).
12. R. G. Binder, G. O. Kohler, L. A. Goldblatt, and T. H. Applewhite, "Chromatographic analysis of seed oils. Fatty acid composition of castor oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.* 39(12), 513-517 (1962).
13. R. F. Souza, M. A. R. C. Alencar, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann (manuscript in preparation).
14. M. A. R. C. Alencar, C. M. Nascimento, S. Chávez-Cerda, M. G. A. da Silva, M. R. Meneghetti, and J. M. Hickmann, "Large spatial self-phase modulation enhanced by gold nanoparticles," *Proc. SPIE* 6103, 610306 (2006).
15. H. Kneipp, J. Kneipp, and K. Kneipp, "Surface-Enhanced Raman Optical Activity on Adenine in Silver Colloidal Solution," *Anal. Chem.* 78(4), 1363-1366 (2006).
16. R. J. Gehr, G. L. Fischer, R. W. Boyd, and J. E. Sipe, "Nonlinear Optical Response of Layered Composite Materials," *Phys. Rev. A* 53(4), 2792-2798 (1996).
17. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T-H Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, "Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam," *IEEE J. Quantum Electron.* 26(4), 760-769 (1990).

Compositional influence on spectroscopic properties of Yb³⁺ doped tellurite glasses

Márcio A. R. C. Alencar^{*a}, Rogério F. Souza^b, Marcos V. D. Vermelho^a, Maria T. de Araújo^a, Jandir M. Hickmann^a, Renata Kobayashi^c, Luciana R. P. Kassab^c, Maria J. V. Bell^d

^aDepartamento de Física, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970, Maceió, AL, Brazil

^bDepartamento de Eletrônica, Centro Federal de Educação Tecnológica de Alagoas, 57000-000, Maceió, AL, Brazil

^cLaboratório de Vidros e Datação, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, CEETEPS/UNESP, 01124-060, São Paulo, SP, Brazil

^dDepartamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG, Brazil

**email: marca@loqnl.ufal.br*

ABSTRACT

Spectroscopic properties of ytterbium-doped tellurite glasses with different compositions are reported. Results of linear refractive index, absorption and emission spectra, and fluorescence lifetimes are presented. The studied samples present high refractive index (~ 2.0) and large transmission window (380-6000nm). Absorption and emission cross-sections are calculated as well as the minimum pump laser intensity. The results are compared with the values of other laser materials, in order to investigate applications as laser media in the infrared region.

Keywords: Ytterbium, tellurite glasses, absorption and emission cross-section, fluorescence lifetime.

1. INTRODUCTION

The investigations on the optical properties of rare earth doped materials have been increased along the last decades owing to their large potential for the development of several photonic applications, such as solid state lasers and optical amplifiers¹, 3-D displays², temperature sensors³ and optical coolers⁴. In particular, rare earth doped glasses are one of the best choices to implement those devices due to their low cost of preparation, good optical quality and the homogenous distribution of the doping ions that such materials can provide.

Among the rare earth species, trivalent ytterbium ions are important in the development of infrared lasers⁵ and to produce short laser pulses⁶. The reason for such importance is justified by the fact that Yb³⁺ ions possess a single optically excited state. Hence the ytterbium-doped materials present large absorption and emission cross-sections in the near infrared region and it is believed that the multiphonon relaxation effects do not influence strongly the emission processes. In order to choose the best laser material, the knowledge of the spectroscopic properties of the Yb³⁺ ions is necessary. These properties include emission cross-section, peak wavelengths and lifetime, and fluorescence quenching processes. For laser glasses, usually these properties are calculated using the Judd-Ofelt theory^{7,8}. However, as the trivalent ytterbium ions present only one transition, $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, the Judd-Ofelt parameters cannot be calculated directly. Due to this fact, the compositional dependence of the spectroscopic properties of Yb³⁺-doped glasses are not well established.

The chemical and mechanical stability of the glasses besides the spectroscopic properties must be taken into account in the choice of a laser material. The glasses based on TeO₂ are promising materials for such applications⁹⁻¹¹ because they are transparent in the visible, near and middle infrared region. In comparison with silica glasses, they present larger refraction index and smaller phonon energies ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$), comparable to germanate glasses. In relation

to fluoride glasses, which also have various photonic applications, they offer the advantage of a better chemical durability.

In this work, we report the compositional influence on the spectroscopic properties of Yb³⁺ tellurite glasses. Results of linear refractive index, UV-visible absorption, middle infrared transmission, fluorescence emission and lifetime for seven glasses with different compositions are presented. The emission and absorption cross-sections were calculated, as well as the minimum pump intensity parameter for all samples. We compared the obtained results with other ytterbium-doped laser materials, and observed that the studied tellurite glasses are very good candidates to be used as laser media. To the best of our knowledge there are no reports in the literature presenting results with tellurite compositions similar to the ones presented here.

2. EXPERIMENT

2.1. Sample preparation

The samples were prepared adding 1wt% of Yb₂O₃ to seven different compositions: TeO₂-ZnO, TeO₂-BaO, TeO₂-Nb₂O₅, TeO₂-PbO-GeO₂, TeO₂-ZnO-Na₂O-PbO, TeO₂-ZnO-Na₂O-GeO₂, TeO₂-GeO₂-BaO-Nb₂O₅. The powders (with 99.99% purity) were melted in high purity platinum crucible, using different temperatures for each composition (750-1050 °C), quenched in air in heated brass molds, annealed for 3 hours (250 – 400 °C) and then cooled to room temperature.

2.2. Refractive index, IR transmittance and spectroscopic properties measurements

Glass samples with two faces polished were used in the measurements of the refractive index, IR transmittance, absorption, fluorescence emission and lifetime. The refractive index was determined by means of the Brewster angle measurement. The absorption spectra were measured using two spectrophotometers: one to the middle infrared transmission region and one to the UV-visible region.

The emission spectra were obtained by exciting the samples with a CW Nd:YAG laser, operating at 1.064 μm, with average power equal to 2 W. The laser beam was modulated at a frequency of 45 Hz and focalized by a microscope objective on the entrance face of the samples. In order to reduce re-absorption the samples were excited close to their edge (~1 mm). The sample fluorescence was collected by a fiber bundle, dispersed by a spectrometer and measured by a photodetector. The detected signal was amplified by a lock-in amplifier and processed by a computer.

The fluorescence lifetime measurements were made by using the same experimental setup described above. However, the time evolution of the detected fluorescence signal was evaluated by a digital oscilloscope and recorded in a computer. All the measurements were made at room temperature.

2.3. Sample evaluation

2.3.1. Spectral analysis

The potential performance of Yb³⁺ - doped laser glasses may be assessed from their emission and absorption properties. The important spectroscopic parameters required include the effective emission and absorption cross-sections of the ²F_{7/2} → ²F_{5/2} transition and the upper laser level lifetime of Yb³⁺.

The σ_{abs} absorption cross-sections were calculated from the measured absorption spectra using the following equation¹²:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{2.3031 \log(I_0/I)}{NL}, \quad (1)$$

where N is the concentration of Yb^{3+} ions and L is the sample thickness.

The emission cross-sections of Yb^{3+} : ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ transition were obtained by the reciprocity method (REC) and the Fuchtbauer-Ladenburg (FL) formula^{10,13}. In this work, both methods were used. By means of the absorption cross-sections of Yb^{3+} , the respective emission cross-sections were evaluated according the reciprocity method by

$$\sigma_{emi} = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{zl} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (2)$$

where Z_l , Z_u , k and E_{zl} represent the partition functions of the lower and the upper states, the Boltzman's constant and the zero line energy defined as the energy separation between the lowest components of the upper and lower states, respectively. In the high temperature limit, the ratio of the partition functions Z_l/Z_u simply becomes the degeneracy weighting the two states.

The Fuchtbauer-Ladenburg method requires the knowledge of the radiative lifetime and the emission line shape and is calculated using the following equation¹³

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \frac{\lambda^4 A_{rad}}{8\pi n^2 c} g(\lambda), \quad (3)$$

where c is the velocity of light, n is the refractive index and $g(\lambda)$ is the normalized line shape function of the measured fluorescence transition of Yb^{3+} . The spontaneous emission probability can be written as

$$A_{rad} = \frac{8\pi c n^2 (2J' + 1)}{\lambda_p^4 (2J + 1)} \int \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda, \quad (4)$$

where λ_p is the absorption peak wavelength, J and J' are the total momentum for the upper and lower levels respectively. Comparing the obtained values for both methods, we were able to verify the reasonableness of our results and identify the influence of radiation trapping¹⁴.

2.3.2. Laser performance parameters

The complete assessment of Yb^{3+} -doped laser glasses involves several important parameters¹³. It is worth mention the β_{\min} parameter, defined as the minimum fraction of Yb^{3+} ions that must be excited to exactly balance the gain and the ground-state absorption at the laser wavelength λ_0 . This parameter can be written as

$$\beta_{\min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda_0)}{\sigma_{abs}(\lambda_0) + \sigma_{emi}(\lambda_0)}. \quad (5)$$

Another important parameter is the pump saturation intensity I_{sat} , that describes how easy is to deplete the ground-state. This parameter depends on the Yb^{3+} absorption cross-section at laser pump wavelength λ_p , and the fluorescence lifetime τ_f . It can be can written as

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda_p \sigma_{abs}(\lambda_p) \tau_f}, \quad (6)$$

where hc/λ_p is the pumping energy.

Finally, we should mention a parameter called the minimum absorbed pump intensity I_{min} , which gives the pump intensity required to reach the laser threshold if there is no loss due to absorption and scattering at the laser wavelength λ_0 . I_{min} takes into account both the absorption and emission properties and is calculated with the expression below

$$I_{min} = \beta_{min} I_{sat}. \quad (7)$$

A comparison was made between the parameters calculated for our glasses and the results for other laser materials found in the literature. With this information, it is possible to determine how good are these new ytterbium-doped tellurite glasses as laser materials.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The composition of all studied glasses as well as their cutoff wavelengths, linear refractive indexes and Yb^{3+} concentration are resumed in Table 1. It was observed that the glasses presented large linear refractive indexes and that this quantity changes slightly with the glass composition. The obtained values for the studied glasses were in the range from 1.9 to 2.1.

The typical UV-visible absorption and middle infrared transmission spectra were measured in order to identify the influence of the glasses composition. In Figure 1, we present the spectra of four studied samples; the transmittance minima at 3.2 μm and 4.2 μm are due to OH^- ions and CO_2 contamination, respectively. It was observed that the cutoff wavelengths (λ_c) vary with the change of the network formers. The T1 ternary sample presents the shortest cutoff wavelength in the UV-visible region ($\lambda_c \sim 383$ nm), while the B4 binary glass possesses the longest one ($\lambda_c \sim 427$ nm). In the middle infrared region, the B1 sample is the most transparent ($\lambda_c \sim 5985$ nm), while the quaternary Q3 presents the shortest cutoff wavelength ($\lambda_c \sim 5320$ nm). In average, the studied glasses have a large transmission window (380-6000 nm).

Table 1 - Composition of the studied tellurite glasses and their respective Yb^{3+} concentration, refractive index and visible and infrared cutoff wavelength

Glasses	Compositions	Yb^{3+} (10^{20} ions/ cm^3)	n	Visible Cutoff wavelength (nm)	Infrared Cutoff wavelength (μm)
B1	$\text{TeO}_2\text{-ZnO}$	1.6901	2.1	412	5.985
B3	$\text{TeO}_2\text{-BaO}$	1.7115	2.1	420	5.920
B4	$\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$	1.6198	2.1	427	5.405
T1	$\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$	1.8032	2.0	383	5.550
Q1	$\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-PbO}$	1.4364	2.1	422	5.935
Q2	$\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-GeO}_2$	1.4059	2.0	421	5.860
Q3	$\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-BaO-Nb}_2\text{O}_5$	1.5587	1.9	404	5.320

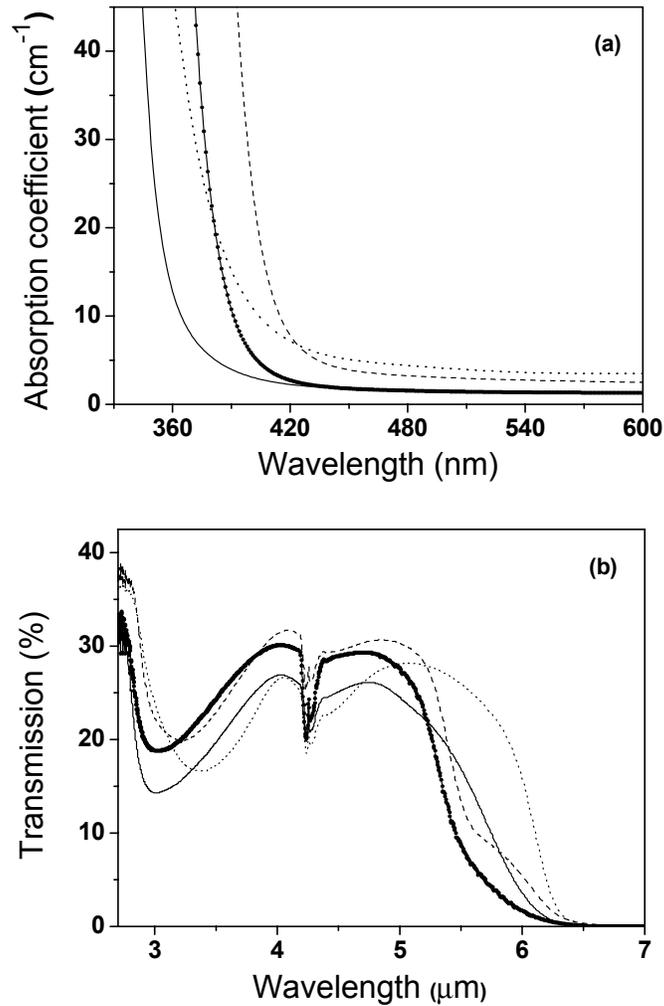


Figure 1 – (a) UV-Vis absorption and (b) middle infrared transmission spectra for the glasses B4 (dashed line), T1 (solid line), Q1 (dotted line) and Q3 (dash-dot-dash curve).

Figure 2 presents the results of the calculated cross-sections for some of the samples produced (B1, T1 and Q3). Comparing the results obtained using the two methods for the emission cross-sections we only observe discrepancies at about 978 nm related to the radiation trapping¹⁴.

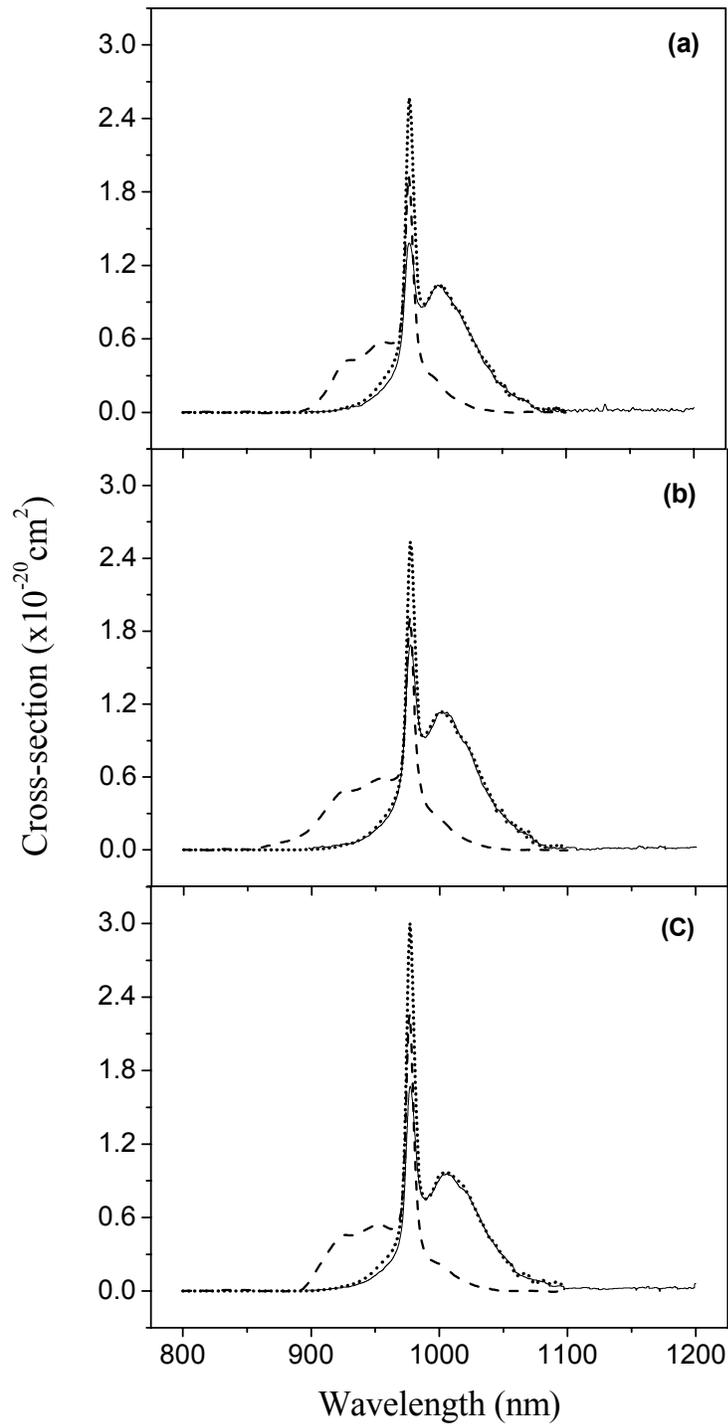


Figure 2 – Evaluated cross-sections spectra for samples (a) B1, (b) T1 and (c) Q3. Dashed curve: absorption cross-section; Dotted curve: emission cross-section calculated using REC method; Solid line: emission cross-section using FL method.

A typical fluorescence time response result is presented in Figure 3 for sample Q3. The experimental fluorescence lifetime is obtained fitting the measured decay to a single exponential function. We observe that the experimental fluorescence lifetimes are in agreement with the radiative ones ($\tau_{rad} = I/A_{rad}$) and vary from 0.36 to 0.40 ms, depending on the composition.

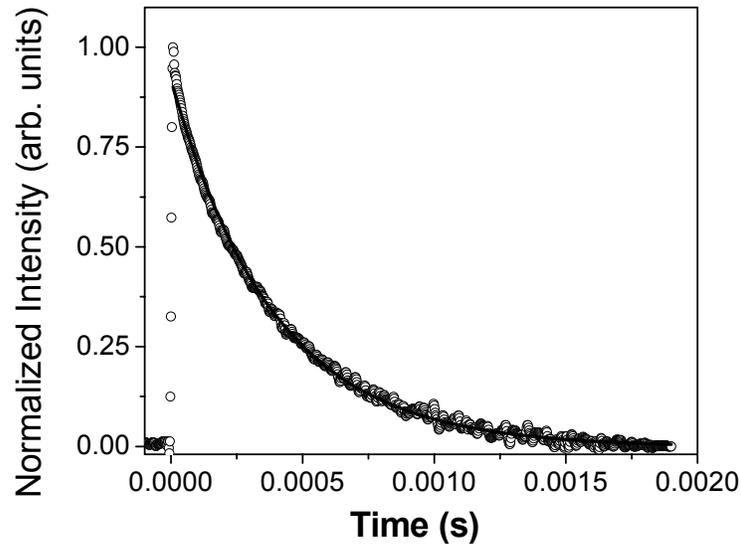


Figure 3 – Experimental decay of the fluorescence lifetime (open circles) and theoretical fit (solid curve) for sample Q3.

Table 2 presents the following spectroscopic properties: fluorescence lifetime (τ_f), absorption cross-section, $\sigma_{abs}(\lambda_p)$, evaluated at the peak wavelength (λ_p), and the emission cross-section, $\sigma_{emi}(\lambda_0)$, calculated at the laser wavelength ($\lambda_0 = 1022$ nm). The laser performance parameters β_{min} , I_{sat} and I_{min} were calculated using Eqs. 5-7 and are also shown in Table 2. We observe that the samples have high absorption cross-sections, emission cross-sections that vary from 0.7×10^{-20} to 0.9×10^{-20} cm^2 and that I_{min} is within the acceptable limits, always lower than 4.5 kW/cm^2 . We remark that Q3 sample has the highest absorption cross-section and the lowest I_{min} value.

Table 2 - Spectroscopic properties and laser performance parameters of the studied Yb^{3+} -doped tellurite glasses

Glasses	λ_0 (nm)	$\sigma_{emi}(\lambda_0)$ (10^{-20} cm^2)	λ_p (nm)	$\sigma_{abs}(\lambda_p)$ (10^{-20} cm^2)	τ_f (ms)	β_{min}	I_{sat} (kW/cm^2)	I_{min} (kW/cm^2)
B1	1022	0.7	977	1.9	0.38	0.0817	28.10	2.3
B3	1022	0.8	977	2.0	0.40	0.0784	29.14	2.3
B4	1022	0.8	977	2.1	0.36	0.0771	28.37	2.2
T1	1022	0.9	977	1.9	0.36	0.0832	28.96	2.4
Q1	1022	0.7	977	1.9	0.39	0.0823	28.35	2.3
Q2	1022	0.9	977	2.2	0.37	0.0788	25.76	2.0
Q3	1022	0.8	977	2.3	0.40	0.0786	20.79	1.6

A comparison between the ytterbium doped tellurite glasses developed in this work with other laser materials described in literature, $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}19\text{SiO}_2\text{-}40\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Yb}_2\text{O}_3$ (PSB-1), $62.5\text{GeO}_2\text{-}12.5\text{PbO}\text{-}25.0\text{Bi}_2\text{O}_3$ (GPB1 - heavy metal oxide), a commercial phosphate glass (QX) and $25\text{SiO}_2\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}19\text{CaO}\text{-}10\text{SrO}\text{-}20\text{BaO}\text{-}1\text{Yb}_2\text{O}_3$ (BNS-25), is

made in Table 3. The potential performance of an Yb laser generally requires the emission cross-section to be as large as possible at the laser wavelength, for fluorescence lifetime to be long to minimize the pump losses incurred from normal emission, and for I_{\min} to be small. This criterion offers the best extraction efficiency at the laser wavelength and serves to minimize the threshold for an Yb-doped laser material, acting in an oscillator type configuration. According to these results, it is observed that the Q3 glass presents an excellent performance comparable to QX, a commercial glass from Kigre Incorporation. The other tellurite glasses studied in this work exhibit similar results that can also be compared to the laser materials reported in the literature and presented in Table 3.

Table 3 - The spectroscopic properties and I_{\min} parameter of some Yb³⁺-doped laser glasses.

Glasses	λ_0 (nm)	$\sigma_{emi}(\lambda_0)$ (10^{-20}cm^2)	$\sigma_{abs}(\lambda_p)$ (10^{-20}cm^2)	τ_f (ms)	I_{\min} (kW/cm ²)
PSB-1 ¹³	1022	0.66	1.33	0.69	1.95
GPB1 ¹⁴	1021	0.80	1.50	0.54	2.00
QX ¹⁵	1018	0.70	0.50	2.00	1.80
BNS-25 ¹³	1015	1.15	2.06	0.78	0.80
Q3	1022	0.8	2.4	0.40	1.6

4. CONCLUSION

In summary, a systematic study of the compositional influence on the spectroscopic properties of Yb³⁺ tellurite glasses was made for seven different vitreous systems. It was observed that the transmission window changes with the glass network formers. The linear refractive index of the glasses was also measured, and the obtained results varied from 1.9 to 2.1. The emission and absorption cross-sections of the samples were evaluated from their measured absorption and emission spectra, and it was detected that these quantities slightly varied with the glass composition. A comparison between the tellurite glasses and other laser materials reported in the literature lead us to the conclusion that they are potential candidates to be used as laser media in the infrared region.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Brazilian agencies Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) for financial support.

REFERENCES

1. *Rare earth doped fiber laser and amplifiers*, edited by M. J. F. Digonnet, Stanford, California (1994).
2. Q. H. Wang, M. Bass, "Photo-luminescent screens for optically written displays based on upconversion of near infrared light," *Electron. Lett.* **40**, 987-989 (2004).
3. H. Berthou, C. K. Jörgensen, "Optical fiber temperature sensor based on upconversion-excited fluorescence," *Opt. Lett.* **15**, 1100-1102 (1990).
4. C. E. Mungan, M. I. Buchwald, B. C. Edwards, R. I Epstein, T. R. Gosnell, "Laser Cooling of a Solid by 16 k Starting from Room Temperature," *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1030-1033 (1997).
5. V. Petit, J. L. Doualan, P. Camy, V. Ménard, R. Moncorgé, "CW and tunable laser operation of Yb³⁺ doped CaF₂," *Appl. Phys. B* **78**, 681-684 (2004).
6. A. Speghini, M. Peruffo, M. Casarin, D. Ajò, M. Bettinelli, "Electronic spectroscopy of trivalent lanthanide ions in lead zinc borate glasses," *J. Alloys Comp.* **300**, 215-223 (1997).
7. B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Phys. Rev.* **127**, 750-716 (1962).
8. G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," *J. Chem. Phys.* **37**, 511-520 (1962).

9. C. Jiang, F. Gan, J. Zhang, P. Deng, G. Huang, "Yb:tellurite laser glass with high emission cross-section," *Mat. Lett.* **41**, 209-214 (1999).
10. L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway and W. F. Krupke, "Evaluation of Absorption and Emission Properties of Yb³⁺ Doped Crystals for Laser Applications," *IEEE J. Quantum Electron.* **29**, 1179-1191 (1993).
11. L. C. Courrol, L. R. P. Kassab, A. S. Morais, C. M. S. Mendes, L. Gomes, N. U. Wetter, N. D. Vieira, F. C. Cassanjes, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, "Study of the most suitable new glass laser to incorporate ytterbium: alkali niobium tellurite, lead fluorborate or heavy metal oxide," *J. Lumin.* **102-103**, 106-111 (2003).
12. L. Zhang and H. Hu, "Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺ in tetraphosphate glass," *J. Non-Cryst. Solids* **292**, 108-114 (2001).
13. X. Zou and H. Taratani, "Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺ -doped glasses", *Phys. Rev. B* **52**, 15889-15897 (1995).
14. L. R. P. Kassab, L. C. Courrol, V. D. D. Cacho, S. H. Tatumi, N. U. Wetter, L. Gomes and N. I. Morimoto, "GeO₂-PbO-Bi₂O₃ glasses doped with Yb³⁺ for laser applications", *J. Non-Cryst. Solids* **348**, 103-107 (2004).
15. R. Koch, W. A. Clarkson, D. C. Hanna, S. Jiang, M. J. Myers, D. Rhoehouse, S. J. Hamlin, U. Griebner and H. Schönagel, "Efficient room temperature cw Yb:glass laser pumped by a 946 nm Nd:YAG laser", *Opt. Comm.* **134**, 175-178 (1997).