

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

ODÓN ARÉSTEGUI SIERRA

**DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA NÃO LINEAR DE NANOTUBOS DE CARBONO DE
PAREDE ÚNICA COM A SINGULARIDADE DE VAN HOVE**

Maceió-AL, Fevereiro de 2017

ODÓN ARÉSTEGUI SIERRA

**DEPENDÊNCIA DA RESPOSTA NÃO LINEAR DE NANOTUBOS DE
CARBONO DE PAREDE ÚNICA COM A SINGULARIDADE DE VAN
HOVE**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Maceió-AL, Fevereiro de 2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

A681d Aréstegui, Sierra, Odón.
Dependência da resposta não linear de nanotubos de carbono de parede única com a singularidade de Van Hove / Odón Aréstegui, Sierra. – 2017.
130 f. : il.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.
Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 120-130.

1. Nanotubos de carbono de parede única. 2. Varredura Z. 3. Óptica não linear. 4. Índice de refração e absorção não linear. I. Título.

CDU: 620.1:535.32



ATA DA 8ª DEFESA DE TESE DE DOUTORADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

No dia vinte e três de fevereiro do ano de dois mil e dezessete, às 14 horas e 08 minutos, no LCCV/CTEC, foi iniciado a **DEFESA DE TESE DE DOUTORADO** de Odón Aréstegui Sierra, tendo como título: “**Dependência da Resposta Não Linear de Nanotubos de Carbono de Parede Única com a Singularidade de Van Hove**”, como requisito parcial obrigatório para obtenção do título de **DOUTOR EM MATERIAIS**. A Banca Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (UFS), Prof. Dr. Rogério Fernandes de Souza (IFAL), Samuel Teixeira de Souza (IF/UFAL), Profª. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino (PPGMateriais/UFAL, Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca (Orientador - PPGMateriais/UFAL). O candidato fez a sua apresentação em 50 minutos. A Defesa foi encerrada às 14 horas e 58 minutos. Após o encerramento da Defesa, em reunião fechada, a Banca Examinadora, com base no Regimento Interno, decidiu por Aprovado a tese de Doutorado.

Em 23 de Fevereiro de 2017.

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca
(Orientador - PPGMateriais/UFAL)

Profª. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGMateriais/UFAL)

Prof. Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de
Alencar (UFS)

Prof. Dr. Rogério Fernandes de Souza
(IFAL)

Samuel Teixeira de Souza
(IF/UFAL)

Odón Aréstegui Sierra
(Doutorando PPGMateriais)



Dedico este trabalho à minha Família.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, á Deus pelas realizações alcançadas.

Ao Professor Eduardo Jorge da Silva Fonseca pela orientação, apoio, amizade e por ter acreditado em mim para a realização deste trabalho.

Aos Professores Marcio A.R.Cavalcanti e Fantini Leite pela grande contribuição na parte teórica e interpretação de dados, fundamentais para a culminação do artigo.

Ao Professor Carlos Jacinto pelo empréstimo das instalações do laboratório de fotônica e o apoio durante todo este tempo.

Aos Professores Alcenício J. e André B. pelo apoio no laboratório e na elaboração do programa de aquisição de dados.

A Patricia Y. Poma pela ajuda na elaboração do programa para ajuste de dados e todo o apoio quando precisei.

Aos Professores do programa de pós-graduação em materiais que fizeram parte da minha formação.

Aos meus pais e irmãos, pelo apoio em todo sentido.

Minha família: Patricia e Camilita, por todo o afeto e tudo quanto estamos vivendo juntos.

Aos alunos tanto da escola da física quanto de materiais com os quais tive a oportunidade de trabalhar.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, no enriquecimento da minha formação Profissional e Pessoal;

Á agencia CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

No presente trabalho estudamos as propriedades ópticas não lineares de origem puramente eletrônico em amostras coloidais contendo nanotubos de carbono semiconductor de parede única (s-SWCNTs) de diferentes quiralidades, elaborados sob dois métodos, síntese por catálise de cobalto e molibdênio (CoMoCAT) separados utilizando Cromatografia em coluna e síntese por Monóxido de carbono de alta pressão (HiPCO) com extração aquosa em duas fases (ATPE). Para as medidas não lineares foi montada a técnica de varredura-Z (Z-scan) com laser de alta taxa de repetição modulado por um *chopper*. Todas as amostras mostraram um comportamento do índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$), as curvas de dispersão $|n_2|$ geradas devido à varredura Z com os comprimentos de onda laser em ressonância com a banda de absorção dos nanotubos mostram um comportamento similar com a banda de absorção linear, efeito devido a processos de absorção de um fóton. Para SW01 pode ser observado o comportamento de absorção não linear (β) saturada (SA) e saturada reversa (RSA), no entanto, em outras amostras SW02 e SW6,5 não mostraram absorção não linear devido à baixa sensibilidade do sistema Z-scan. A análise e comprimento das figuras de mérito indica que estes s-SWCNTs são materiais promissores para aplicações em dispositivos de chaveamento óptico ultrarrápido.

Palavras – Chave: Nanotubos de carbono de parede única. Varredura-Z. Óptica não linear. Índice de refração e absorção não linear.

ABSTRACT

In the present work, we have studied the nonlinear optical properties of purely electronic origin in colloidal samples containing semiconductor single wall carbon nanotubes (s-SWCNTs) of different chiralities prepared under two methods, synthesis by cobalt–molybdenum catalyst (CoMoCAT) separated using column chromatography and synthesis by High-Pressure decomposition of Carbon monoxide (HiPCO) with Aqueous Two-Phase Extraction (ATPE). For nonlinear measurements was assembled the Z-scanning technique with high repetition rate laser modulated by a *chopper*. All samples (SW01, SW02 and SW6,5) showed a ($n_2 < 0$) negative nonlinear refractive index behavior, the dispersion curves $|n_2|$ generated due to the Z-scan with laser wavelengths in resonance with the nanotubes absorption band show a similar behavior with the linear absorption band, effect due to one-photon absorption processes. For SW01 can be seen the nonlinear absorption behavior (β) saturated (SA) and reverse saturated (RSA), however, in the other samples SW02 and SW6,5 did not show nonlinear absorption due to low sensitivity of the Z-scan system. The analysis and fulfillment of the figures of merit indicate that these s-SWCNTS are promising materials for applications in ultrafast optical switching devices.

Keywords: Single wall carbon nanotubes.Z-scan.Nonlinear optical.Nonlinear refractionindex and absorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Níveis de energia do carbono.....	21
Figura 2 – Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental com as três possíveis hibridizações sp , sp^2 e sp^3 associado à respectiva representação espacial das ligações fortes e fracas denotadas pelos lóbulos laranja e azul respectivamente, σ e π indicam as ligações químicas destes orbitais híbridos.	22
Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono: (a) grafeno, (b) grafite, (c) Nanotubo de carbono e (d) fulereno (C60).	23
Figura 4 – (a) MWCNTs com camadas de diferentes quiralidades e (b) Célula unitária enrolando na direção do vetor quiral \vec{C}_h , representando a construção de três tipos de SWCNTs.....	25
Figura 5 – Mapa parcial de Nanotubos metálicos e semicondutor.	27
Figura 6 – No grafeno (a) Célula unitária com os vetores base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real, (b) Representação esquemática da rede recíproca, mostrando a primeira zona de Brillouin (hexágono cinza), vetores base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria K, M e Γ	29
Figura 7 – Representação esquemática do espaço recíproco de um SWCNT, mostrando os vetores \vec{k}_1 , \vec{k}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin.....	30
Figura 8 – (a) Zona de Brillouin, com as bandas de valência (π) e condução (π^*) no grafeno, (b) Dispersão de energia, com bandas de energia para um nanotubo (4, 2) e (c) Densidade de estados eletrônicos da estrutura de bandas.....	31
Figura 9 – (a) (DOS) e (b) Espectro típico UV-Vis-NIR de SWCNTs relacionado com as E_{ii}	32
Figura 10 – Mapa de contorno de intensidade de fotoluminescência de SWCNTs em meio aquoso.....	36
Figura 11 – Feixe de luz incidido, refletido e refratado em um material transparente.....	37
Figura 12 – Espectro de absorção óptica na região UV-Vis, evidenciando as regiões π - plasmon e as transições eletrônicas entre pares de singularidade de Van Hove.	38
Figura 13– Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtossegundos ou 10^{-15} s); $h\nu_{ex}$ é a energia da radiação incidente e $h\nu$ refere-se à radiação espalhada.....	42
Figura 14 – Ilustração da distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização, em que o meio não linear se comporta como uma lente convergente.....	53
Figura 15 – Ilustração da distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autodesfocalização, em que o meio não linear se comporta como uma lente divergente.	53
Figura 16 – Diagrama de Jablonski.	55
Figura 17 – Diagrama esquemático da técnica Z-scan (FF) e (FA) para medidas de não linearidades refrativas (a) e absorptivas (b) respectivamente. Perfis de transmitância normalizada mostram a mudança do índice de refração positivo ($\Delta n > 0$) curva preta e vermelha para negativo ($\Delta n < 0$) em (a) e em (b) curva vermelha (preta) para coeficiente de absorção não linear negativo (positivo).	60

Figura 18 – Trem de pulsos do laser de alta taxa de repetição para $\tau_p < t_c$ os efeitos térmicos não são desprezíveis. A mudança térmica do índice de refração induzida pelo pulso precedente, afeta a medição do pulso seguinte.....	69
Figura 19 – Sinal de Z-scan termo-óptico para absorção de um fóton ($q=1$), $\tau = 0, 1$ (cor purpura) é o sinal de menor amplitude, $\tau = 1$ (cor azul claro), $\tau = 10$ (cor vermelho), $\tau = 100$ (cor verde), $\tau = 1000$ (cor azul escuro) é o sinal de maior amplitude.....	73
Figura 20 – Gráficos de (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e vale $\Delta S_{p-v} = \Delta T_{pv}$ e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada $\Delta \zeta_{pv} = \Delta \zeta_{p-v}$, em ambos os casos representadas como função do tempo normalizado $\tau = t / t_c$ ($\zeta = 0$), para $q = 1, 2$ e 3	74
Figura 21 – Esquema da técnica Z-scan com laser de alta taxa de repetição, Modos de operação FF e FA (no inset). E_i , L_i , e D representam espelhos, lentes, e fotodiodo, respectivamente.....	76
Figura 22– “Janela temporal” para diferentes posições da amostra.....	78
Figura 23 – Gráfico 3D, completa evolução temporal da curva Z.....	79
Figura 24 – Janelas temporais para posições, pré-focal, pós-focal e focal ou longe do foco.....	80
Figura 25 – (a) Cubeta de quartzo com amostra e (b) Cubeta colocada no motor.....	82
Figura 26 – Para a amostra enriquecida com nanotubos (6,5) em (a) Espectro de absorbância, (b) Espectros Raman e (c) Concentração absoluta de cada espécie em termos da concentração dos átomos de carbono em unidades $10^{-5} M$	83
Figura 27– (a) Curvas experimentais Z para SW6,5, em 974 nm com 30 mW para FF (quadrados) e FA (círculos), curva vermelha indica o ajuste teórico, (b) Curva de dispersão da refração não linear em módulo $ n_2 $ para os comprimentos de onda 895 até 1048 nm.....	86
Figura 28 – (a) - (p) curvas Z-scan (FF) com ajuste teórico em vermelho para amostra SW6,5.....	87
Figura 29 – (a) - (p) curvas Z-scan (FA) para amostra SW6,5.....	89
Figura 30– Esquema de processos da extração aquosa em duas fases.....	94
Figura 31 – Espectros de absorbância na região entre 250 nm e 900 nm para (a) SW01 (preto), SW02 (vermelho) e (b) surfactante SDS na região 300 – 900 nm.....	96
Figura 32 – Mapas de contorno de intensidades de fluorescência para (a) SW01 e (b) SW02.....	97
Figura 33 – Curvas experimentais Z-scan medidas em 800 nm para (a) Surfactante, FF (círculos) e FA (quadrados), (b) relação FF/FA (círculos) e FA (quadrados), o inset mostra um zoom da região do efeito, (c) e (d) dependência da transmitância com a potência incidente 10, 15 e 20 mW para FF e FA, respectivamente. Em (b), (c) e (d) Linhas de ajustes teóricos em vermelho e azul.....	101
Figura 34 – (a) - (o) Curvas experimentais Z FF/FA para SW01, ajuste teórico em vermelho.....	103
Figura 35 – (a) - (o) curvas Z-scan (FA) para SW01, ajuste teórico em vermelho.....	105
Figura 36– Curvas experimentais Z-scan para SW02, em 722 nm com 25 mW para FF (quadrados) e FA (círculos), curva vermelha indica o ajuste teórico.....	107
Figura 37 – (a) - (j) curvas Z-scan (FF) para SW02, ajuste teórico em vermelho.....	108
Figura 38 – (a) - (j) curvas Z-scan (FA) para SW02.....	109
Figura 39 – Mapa Kataura para (a) SW01 e (b) SW02, (c) Relação de dispersão $E(k)$ (à esquerda) e representação esquemática da (DOS) de s-SWCNTs com energia de separações E_{ii}^S entre VHSs (direita) e (d) esquema de níveis de energia para os processos SA e RSA.....	110

Figura 40 – Curvas de dispersão: (a) Refração não linear em módulo $|n_2|$ para SW01, (b) Absorção não linear β SW01 e (c) Refração não linear em módulo $|n_2|$ para SW02..... 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$	48
Tabela 2 – Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(3)}$	48
Tabela 3 – Propriedades ópticas do s-SWCNTs: SW6,5.	92
Tabela 4 – Parâmetros estruturais e eletrônicos, primeira e segunda transição óptica Van Hove E_{ii}^S , para nanotubos semicondutores SW01 e SW02.	99
Tabela 5 – Propriedades ópticas dos s-SWCNTs: SW01.	114
Tabela 6 – Propriedades ópticas do s-SWCNTs: SW02.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTCs ou (CNTs)	<i>Nanotubos de carbono ou (do inglês Carbon nanotubes)</i>
(SWCNTs)	<i>Nanotubos de carbono de parede única ou simples (do inglês Single wall carbon nanotubes) semiconductor s-SWCNTs e metálico m-SWCNTs</i>
(MWNTs)	<i>Nanotubos de carbono de múltiplas paredes (do inglês Multi-walled carbon nanotubes)</i>
Z-scan	<i>Técnica de varredura-Z</i>
FWHM	<i>Largura à meia altura, (do inglês full width at half maximum)</i>
Z-scan (FF) e (FA)	<i>Varredura Z na configuração de Fenda fechada e Fenda aberta</i>
FF/FA	<i>Relação de transmitâncias para uma resposta puramente refrativa</i>
DOS	<i>Densidade de estados eletrônicos</i>
VHSs	<i>Singularidades de Van Hove</i>
SA	<i>Absorção saturada</i>
RSA	<i>Absorção saturada reversa</i>
HiPCO	<i>Monóxido de carbono de alta pressão, do inglês High-Pressure decomposition of Carbon monoxide.</i>
ATPE	<i>Método de extração aquosa em duas fases (Aqueous Two-Phase Extraction)</i>
SDS	<i>Dodecil Sulfato de Sódio</i>
CoMoCAT	<i>Método de catálise de cobalto e molibdênio</i>
UV-VIS	<i>Espectroscopia de absorção óptica na região do Ultravioleta-Visível</i>
RBM	<i>Modo de respiração radial do nanotubo (Radial Breathing Mode)</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$n_2 > 0$ e $n_2 < 0$	Índice de refração não linear Positivo e Negativo, respectivamente
$\beta > 0$ e $\beta < 0$	Coefficiente de absorção não linear Positivo e Negativo, respectivamente.
$\Delta n > 0$ e $\Delta n < 0$	Mudança do n : positiva e negativa, com comportamento tipo lente convergente (autofocalização) e tipo lente divergente (autodesfocalização).
n_0	Índice de refração linear
\vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{b}_1, \vec{b}_2	Vetores de rede ou vetores base e Vetores de base da rede recíproca.
\vec{k}_1 e \vec{k}_2	Vetores de onda ou vetores base
(n, m)	Índices quirais ou de Hamada
d_t	Diâmetro do nanotubo (nm)
$ \vec{C}_h $	Módulo do vetor quiral \vec{C}_h
a_{c-c}	Distância entre dois átomos de carbono (vizinhos mais próximos $\sim 1,44\text{\AA}$).
θ	Ângulo quiral
\vec{E}	Campo elétrico
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo ($8,85 \times 10^{-12} \text{F/m}$)
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo ou constante magnética ($4\pi \times 10^{-7} \text{N}\cdot\text{A}^{-2}$)
\vec{P}	Vetor polarização elétrica
χ	Susceptibilidade elétrica
$\frac{dn}{dT}$	Mudança ou taxa de variação do n com a temperatura T (coeficiente Termo-óptico do índice de refração, K^{-1}).
$\Delta T(\vec{r}, t)$	Variação de temperatura induzida no material devido ao feixe laser
ρ ou ρ_0	Densidade do material
C	Calor específico por unidade de massa
K	Condutividade térmica do material

α_0	<i>Coefficiente de absorção linear do meio</i>
$\Delta\phi$	<i>Diferença de fase ϕ</i>
CS_2	<i>Dissulfeto de carbono</i>
τ_p	<i>Taxa de repetição laser femtossegundo Chameleon (MHz)</i>
τ	<i>Duração temporal do pulso em femtossegundos ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$)</i>
$z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$	<i>Comprimento de Rayleigh proporcional com a cintura mínima w_0^2 (cintura do feixe na posição da amostra) e comprimento de onda do feixe λ</i>
$I(\vec{r}, t)$ ou I	<i>Intensidade do laser, $I_0(t)$ para plano focal em ($z = 0$).</i>
ΔT	<i>Variação da transmitância</i>
ΔT_{pv}	<i>Diferença ou amplitude pico-vale da curva de transmitância normalizada</i>
$\Delta\zeta_{pv}$ ou ΔZ_{p-v}	<i>Diferença entre as distâncias do pico - vale no plano z</i>
$\pm\zeta$	<i>Posição da amostra num mínimo ou máximo</i>
ω_a	<i>Diâmetro do feixe gaussiano ao atingir abertura da íris</i>
E_{ii}^S e E_{ii}^M	<i>Energias excitônicas de nanotubos semicondutor e metálico</i>
E_{11}^S e E_{22}^S	<i>Energias de transição entre a primeira VHSs (emissão) e Segunda energia de transição da VHSs (Excitação)</i>
ω_{RBM}	<i>Frequência do modo de respiração radial</i>
$ W $ e $ T $	<i>Figuras de mérito de Stegeman</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1 O Carbono	21
2.1.1 Hibridização do Carbono.....	22
2.1.2 Nanotubos de carbono (CNTS)	24
2.1.3 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono	28
2.1.3.1 Primeira zona de Brillouin.....	28
2.1.3.2 Densidade de estados eletrônicos (DOS) e Singularidades de Van Hove (VHSs).....	32
2.2 Técnicas de caracterização complementares	34
2.2.1 Fotoluminescência	34
2.2.2 Espectroscopia de absorção óptica (UV-vis).....	36
2.2.3 Espectroscopia Raman.....	39
2.3 Óptica linear e Não linear	43
2.3.1 O efeito Kerr	49
2.3.2 Efeito térmico	51
2.3.3 Automodulação de fase	52
2.3.4 Autofocalização e Autodesfocalização.....	52
2.4 Absorção não linear.	54
2.4.1 Absorção Saturada (SA) e Saturada Reversa (RSA).....	55
3 TÉCNICA DE VARREDURA-Z	59
3.1 Aspectos teóricos da técnica Z-scan.....	62
3.2 Técnica Z-scan com laser de alta taxa de repetição.....	68
3.3 Procedimento experimental Z-scan	75
3.4 Modulação mediante <i>chopper</i>	77

4 SINTONIZAÇÃO DA RESPOSTA NÃO-LINEAR EM SWCNTS (6,5)	81
4.1 Síntese e preparação da amostra.....	81
4.2 Resultados e discussões	83
4.2.1 Espectroscopia de absorção e Raman.....	83
4.2.2 Varredura-Z	85
4.2.2.1 $ n_2 $ e β em função do comprimento de onda.....	86
4.2.2.2 Figuras de mérito	91
4.3 Conclusão	92
5 SINTONIZAÇÃO DA RESPOSTA NÃO-LINEAR EM SWCNTS ELABORADOS PELOS MÉTODOS HIPCO E EXTRAÇÃO AQUOSA EM DUAS FASES (ATPE).....	93
5.1 Síntese e preparação da amostra.....	93
5.2 Resultados e discussões	95
5.2.1 Espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis).....	95
5.2.2 Espectroscopia de fluorescência.....	96
5.2.3 Varredura-Z	100
5.2.3.1 Análise utilizando mapas de Kataura e níveis de energia	110
5.2.3.2 $ n_2 $ e β em função do comprimento de onda.....	112
5.2.3.3 Figuras de mérito	113
5.3 Conclusão	117
6 CONCLUSÕES GERAIS	117
REFERÊNCIAS	118

1 INTRODUÇÃO

Há muitos anos a comunidade científica vêm procurando por novos materiais com propriedades ópticas não lineares que possam ser úteis para a produção de dispositivos mais eficientes na geração, transmissão e ou recepção de sinais em sistemas de comunicação totalmente óptica. Nos últimos anos, o estudo e a aplicação destes materiais têm aumentado especificamente para a produção de dispositivos optoeletrônicos e fotônicos como chaveadores ópticos, multiplexadores de comprimentos de onda, moduladores, etc. [1, 2].

Uma nova classe desses materiais são os nanomateriais e possuem estrutura com dimensões na ordem de (10^{-9} m). Uma das características interessantes dos nanomateriais é que eles apresentam propriedades condutoras e semicondutoras muito diferentes das existentes em seus análogos massivos (bulk) [2-4].

Uma classe de Nanomaterial produzido a partir do carbono é o nanotubo de carbono (CNT), que desde a sua descoberta na forma fundamental vem sendo cada vez mais estudado devido a que apresenta uma nanoestrutura única com excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas. Os CNTs apresentam grande não linearidade de terceira ordem e resposta ultra-rápida, devido a que possuem elétrons- π delocalizados ao longo do tubo [5-8], de forma que, podem contribuir para geração de novos dispositivos ópticos não lineares e de chaveamento ultra-rápido, fazendo dele um excelente material para diversas aplicações, como em fotônica [9, 10], em condutividade óptica [11], em biosensoriamento, etc. [10, 12]. Os CNTs são formados por enrolamentos de diversas camadas ou folhas de grafeno, nanotubos multi-camadas ou formados por apenas uma camada individual cilíndricamente enrolada que são os conhecidos nanotubos de carbono de parede única ou simples (SWCNTs) [8, 13].

Estudos explorando efeitos não lineares de SWCNTs têm sido desenvolvidos por diversos grupos de pesquisa, inclusive no Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas. No grupo GON, por exemplo, foram desenvolvidas pesquisas onde foi estudada a influência de diferentes surfactantes na resposta não linear de origem eletrônica nos sistemas coloidais para diferentes tipos de SWCNTs, concluindo, que a alteração do surfactante também modifica a resposta refrativa não linear dos colóides, assim os surfactantes podem desempenhar um papel importante no desenvolvimento de aplicações fotônicas envolvendo SWCNTs [14].

Recentemente estas pesquisas foram estendidas para o estudo da resposta não linear de colóides contendo nanotubos de carbono de parede única metálicos e semicondutores, em diferentes comprimentos de onda fora da região de ressonância, notando-se que as curvas de dispersão de n_2 obtidas aumentaram significativamente fora da região de ressonância em torno de 800nm. Neste estudo observou-se a presença de picos do índice de refração não linearidade n_2 que não existiam na banda de absorção analisada. Estes picos foram atribuídos a processos de absorção de dois fótons [15]. Em ambos os estudos a técnica de varredura-Z com gerenciamento térmico utilizando laser pulsado com alta taxa de repetição, foi de grande utilidade.

É nesse contexto que nasce o nosso interesse por estudar as propriedades ópticas não lineares, a estrutura eletrônica e possíveis aplicações, por exemplo, os efeitos de Absorção não linear, são de muita importância para o desenvolvimento de diversos dispositivos, como fotodetectores, amplificadores, polarizadores, etc. Portanto, também é de muito interesse pesquisar sobre os efeitos de absorção Saturada (SA) e Saturada Reversa (RSA). O efeito (SA) faz que a absorção diminua à medida que aumenta a intensidade até um limite de saturação, em um sistema laser isto gera o estreitamento da largura temporal dos pulsos, sendo muito aplicado para laser no regime mode-locked. Na prática, em um laser pulsado além do meio ativo, existe um absorvedor saturável na cavidade que gerará o bloqueio da parte inicial dos pulsos fazendo com que sua subida se torne cada vez mais rápida, deformando o pulso, assim, quando o pulso passa por ele, a parte final será bem menos amplificada que a subida inicial. Como consequência, após várias passagens pela cavidade, o pulso terá uma duração temporal reduzida o que é conhecido como regime de operação mode-locked no laser [16-18].

Por outro lado, a exposição a radiações intensas oferece grandes riscos tanto para o olho humano como para fotodetectores, por isso desenvolvimento de dispositivos de proteção é muito importante. Materiais com esta capacidade são conhecidos como limitadores ópticos, devido a que apresentam uma alta transmitância que diminui à medida que a intensidade da radiação incidente aumenta até saturar, portanto, o efeito conhecido como absorção saturada reversa (RSA) como mecanismos para limitação óptica, desperta interesse nas pesquisas por materiais de proteção contra altas energias. Na prática um limitador óptico é colocado no plano focal entre um par de lentes, de modo que a alta intensidade do feixe incidente ative a resposta não linear do material, o qual, localizado nesse ponto absorverá ao máximo a radiação incidente diminuindo a

intensidade do feixe transmitido, de modo que a intensidade de saída permaneça abaixo de certo limite, não importando o quanto se aumente a intensidade incidente [19-21].

No presente trabalho são estudadas as propriedades ópticas não lineares de origem puramente eletrônica de três diferentes amostras coloidais enriquecidas com nanotubos semicondutores de parede única (s-SWCNTs).

No segundo capítulo, é feita a fundamentação teórica do carbono, CNTs, SWCNTs e respectiva estrutura eletrônica, assim como também são explicados os conceitos sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas e conceitos de óptica linear e não linear.

No terceiro capítulo estudamos a parte experimental e teórica da técnica Z-scan.

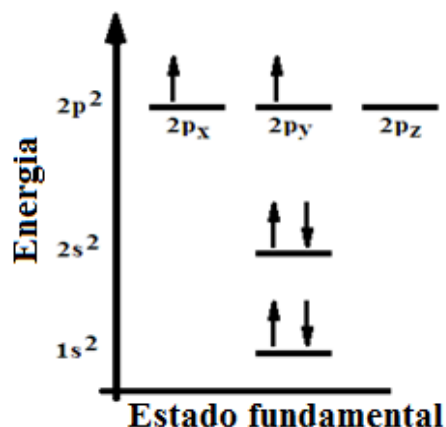
No quarto e quinto capítulo a caracterização foi mediante as técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis, fluorescência, Raman e principalmente Varredura-Z com laser de alta taxa de repetição (80 MHz), com pulsos de 140 fs (FWHM), sintonizado na banda de absorção dos SWCNTs, com *chopper* (14 Hz e 0,09 duty cycle) de modulação para gerenciamento dos efeitos térmicos [14, 15, 22, 23]. Assim estudamos as propriedades ópticas não lineares de origem eletrônica tais como índice de refração não linear n_2 e coeficiente de absorção não linear β , procurando a existência de uma relação entre a absorção linear e a resposta não linear, atribuídas a processos de absorção de um fóton. Também são estudados os efeitos SA e RSA em função da potência incidente. O estudo dos processos de absorção por um fóton e efeitos simultâneos de SA e RSA são os aportes principais na pesquisa envolvendo SWCNTs. As amostras utilizadas foram elaboradas sob métodos eficientes de síntese HiPCO e CoMoCAT, dispersos em solução aquosa contendo SDS, sendo separados estes nanotubos em função das suas propriedades geométricas [24]. A produção das amostras coloidais com SWCNTs específicos foram feitas utilizando o método de cromatografia em coluna para a amostra SW6,5 [25, 26] e de extração aquosa em duas fases (ATPE) para SW01 e SW02 [27]. Finalmente foram avaliadas as figuras de mérito $|W|$ e $|T|$ a fim de conhecer o potencial destes SWCNTs para aplicações em dispositivos de chaveamento ultrarrápido totalmente óptico [15, 28]. Por fim apresentamos uma conclusão geral a respeito dos resultados dos estudos desenvolvidos nesta tese, e apontamos algumas das aplicações futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 O Carbono

Em relação à ciência e engenharia de materiais, o carbono se destaca por ser um dos elementos químicos já conhecidos, mais abundantes e estáveis. Ele apresenta versatilidade e capacidade de formar diversas ligações químicas. Dependendo da natureza da ligação quando átomos de carbono ligam-se entre si, geram compostos com estruturas e propriedades distintas. No estado fundamental os seis elétrons do carbono se distribuem em duas camadas formando a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$. Na Figura 1 são mostrados os respectivos níveis de energia do carbono. Os elétrons $1s^2$ chamados de elétrons de caroço estão fortemente ligados ao núcleo, os outros quatro elétrons de valência são responsáveis pelas ligações químicas, assim dois elétrons desemparelhados nos orbitais $2p$ estão disponíveis para fazer ligações covalentes. Entretanto a combinação de orbitais requer energia necessária ($\sim 4\text{eV}$) para promover um dos elétrons do orbital $2s$ para o orbital $2p$, a energia proveniente de uma ligação química permite que o átomo de carbono atinja o estado excitado, colocando quatro elétrons desemparelhados disponíveis para ligações químicas, podendo ser combinados linearmente os orbitais atômicos externos $2s$ com um, dois, ou todos os três orbitais $2p$ ($2p_x, 2p_y$ e $2p_z$) para formar orbitais híbridos [13, 29, 30].

Figura 1 – Níveis de energia do carbono

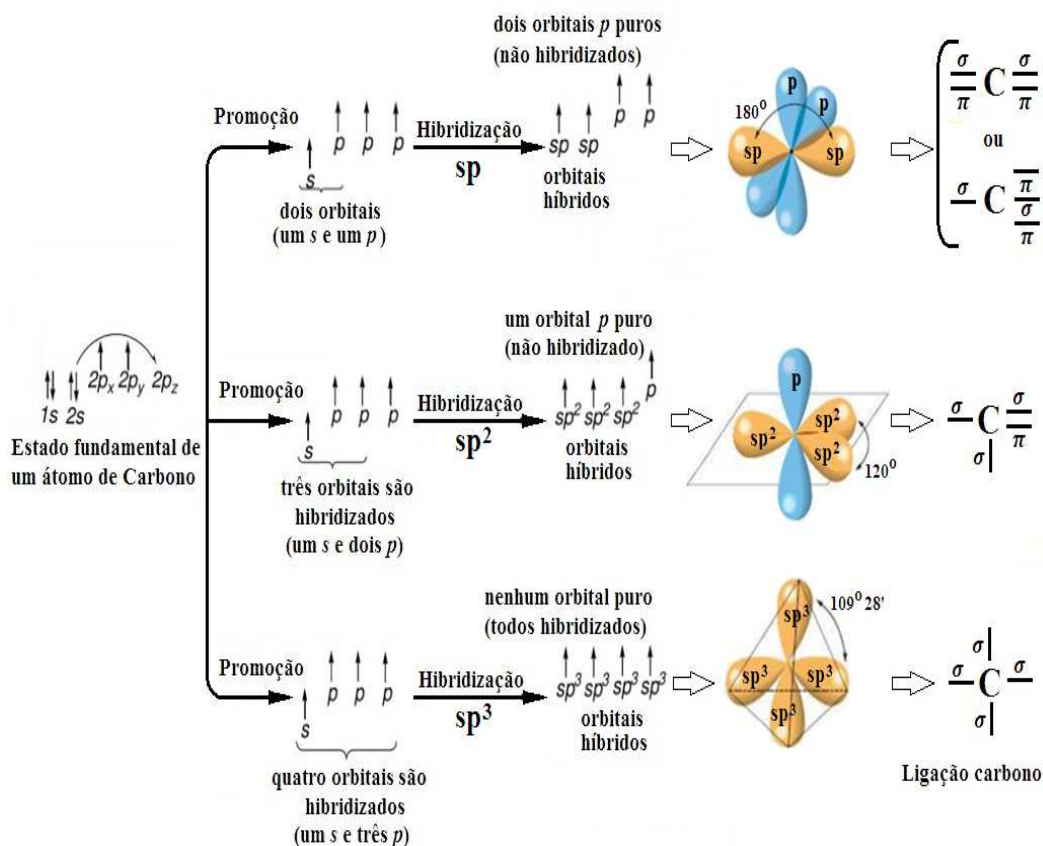


Fonte: BAILEY (1998) [31], adaptada pelo autor.

2.1.1 Hibridização do Carbono

O fenômeno chamado de hibridização ocorre quando orbitais atômicos incompletos se fundem originando novos orbitais em igual número denominados orbitais híbridos, estes possuirão relações geométricas respectivas para cada uma das ligações covalentes que possam acontecer entre os átomos de carbono [32]. Assim dependendo do estado de hibridação, são possíveis ligações carbono-carbono que podem se estender em uma, duas, ou três dimensões ou configurações geométricas conhecidas como: sp (Linear), sp^2 (Trigonal plana) e sp^3 (Tetraédrica) [29, 30], como mostra o esquema da Figura 2 com a respectiva configuração eletrônica do carbono no estado fundamental, as três formas de hibridização, representação espacial e ligações químicas σ e π dos orbitais híbridos.

Figura 2 –Configuração eletrônica do carbono no estado fundamental com as três possíveis hibridizações sp , sp^2 e sp^3 associado à respectiva representação espacial das ligações fortes e fracas denotadas pelos lóbulos laranja e azul respectivamente, σ e π indicam as ligações químicas destes orbitais híbridos.



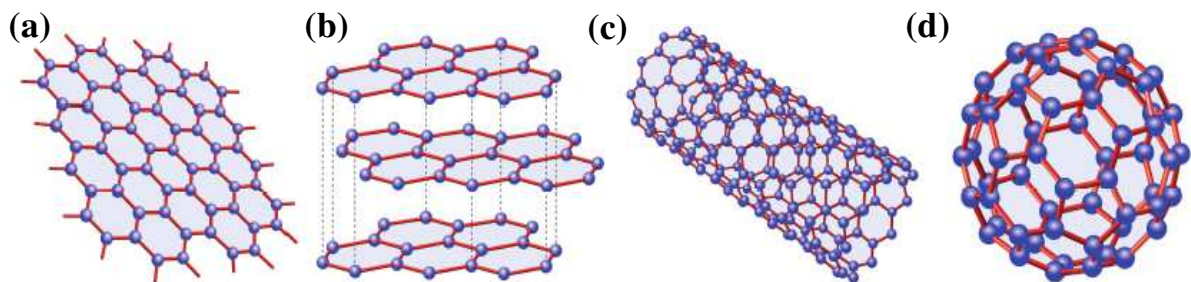
Fonte: BAILEY (1998) [31] e MENEZES (2008) [33], adaptada pelo autor.

A hibridação sp ocorre quando um único orbital $2s$ hibridiza ou combina com o orbital $2p$ do átomo de carbono, isto permite a formação de duas ligações fortes com os átomos de carbono vizinho em cadeia linear e disposição unidimensional com ângulo de 180° entre elas, gerando assim dois orbitais atômicos hibridizados. Por exemplo, uma forma alotrópica do carbono com esta hibridação, é o acetileno (C_2H_2), composto muito utilizado na indústria para fabricação de solventes orgânicos, borracha sintética e explosivos[30, 31, 33].

Na hibridação sp^2 é combinado um orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ ($2p_x$ e $2p_y$). Três orbitais híbridos fazem um ângulo de ligação de 120° em relação um ao outro num plano bidimensional enquanto o elétron restante permanece num orbital $2p_z$ orientado perpendicular ao plano, estes orbitais trigonais e planares apresentam condutividade elétrica na direção das folhas planas. Cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de ligações covalentes, três ligações fortes do tipo σ e uma fraca do tipo π originada dos orbitais puros não hibridizados (p) perpendiculares a esse plano[29, 32, 33].

Uma forma alotrópica do carbono com esta hibridação sp^2 é o grafeno que possui estrutura formada por uma única camada de átomos de carbono em um plano bidimensional (Figura 3 (a)), ao ser empilhado em maior quantidade de camadas forma o grafite de estrutura hexagonal tridimensional em forma de colmeia de abelha (Figura 3 (b)), quando enrolado unidimensionalmente em forma de pequenos cilindros gera o que é conhecido como nanotubo de carbono (Figura 3 (c)) e quando tem uma estrutura poliédrica composta por átomos de carbono em maior concentração formando uma rede de pentágonos e hexágonos em forma de esfera é chamada de fulereno (Figura 3 (d)) [7, 34].

Figura 3 – Formas alotrópicas do carbono: (a) grafeno, (b) grafite, (c) Nanotubo de carbono e (d) fulereno (C60).



Fonte: NETO (2009) [34], adaptada pelo autor.

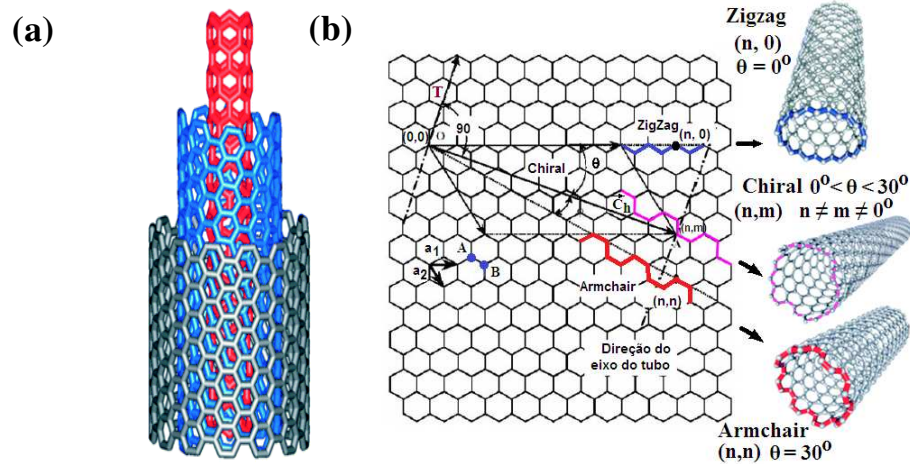
Por outro lado, a hibridação sp^3 possui uma configuração onde todos os elétrons de valência ocupam orbitais hibridizados do tipo sp^3 (um orbital $2s$ com três $2p$), quer dizer, todos os orbitais hibridizam formando ligações covalentes fortes do tipo σ dispostas sobre os vértices de um tetraedro regular, sendo formados quatro orbitais híbridos distribuídos de modo simétrico, direcionados ao longo dos lados de um tetraedro com um ângulo de ligação próximo de $109^\circ 28'$ entre eles (geometria tridimensional tetraédrica). Um cristal alótropo do carbono muito conhecido pelas suas propriedades mecânicas (dureza elevada) e elétricas (isolante), que possui esta configuração, é o diamante [29, 32].

2.1.2 Nanotubos de Carbono (CNTs)

Uma nova fronteira na Física e na Química foi a descoberta dos fulerenos (C_{60}) por Kroto e colaboradores em 1985 [35] e os Nanotubos de carbono (NTCs ou CNTs do inglês carbon nanotubes) em 1991 por S. Iijima [7] que produzindo fulerenos observou a formação de estruturas cilíndricamente enroladas em escala nanométrica compostas por camadas ou folhas de grafite, hoje chamados de nanotubos de parede múltipla [3, 7].

Os CNTs são uns dos elementos originados do carbono que vem sendo cada vez mais estudados, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e magnéticas. Portanto, são materiais excelentes para aplicações ópticas[11, 36, 37], fotônicas[9, 10], biosensores e nanodispositivos eletrônicos, etc.[12, 38]. Os CNTs são categorizados como nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNTs, do inglês Multi-walled carbon nanotubes), formados por camadas de grafeno enroladas em forma de tubos concêntricos, espaçados de 0,34 a 0,36 nm um do outro com diâmetros de até 10 nm (Figura 4 (a)) e nanotubos de carbono de parede única ou simples (SWCNTs, do inglês Single-walled carbon nanotubes) formados por apenas uma camada de grafeno cilíndricamente enrolada, têm poucos nanômetros de espessura, vários micrometros de comprimento e diâmetro de 0,7 a 2 nm (Figura 4 (b)), foram descobertos em 1993 por Iijima e Ichihashi [9, 13, 39, 40]. As propriedades eletrônicas dos CNTs são fortemente influenciadas pelo diâmetro d_i e ângulo quiral θ (menor ângulo localizado entre os vetores quiral \vec{C}_h e de base \vec{a}_i na rede).

Figura 4 – (a) MWCNTs com camadas de diferentes quiralidades e (b) Célula unitária enrolando na direção do vetor quiral \vec{C}_h , representando a construção de três tipos de SWCNTs



Fonte: GAO (2012) [39] e DRESSELHAUS (1995) [40], adaptada pelo autor.

Assim a direção em que a camada de grafeno for enrolada influenciará diretamente na posição das bandas de valência e condução, portanto, os CNTs podem ser metálicos (m-SWCNTs) ou semicondutores (s-SWCNTs). Os números inteiros n e m conhecidos como índices do vetor quiral ou de Hamada (n, m) estão relacionados com o ângulo quiral através da equação:

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{m+2n} \right], (0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ) \quad (1)$$

\vec{C}_h define a direção de enrolamento da folha de grafeno (circunferencia do CNT) ao longo dos vetores de rede, conectando dois pontos cristalograficamente equivalentes da rede hexagonal, com os índices (n, m) e vetores base no espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 [41-43]:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (n, m \text{ são inteiros e } 0 \leq |m| \leq |n|) \quad (2)$$

A estrutura cristalina do grafeno é constituída por uma rede hexagonal, onde a célula unitária contém dois átomos de carbono na base, designados por A e B (Figura 4 (b)), a estrutura dos CNTs é definida pelo vetor quiral \vec{C}_h a partir dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , sendo possíveis três geometrias com propriedades distintas: Armchair (Poltrona), ZigZag(ziguezague) e Chiral (estrutura quiral).

Todos os armchair apresentam propriedades metálicas, as outras duas configurações podem apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas, dependendo do seu diâmetro [8, 29, 32]. Quando $n = m$ são formados os CNTs Armchair do tipo metálico, se ($n \neq 0$ e $m = 0$) os CNTs zigzag e quando temos as demais combinações $n \neq m \neq 0$, obtemos CNTs quirais onde a direção do vetor quiral difere daquelas dos eixos de simetria. Devido à simetria hexagonal da rede, os possíveis valores para o ângulo quiral θ estão no intervalo de 0° a 30° , para zigzag $\theta = 0^\circ$, Armchair para $\theta = 30^\circ$ e quirais para os valores compreendidos no intervalo de $0^\circ < \theta < 30^\circ$ [42]. Segundo Saito e colaboradores [29], mediante os índices de Hamada, um nanotubo será metálico quando:

$$2n + m = 3p \text{ ou também } n - m = 3p \quad (3)$$

onde p é um número inteiro diferente de zero. Assim todos os CNTs armchair (n, n) são metálicos, enquanto os CNTs zigzag e quirais serão metálicos quando a Eq. (3) for satisfeita e os outros CNTs serão semicondutores. A quantidade de energia necessária para que o elétron efetue uma transição da banda de valência até a banda de condução é conhecida como band gap (E_g), que para um s-SWCNT, tem uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos sendo de 0,4 -1,0 eV para diâmetros de 0,6 – 1,6 nm, segundo a equação:

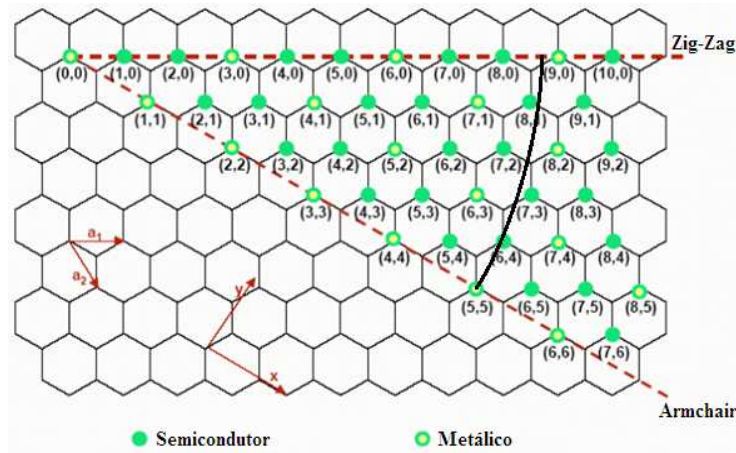
$$E_g = 0,9 \text{ eV} / d \quad (d = \text{diâmetro em nanômetros}) \quad (4)$$

O diâmetro do CNT com índices (n, m) pode ser calculado a partir da equação:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c}\sqrt{3}}{\pi} (m^2 + n^2 + mn)^{1/2} \quad (5)$$

onde $|\vec{C}_h|$ é o módulo de \vec{C}_h , $a_{c-c} = 0,142 \text{ nm}$ é a distância entre dois átomos de carbono (vizinhos mais próximos) e $a = a_{c-c}\sqrt{3} = 2,49$ é denominada a constante do grafeno. A Figura 5 mostra um mapa parcial dos tipos de nanotubos metálicos e semicondutores (circunferências ocas e cheias, respectivamente), os pontos com diferentes índices (n, m) que pertencem a um mesmo arco, correspondem a CNTs com diâmetros aproximadamente iguais, por exemplo, os nanotubos (5,5) e (6,4) [42-45].

Figura 5 – Mapa parcial de Nanotubos metálicos e semicondutor.



Fonte: GONÇALVES (2013) [46] e DRESSELHAUS (1996) [43].

Para especificar as propriedades de simetria dos CNTs como sistema unidimensional 1D, delimitamos ou definimos a área da célula unitária mediante um retângulo gerado pelos vetores \vec{C}_h e o vetor de translação \vec{T} que será paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular a \vec{C}_h , ele une o átomo de origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele, como mostrou a folha hexagonal da Figura 4 (b). \vec{T} pode ser representado mediante a combinação linear dos vetores base da folha de grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 com coeficientes t_1 e t_2 como $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2)$. Através de $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e com base nas relações do vetor unitário e a equação que relaciona \vec{T} com os vetores unitários, é possível determinar os coeficientes $t_1 = (2m+n)/d_R$ e $t_2 = -(2n+m)/d_R$ onde a magnitude de T define o período translacional t ao longo do tubo, dada por $|\vec{T}| = T\sqrt{3}C_h/d_R$, sendo d_R o máximo divisor comum entre $(2m+n)$ e $(2n+m)$. Definindo d como o máximo divisor comum de (n, m) , então os valores de d e d_R estão relacionados de modo que d_R é igual a d se $(n-m)$ não for múltiplo de $3d$, por outro lado d_R é igual a $3d$ se $(n-m)$ for múltiplo de $3d$.

Por outro lado a área da célula unitária do grafeno 2D será definida pelos vetores unitários da rede no espaço real $\vec{a}_1 = (\frac{a\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2})$ e $\vec{a}_2 = (\frac{a\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2})$, expressos em termos das coordenadas cartesianas (x, y) . Isto permite obter o número de hexágonos por célula unitária N , que é dado

pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} (área da célula unitária do retângulo gerado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T}) dividido pela área de um hexágono, então o número de hexágonos da célula unitária do CNT é dado pela equação (6), que permitirá determinar o número de bandas elétricas e fonônicas nos SWCTs, levando em conta que cada hexágono da rede contém dois átomos, quer dizer, cada célula unitária do grafeno bi-dimensional possui dois átomos, assim o número de átomos de carbono em cada célula unitária do nanotubo é $2N$ [29, 42], sendo:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}, \quad (6)$$

2.1.3 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono

2.1.3.1 Primeira zona de Brillouin

Define-se a primeira zona de Brillouin ou zona de Brillouin de ordem um, como uma célula de menor volume (célula unitária de Wigner-Seitz da rede recíproca), limitada pelos planos bissetores perpendiculares dos vetores da rede recíproca. Ela proporciona uma interpretação geométrica singular da condição de difração e pode ser construída em duas etapas:

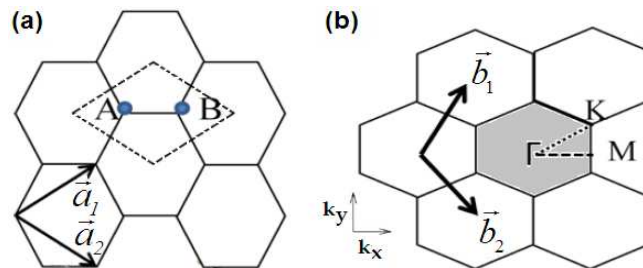
- a) Inicialmente tomamos um ponto qualquer da rede recíproca e o ligamos por linhas retas a todos os pontos vizinhos mais próximos.
- b) Traçamos planos perpendiculares a essas linhas em seus pontos médios, ou seja, em $1/2K_n$. A figura formada pela interseção desses planos conterá somente um ponto da rede recíproca e refletirá todas as suas propriedades de simetria. Esta é a primeira zona de Brillouin.

Também podem ser definidas outras zonas de Brillouin, de maneira análoga. Por exemplo, a segunda zona de Brillouin pode ser obtida da mesma forma que a primeira, mas em relação aos segundos vizinhos mais próximos, a terceira em relação aos terceiros, etc [47].

Uma vez determinados os vetores de base do espaço recíproco que satisfazem a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, com a delta de Kronecker δ_{ij} e os vetores base da rede cristalina do grafeno \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real, a zona de Brillouin será definida pela região pontilhada (Figura 6 (a)) correspondente à estrutura de uma folha de grafeno bidimensional, nele a célula unitária

possui átomos de carbono identificados como os pontos A e B representados, através dos vetores base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 e pelos respectivos vetores base da rede recíproca (primeira zona de Brillouin do grafeno) escritos em coordenadas cartesianas como: $\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right)$ e $\vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right)$, se definindo assim a primeira zona de Brillouin que corresponde ao hexágono preenchido na rede recíproca mostrado na Figura 6 (b), onde podem ser identificados os pontos de alta simetria, Γ (centro da zona de Brillouin, localizado no centro do hexágono), K (metade de um eixo que une dois faces hexagonais na rede, localizado no vértice) e M (centro de um eixo, localizado no centro da aresta do hexágono), seu aspecto é semelhante a uma folha de grafeno girada de um ângulo de 90° .

Figura 6 – No grafeno (a) Célula unitária com os vetores base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 no espaço real , (b) Representação esquemática da rede recíproca, mostrando a primeira zona de Brillouin (hexágono cinza), vetores base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e os pontos de alta simetria K, M e Γ .



Fonte: SAITO (1998) [29].

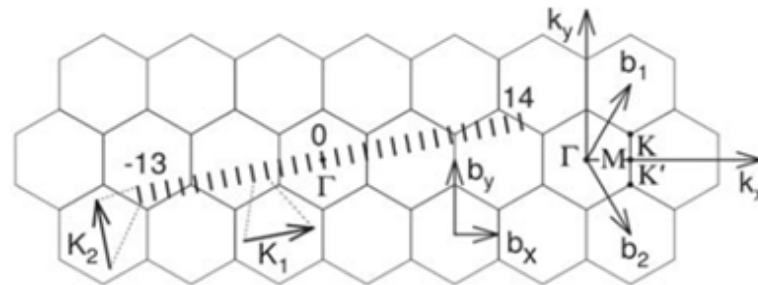
Para o caso de uma rede hexagonal a rotação é idêntica a uma rotação de 30° , então são estabelecidas as relações: $\vec{C}_h \cdot \vec{k}_1 = 2\pi$, $\vec{T} \cdot \vec{k}_1 = 0$, $\vec{T} \cdot \vec{k}_2 = 0$ e $\vec{C}_h \cdot \vec{k}_2 = 0$, $\vec{T} \cdot \vec{k}_2 = 2\pi$.

A rede recíproca unidimensional do CNT pode ser mapeada em duas dimensões, através dos vetores de onda ou vetores base \vec{k}_1 e \vec{k}_2 extraídos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, com \vec{R}_i e \vec{K}_j como vetores base da rede direta ($C_h, i=1$) e recíproca ($T, i=2$) em coordenadas cartesianas para um nanotubo, podem ser escritos, em termos dos índices m, n e t_1, t_2 :

$\vec{k}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2)$ e $\vec{k}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2)$ onde os módulos dos vetores \vec{k}_1 e \vec{k}_2 são dados pelas relações $|\vec{k}_1| = \frac{2}{d_t}$ e $|\vec{k}_2| = \frac{2\pi}{|T|}$. Um determinado SWCNT possui um único vetor quiral C_h

expresso em termos dos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e os índices de Hamada (n, m) definem seu diâmetro e simetria. A aplicação da condição de contorno ao longo da circunferência do nanotubo leva a algumas restrições para as funções de onda nesta direção, fazendo com que nem todos os valores do vetor de onda na direção circunferencial (direção \vec{k}_1) sejam permitidos para o nanotubo. Considerando o nanotubo suficientemente longo, nenhuma restrição existe na direção do eixo do tubo (direção \vec{k}_2), de forma que o vetor de onda nesta direção possui valores contínuos. Este vetor de onda \vec{k}_2 usualmente possui um conjunto quase contínuo de valores permitidos, devido à razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro) ser muito elevada, por que os SWCNTs geralmente apresentarem periodicidade na direção do eixo, conseqüentemente o parâmetro \vec{T} toma o nome de vetor translação. Portanto, aparecem um conjunto de linhas paralelas orientadas na direção axial, a chamada primeira zona de Brillouin de um nanotubo, construída como mostra a Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática do espaço recíproco de um SWCNT, mostrando os vetores \vec{k}_1 , \vec{k}_2 e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin.

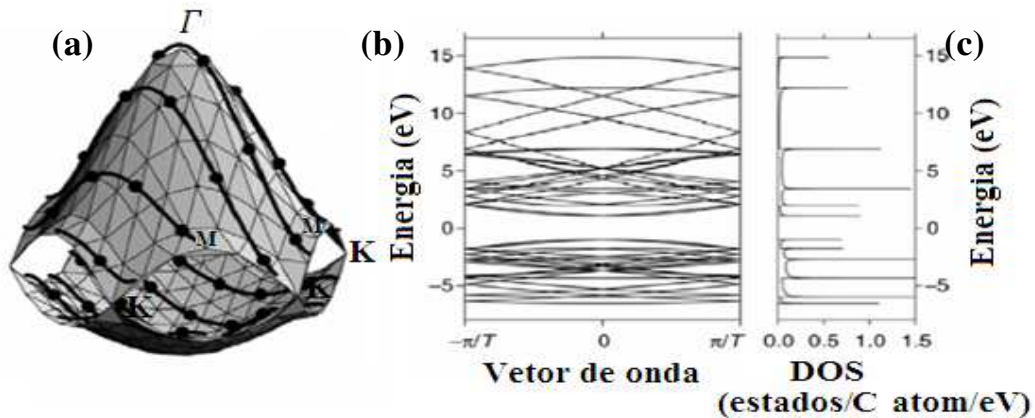


Fonte: SAMSONIDZE (2004) [48].

Esta zona é representada através de linhas de corte na rede recíproca do nanotubo, onde o confinamento eletrônico ao longo da circunferência resulta na quantização dos vetores de onda \vec{k}_1 , devido ao pequeno diâmetro dos nanotubos, assim de acordo à equação que define dito vetor de onda \vec{k}_1 , a separação destas linhas de corte é dependente do diâmetro do nanotubo. De forma que quanto menor o diâmetro, maior é a separação entre as linhas, assim o efeito da quantização da zona de Brillouin é mais pronunciado para nanotubos de diâmetro pequeno, desaparecendo para nanotubos de diâmetros muito grandes. Os estados possíveis do vetor de onda \vec{k}_1 são

especificados pela relação $\mu = 1 - \frac{N}{2}, \dots, 1, 0, 1, \dots, \frac{N}{2}$, onde cada um dos valores de μ dá origem a um par de bandas de energia na estrutura eletrônica do nanotubo, uma ligante (π) e uma antiligante (π^*), quando acontece uma superposição das linhas de corte unidimensionais do nanotubo sobre as superfícies de equienergia da estrutura de bandas do grafeno. A Figura 8 (a) mostra as relações de dispersão de energia no grafite 2D na região da primeira zona de Brillouin, mostrando as linhas de corte (4,2) que definem a zona de Brillouin de um nanotubo, com as bandas de valência (π) e condução (π^*) no grafeno. Existe um gap de energia nulo nos pontos K na zona de Brillouin, nestes pontos singulares as bandas de valência e de condução se encostam.

Figura 8 – (a) Zona de Brillouin, com as bandas de valência (π) e condução (π^*) no grafeno, (b) Dispersão de energia, com bandas de energia para um nanotubo (4, 2) e (c) Densidade de estados eletrônicos da estrutura de bandas.



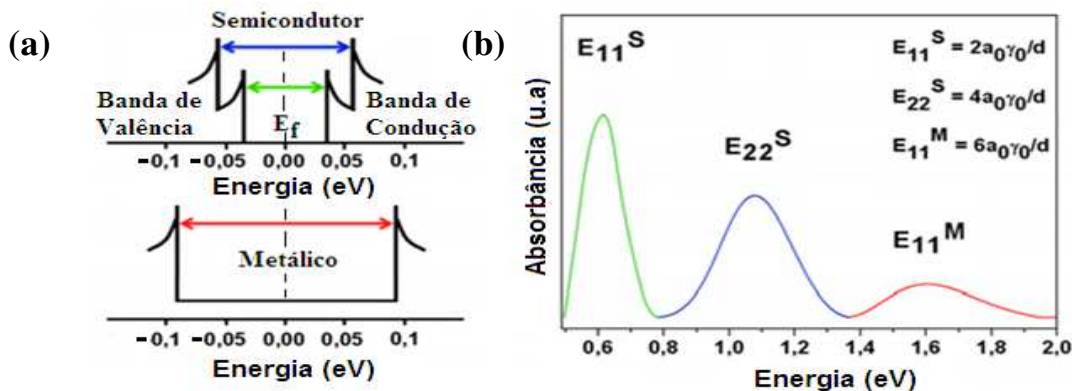
Fonte: DRESSELHAUS (2005) [42].

Ao longo da circunferência dos CNTs existe uma quantização dos comprimentos de onda associados à função de onda dos elétrons, de modo que seus estados eletrônicos permitidos são restritos comparado com o grafeno, assim, os CNTs são metálicos, se os estados permitidos dos CNTs contém os pontos k do grafite, caso contrário são semicondutores. Figura 8 (b) mostra a relação de dispersão de energia na estrutura das bandas de energia para o nanotubo (4,2) obtido pelo método zone folding e a Figura 8 (c) mostra a densidade de estados eletrônicos (DOS – do inglês density of states) na estrutura de bandas [29, 42, 48].

2.1.3.2 Densidade de estados eletrônicos (DOS) e Singularidades de Van Hove (VHSs)

Os nanotubos de carbono apresentam confinamento quântico dos elétrons na direção normal do eixo do tubo devido à dimensão nanométrica do diâmetro, segundo isto podem ser semicondutores ou metálicos, é assim que nos SWCNTs a natureza unidimensional dá origem a um grupo discreto de singularidades na densidade de estados eletrônicos (DOS) chamadas de singularidades de van Hove (VHSs) [29]. As VHSs são sub-bandas e picos colocados na densidade de estados e são aproximadamente simétricos com respeito à energia de Fermi E_f . Na parte superior da Figura 9 (a) para nanotubos semicondutores a (DOS) é zero no nível de Fermi com um Gap de energia entre as bandas de valência e condução, correspondente à energia de transição entre a primeira singularidade de van Hove E_{11}^S , na parte inferior para nanotubos metálicos a densidade de estados é constante no nível de Fermi.

Figura 9 – (a) (DOS) e (b) Espectro típico UV-Vis-NIR de SWCNTs relacionado com as E_{ii} .



Fonte: SCHEIBE (2011) [49].

Assim, nos s-SWCNTs e m-SWCNTs de energias excitônicas E_{ii}^S e E_{ii}^M , as VHSs são geradas devido à estrutura eletrônica e fônons de baixa dimensionalidade que geram fortes anomalias no espectro de excitação. As VHSs são muito importantes para a análise de espectroscopia, pois definem as propriedades ópticas dos s-SWCNTs, onde a energia de separação de estado fundamental para o excitado E_{ii}^S é inversamente proporcional com o diâmetro do nanotubo d_i . O gap para os nanotubos de carbono é inversamente proporcional a seu diâmetro, podendo variar com a funcionalização dos mesmos. Assim também as VHSs serão de muita importância para a interpretação do espectro Raman nos nanotubos [44, 50].

As energias de transições ópticas E_{ii} entre as VHSs nas bandas de valência e de condução podem ser calculadas de forma aproximada, usando a aproximação tight-binding de primeiros vizinhos [51] e desprezando a dependência com o ângulo quiral, pela equação (7):

$$E_{ii}(d_t) = 2N \cdot \frac{a_{c-c}\gamma_0}{d_t} \quad (7)$$

Onde $N = 1, 2, 3$ e 4 para as primeiras energias de transição mais baixas que são, respectivamente, a primeira e segunda energia de transição óptica para semicondutores (E_{11}^S e E_{22}^S), a primeira energia de transição para CNTs metálicos (E_{11}^M) e a terceira energia de transição para CNTs semicondutores (E_{33}^S), a_{c-c} é o comprimento de ligação carbono-carbono igual a 1,44 Å, γ_0 é um parâmetro experimental e d_t é o diâmetro do nanotubo.

Na Figura 9 (b) é identificado o respectivo espectro de absorção em função das energias E_{ii}^S , as primeiras VHSs correspondem a energias menores (fluorescência) de comprimentos de onda maior. Quando a energia de fotoluminescência coincide com as energias de transição de Van Hove de um das espécies de nanotubos contidos nas amostras, o resultado é uma absorção óptica. Quer dizer, que a energia dos fótons de um apropriado comprimento de onda de uma fonte de excitação combina-se com a segunda energia de transição E_{22}^S da VHSs de uma das espécies de s-SWCNTs na amostra, a absorção óptica resultante gera um buraco na segunda sub-banda de valência e um elétron em sua segunda sub-banda de condução destas VHSs.

Os elétrons e buracos relaxam através de emissão de fônons para a primeira sub-banda com intensidade de emissão espontânea na E_{11}^S ou fluorescente no infravermelho próximo através de recombinação radiativa elétron-buraco na banda gap semicondutora.

Devido à existência de VHSs na densidade de estados eletrônicos, é esperada uma alta absorção óptica quando a energia de excitação coincide com o gap de energia de uma transição entre as singularidades nas bandas de valência e de condução de um determinado s-SWCNT ou m-SWCNT. Quando a densidade de estados nas energias das VHSs seja alta, haverá uma absorção óptica grande, de forma que, a energia dos fótons incidentes coincida com a separação de energia E_{ii} entre as singularidades associadas com a primeira sub-banda abaixo do nível de fermi (ocupada) e com a primeira sub-banda acima do nível de fermi (vazia)[44, 45, 51].

2.2 Técnicas de caracterização complementares

2.2.1 Fotoluminescência

Inicialmente os primeiros experimentos com nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) foram utilizando a fotoluminescência, o qual permitiu grandes avanços tanto na metodologia quanto na compreensão da óptica destas nanoestruturas, tornando-se uma ferramenta poderosa para uma rápida determinação da distribuição quiral (n,m) “índices quirais”, diâmetro, ângulo quiral, entre outras propriedades de muita importância [50]. Assim também esta técnica pode ser aplicada em diversos sistemas químicos, gasosos, líquidos, sólidos simples e complexos.

A fotoluminescência consiste num processo no qual um meio material é iluminado por uma radiação eletromagnética com certos comprimentos de onda, acontecendo excitação de elétrons para um estado quântico mais alto, propagando-se através do material e acontecendo emissões conhecidas como relaxamento de elétron orbital ao estado fundamental, sendo que parte destes elétrons decai mediante a emissão de um fóton com energia menor que a incidente no material (processo radiativo) e outra parte pela emissão de fônons (processo não radiativo). A intensidade de luz emitida é chamada de fotoluminescência e seu conteúdo espectral contém muitas informações sobre as propriedades do material analisado. A fotoluminescência pode ser classificada segundo o tempo de vida dos estados excitados, em fosforescência e fluorescência. Na fosforescência um meio material é estimulado e uma vez encerrada a excitação emitirá radiação por um intervalo de tempo prolongado, da ordem de 10^{-3} s a 10^2 s, por outro lado na fluorescência o tempo de decaimento da intensidade de emissão é quase instantâneo de 10^{-8} s.

Em óptica de nanotubos de carbono o termo fluorescência é usado como um sinônimo de fotoluminescência e atualmente mais preciso e correto, pois se trata de um processo com uma diferença temporal entre a absorção e emissão de luz (tempo de vida) de poucos nanosegundos. Quando um nanotubo de carbono é foto-excitado, são gerados pares elétron-buraco que através da interação Coulombiana formam éxcitons. A aniquilação do par elétron-buraco resultando na emissão de fótons e no caso dos nanotubos essa emissão ocorre na região do infravermelho, é importante salientar que os CNTs não apresentam fosforescência e especificamente s-SWCNTs têm um único espectro de absorção [52, 53].

Sabe-se que os nanotubos de carbono podem ser considerados como metálicos ou semicondutores. O intervalo (*gap*) de energia entre a banda de valência e a banda de condução

dos nanotubos semicondutores está relacionado com a sua quiralidade e é proporcional ao inverso do diâmetro do nanotubo, quando se tem presença de nanotubos diferentes numa amostra, estes emitem e absorvem luz em diferentes comprimentos de onda. Entretanto, quando eles estão agrupados a tendência é que não seja observada nenhuma fotoluminescência devido à interação entre os nanotubos e a transferência de elétrons excitados para os nanotubos metálicos ou semicondutores de menor energia de *gap*.

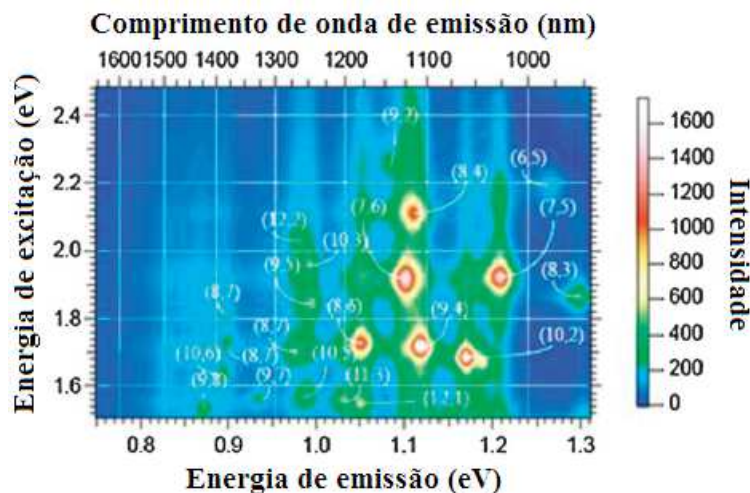
A aglomeração dos nanotubos altera suas propriedades eletrônicas e inibe fortemente o efeito da luminescência. Quando os SWCNTs ficam aglomerados não é possível ter acesso às propriedades mais fundamentais e muitas vezes quando há presença de nanotubos metálicos estes atuam como canais não radiativos para a relaxação do elétron excitado, de forma que não permitem obter sinal de fotoluminescência. Para realizar uma medida de fotoluminescência em nanotubos de carbono, estes devem estar separados um dos outros [54, 55].

Portanto, para conseguir esta individualização de nanotubos, é utilizado o tratamento ultrassônico em presença de surfactante (dodecil sulfato de sódio - SDS) ou polímeros em meio aquoso. Com esse procedimento uma porção considerável de nanotubos fica isolada em nanotubos individuais envolvidos em micelas ou envoltos por moléculas do surfactante. Dessa forma, o processo de decaimento não radiativo induzidos pela interação tubo-tubo é eliminada evitando a supressão da fotoluminescência [54-58].

O resultado de uma medida de fluorescência em s-SWCNTs, é representado mediante mapas de contorno de intensidade de fluorescência (intensidade de emissão), medidos em função de duas variáveis, o comprimento de onda de excitação no eixo das ordenadas e o de emissão ou fluorescência na abcissa, onde são identificadas diversas espécies de nanotubos semicondutores para cada pico (Padrão de picos coloridos). Representando-se cada pico mediante uma distribuição eletrônica de quiralidade conhecido como índice quiral (n,m) correspondentes a uma absorção ressonante "absorção de fótons" devido a um comprimento de onda de excitação em E_{22}^S e uma emissão espontânea no nível E_{11}^S . Quer dizer, estes picos de intensidade mostram forte dependência com a quiralidade.

Adicionalmente na parte superior do mapa é mostrado o comprimento de onda da respectiva emissão e uma banda de cores indicando a intensidade de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a.), como mostra a Figura 10 [10, 50, 59, 60].

Figura 10 – Mapa de contorno de intensidade de fotoluminescência de SWCNTs em meio aquoso.



Fonte: HODGE (2012) [59], adaptada pelo autor.

Para alcançar o sinal de luminescência nas amostras SW01 e SW02, inicialmente é formada a mistura da solução contendo 10 ml de SDS acrescida de 10 % em peso de SWCNTs, seguidamente isto foi sonicado (~80 W potência) durante 1 hora. Após sonicação, as suspensões foram centrifugadas durante 10 minutos para precipitar os nanotubos aglomerados. Estas medidas de fluorescência foram realizadas para ambas as amostras SW01 e SW02, se registrando as emissões de fluorescência num intervalo de 850 - 1500 nm, com comprimento de onda de excitação na faixa de 500 a 900 nm. Estas medidas foram realizadas no laboratório da national institute of Standards and technology – US, pela colaboração do Professor Jeffrey A. Fagan.

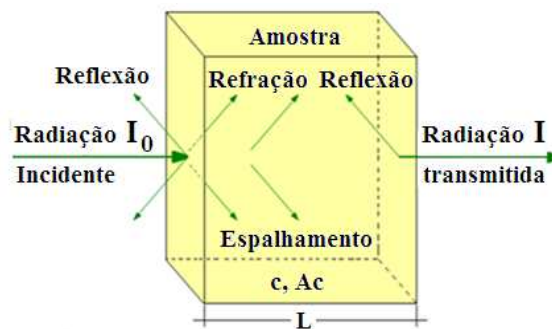
2.2.2 Espectroscopia de absorção óptica (UV-vis)

Existem diversas técnicas de caracterização que podem ser aplicadas para estudar amostras contendo nanotubos de carbono. Além dos processos de produção e funcionalização, o uso de técnicas de caracterização apropriadas é um aspecto importante no estudo de propriedades ópticas dos SWCNTs, os primeiros trabalhos desenvolvidos que estudaram o espectro de absorção dos nanotubos de carbono foram realizados por Kataura e colaboradores (1999) [51] e Hamon e colaboradores (2001)[61]. É assim que a técnica de espectroscopia de absorção óptica provou ser uma ferramenta sensível, de fácil operação e baixo custo, tornando-se uma das técnicas analíticas mais eficientes na pesquisa de nanotubos de carbono.

Nesta técnica é medida a absorção de radiação eletromagnética, de modo que a absorção é uma função da frequência (ou o comprimento de onda usualmente na região UV-Vis-NIR do espectro), devido à interação da luz com uma amostra, obtendo-se os espectros de absorção devido à incidência e transmissão de um feixe de radiação policromática na amostra.

Nas medidas de absorção o equipamento geralmente utilizado é o espectrofotômetro com lâmpada de filamento de Tungstênio como fonte de radiação eletromagnética no visível e infravermelho próximo, parte desta radiação incide sobre a amostra em estudo (tipicamente um material transparente como meio de absorção usualmente colocado em cubeta de quartzo), antes de ser transmitida e direcionada para um detector, a radiação transmitida sofre diferentes perdas por reflexão, refração, espalhamento, absorção do próprio meio etc., como mostra a Figura 11. A luz propaga-se através de um meio, diminuindo exponencialmente a sua intensidade de acordo com a equação $I_t = I_0 e^{-A}$ chamada de lei de Lambert-Beer. Onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, $A = A_c L c$ é a absorbância com os termos A_c (coeficiente de absorção óptica), L (espessura da amostra) e c (concentração da amostra) [62, 63].

Figura 11 – Feixe de luz incidido, refletido e refratado em um material transparente.



Fonte: ODÓN (2009) [62].

Experimentalmente a grandeza medida é a transmitância $T = I_t / I_0$, dada pela razão entre a intensidade transmitida e a incidente, então relacionando com a lei de Lambert-Beer obtemos a

$$\text{absorbância } A = \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right).$$

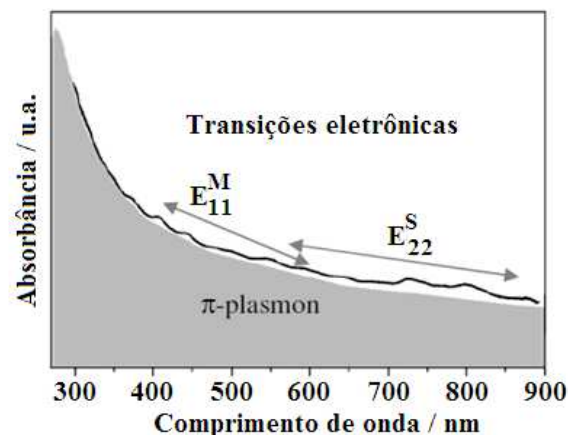
O espectro de absorção está relacionado às propriedades físicas e eletrônicas da amostra, isto é devido ao fato que a absorção da luz é medida na região das transições eletrônicas entre bandas de valência e de condução dos nanotubos de carbono. Sendo assim dominada pelas transições entre estas bandas, onde a conservação do momento só permite transição de singularidades duplas que são localizadas simetricamente em relação ao nível de Fermi. Estas transições verticais são rotuladas com E_{ii} ($i = 1, 2, 3, \dots$), quer dizer, as transições ópticas detectadas surgem a partir das chamadas singularidades Van Hove (níveis de energia com elevada densidade de estados significativo) originadas devido ao enrolamento da folha de grafeno 2D que formam o nanotubo de carbono 1D. A luz será absorvida quando esteja em ressonância com os valores de energia E_{ii} para os índices (n, m) dos nanotubos [51, 64-66].

Basicamente o espectro de absorção dos CNTs, é devido a duas contribuições:

- Absorção π -plasmon, referida a uma excitação coletiva do sistema de elétrons π polarizados ao longo do nanotubo, que se caracteriza por uma absorção continua com máximo de intensidade em (~ 270 nm) e que decresce com o aumento do comprimento de onda, típica em materiais de carbono sp^2 .
- Picos proeminentes de absorção correspondentes às transições eletrônicas entre os pares de singularidade de Van Hove ou a estados excitônicos (par elétron - buraco) formados em nanotubos de carbono metálicos e semicondutores [50, 67].

Um exemplo de espectro de absorção de uma amostra contendo nanotubos de carbono dispersos em solvente orgânico é mostrado na Figura 12.

Figura 12 – Espectro de absorção óptica na região UV-Vis, evidenciando as regiões π - plasmon e as transições eletrônicas entre pares de singularidade de Van Hove.



Fonte: BRANDÃO (2010) [68].

Dito espectro da Figura 12 é representado em função da absorbância e do comprimento de onda, aqui são mostradas as duas regiões distintas (π -plasmon e as transições eletrônicas entre pares de singularidade de Van Hove) do espectro de absorção óptica na região de UV-Vis para amostras de tubos HiPCO.

Os picos de absorção são atribuídos às transições entre pares de singularidade de Van Hove para nanotubos metálicos (E_{11}^M) e semicondutores (E_{22}^S) correspondentes aos comprimentos de onda 400-600 nm e 550-900 nm, respectivamente [68].

O estado de agregação de nanotubos influencia no espectro de absorção, isto foi evidenciado por O'Connell [50], em um estudo onde utilizou SWCNTs, mostrando que agregados de tubos apresentam bandas de absorção alargadas.

Apesar do fato de que uma SWCNT tem uma densidade de estados acentuada, os picos que são encontrados na espectroscopia de absorção óptica são amplos devido às heterogeneidades da amostra. Um conjunto de CNTs na maioria das vezes consiste em muitas espécies diferentes (n,m), cada um com um conjunto diferente de picos de absorção, que somados produzem um pico maior que contém informações sobre a distribuição de diâmetro na amostra. É por isso que o espectro de absorção de CNTs é frequentemente usado para avaliar o diâmetro médio (d_t) e distribuição de diâmetro de CNTs [50, 66].

Para as medidas experimentais do espectro de absorção óptica linear dos SWCNTs, as amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura (Hellma-QS100) e utilizado o espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV-VIS-NIR 3600 - Laboratório de espectroscopia do Grupo Óptica e Nanoscopia), medidas nos comprimentos de onda na região do UV-Vis e infravermelho próximo (ao redor dos picos de absorção) com intervalo de medida de 0,5 nm e calibrado da baseline com uma cubeta sem amostra.

Previamente de qualquer medida, estas amostras passaram por um processo de sonificação, mediante um processador ultrassônico (Unique - USC-1400A; 40 kHz; 135 W), para garantir que os nanotubos estejam dispersos na solução aquosa.

2.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (fenômeno físico descoberto por C. V. Raman 1928 [69]), é uma técnica fotônica de alta resolução. Desde seu primeiro uso para observação dos CNTs de parede

múltipla por Iijima, 1991 [7], a espectroscopia Raman tem sido amplamente usada para estudar processos de síntese, purificação e caracterização das propriedades eletrônicas e vibracionais de CNTs, principalmente SWCNTs, pois permite uma determinação da informação química e dos parâmetros estruturais tais como índices quirais (n, m) , diâmetro, ângulo quiral, etc. [42, 70].

Atualmente esta técnica possibilita relacionar o espectro dos SWCNTs com a energia do laser de excitação como consequência do processo de Raman ressonante, que depende do diâmetro do nanotubo. A análise por espectroscopia Raman se baseia na incidência de um feixe de luz monocromático de frequência ν sobre uma amostra, cujas características moleculares se desejam determinar, e examinar a luz espalhada por dita amostra. A ressonância é devido a que a energia do fóton de excitação do laser coincide com alguma das transições eletrônicas entre singularidades Van Hove dos CNTs, isso é apreciado mediante uma intensificação dos correspondentes espectros Raman, neste caso é chamada de espectroscopia Raman ressonante. Como a esta intensificação é adicionada o elevado número de estados eletrônicos que se encontram agrupados em cada uma das VHSs, a intensificação total dos espectros Raman ressonantes dos CNTs pode ser de até 10^5 , portanto, é possível estudar inclusive nanotubos isolados. Uma vez que a energia da fonte de excitação é da ordem de $(\sim 20000\text{cm}^{-1})$, a frequência da luz Raman espalhada será deslocada de $(\sim 20000\text{cm}^{-1})$ para valores situados no intervalo de $(\pm 10 \text{ a } 40000\text{cm}^{-1})$, o valor exato do deslocamento (em ambos lados da linha de excitação) dependerá das energias de rotação ou vibração da espécie química que gerou o efeito Raman [42, 70-72].

Os processos envolvidos nesta técnica são descritos basicamente em três passos:

- 1) Um elétron é excitado da banda de valência até a banda de condução mediante absorção de um fóton.
- 2) O elétron excitado é disperso emitindo (ou absorvendo) um fônon;
- 3) O elétron relaxa até a banda de valência emitindo um fóton. O estado final tem maior (menor) energia que o estado fundamental exatamente na quantidade de energia correspondente a um fônon.

Na prática para o desenvolvimento da técnica, é utilizado um feixe de luz monocromática de energia $h\nu$ de baixa potência (onde h é a constante de Plank) usado para iluminar pequenas áreas da amostra de interesse, ao incidir sobre a área definida interage com os modos normais de vibração do material, seguidamente a luz é espalhada pela amostra em todas as direções (na

ordem de 1 fóton espalhado para cada 10^{11} incidentes), de modo que o fóton incidente leva a molécula transitoriamente a um nível de energia vibracional (ou rotacional) superior ao nível permitido ($v = 1$), o qual decai rapidamente para passar a um dos níveis de energia permitidos, emitindo um fóton; a frequência na qual este fóton é liberado dependerá do salto energético realizado pela molécula, assim podem ocorrer dois processos choque elástico e inelástico. No processo de choque elástico, é gerada luz da mesma energia da incidente em grande quantidade, portanto, com a mesma frequência da luz incidente (nem o fóton e nem a molécula sofrem variações em seu estado energético e o fóton dispersado tem a mesma frequência ν_0 que a radiação incidente acontecendo o espalhamento elástico ou de Rayleigh, intensidade de 10^{-6} da radiação incidente). Por outro lado uma fração muito pequena de luz espalhada (choque inelástico) apresenta energia diferente da incidente, esta luz com frequência diferente da incidente é a que proporciona informação sobre a composição molecular da amostra e é chamada de dispersão ou espalhamento Raman (espalhamento inelástico da luz “efeito Raman” intensidade de 10^{-12} da radiação incidente).

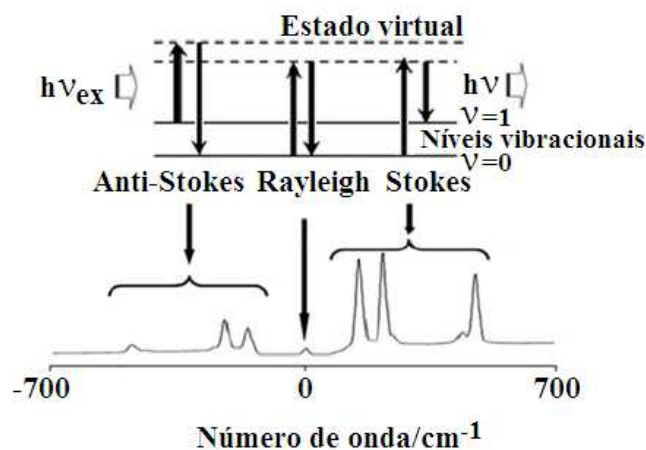
Estas dispersões Raman ainda são de dois tipos:

- a) **Raman-Stokes**, o fóton é disperso com frequência menor que da luz incidente $\nu = \nu_{ex} - \nu_{m^*}$, ($\nu_{ex} < \nu$), pois a fonte de luz (fóton) cede energia à molécula que, depois de excitado a um estado de energia não permitido, volta a um estado permitido de maior energia ao que tinha inicialmente. O espalhamento envolve uma transição entre um estado eletrônico e um estado virtual de maior energia, mas com energia abaixo do estado eletrônico excitado subsequente, e retorno para o estado eletrônico original, mas excitado vibracionalmente emitindo um fóton de energia menor que a inicial.
- b) **Raman-AntiStokes**, frequência do fóton dispersado é maior do que a luz incidente $\nu = \nu_{ex} + \nu_{m^*}$, ($\nu_{ex} > \nu$), pois há uma transferência de energia, de modo que a luz (fóton) ganha energia da molécula, isto significa que a molécula, inicialmente antes da incidência não se encontrava em seu estado vibracional fundamental e sim em um estado de maior energia e depois da incidência passa a este estado. Onde ν_{ex} frequência de excitação e ν_{m^*} frequência de vibração da molécula.

Portanto, é destas diferenças de energia nas dispersões Raman que é possível obter informações importantes da amostra em estudo.

No esquema da Figura 13 pode-se observar a representação do espalhamento de luz, com os níveis de energia e bandas associadas de Rayleigh e duas séries de bandas secundárias correspondentes às bandas Raman Stokes e AntiStokes. Os espectros Raman são normalmente representados mediante diagramas, compostos pelas intensidades das linhas no eixo das ordenadas e números de onda nas abscissas. Na parte inferior do esquema se pode ver que para as transições vibracionais, as linhas anti-stokes são mais fracas do que as linhas Stokes [69, 73, 74].

Figura 13– Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios, de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtossegundos ou 10^{-15} s); $h\nu_{ex}$ é a energia da radiação incidente e $h\nu$ refere-se à radiação espalhada.



Fonte: CLARK 1986 [73].

O espectro Raman dos CNTs é observado quando a energia do laser excitação utilizado para gerar os espectros é muito próxima à energia das transições eletrônicas entre as VHSs nas bandas de valência e de condução, ou seja, $E_{laser} \sim E_{ii} \sim E_{i(c)} - E_{i(v)}$ onde $i=1,2,3,\dots$ [75].

Os CNTs podem ter diâmetros em torno de 0,5 e 3 nm, podendo se encontrar transições com energias entre 1 e 3 eV. Por outro lado, a microscopia Raman usualmente faz uso de lasers nos comprimentos de onda em torno de 477 - 1064 nm, cuja energia de excitação está na gama de 2,6 eV e 1,17 eV, ou seja, na faixa da transição óptica de muitos destes CNTs. Portanto, com a finalidade de obter a concentração confiável das espécies SWCNT presentes na amostra SW6,5

serão combinados os resultados da espectroscopia Raman e absorção óptica como será mostrado na Figura 26 da secção de resultados e discussões [74, 75].

As medidas de espectroscopia Raman da amostra SW6,5 foram realizadas e cedidas pela colaboração do professor Fantini Leite da Universidade Federal de Minas Gerais. Portanto, além da medida da espectroscopia óptica, também foram medidos os espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) em uma ampla faixa de energias de excitação (2,54 - 1,90 eV), conseguindo-se uma caracterização completa da distribuição quiral na amostra enriquecida com nanotubos 6,5.

No modo RBM os átomos de carbono vibram radialmente em relação ao eixo do nanotubo, de modo que a frequência RBM ($\omega_{RBM} = B + A/d_t$) seja inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo. Na relação ω_{RBM} , A e B são constantes que dependem do tipo de surfactante e condições de preparação do coloide que contem os nanotubos. Quando há aumento do diâmetro do nanotubo a seção de choque no espalhamento Raman diminui. Portanto a intensidade do RBM é muito fraca quando os nanotubos são de diâmetro grande [42, 70-72].

2.3 Óptica linear e Não linear

Na óptica linear a polarização induzida é proporcional à intensidade da radiação eletromagnética externa. Num meio material são estudadas as propriedades ópticas da matéria que variam com a frequência da luz, mas não com sua intensidade. Por outro lado, na óptica não linear a polarização elétrica induzida de um meio não é uma função linear da intensidade da radiação eletromagnética externa, assim a óptica não linear estuda os fenômenos ópticos decorrentes das variações das propriedades ópticas de um meio devido à incidência de uma luz intensa (laser), a qual terá afetada a sua propagação, como por exemplo, a mudança do índice de refração de um meio gerado pela orientação das moléculas ao longo do campo incidente. Foi assim que a óptica não linear surgiu apenas após a invenção do Laser [76, 77].

Quando falamos da não linearidade óptica em materiais transparentes, a luz se propaga através do material e o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. A maior resposta a este estímulo vem dos elétrons que estão na camada de valência, devido a que estão fortemente ligados ao núcleo. Com fontes de luz ordinárias o campo de radiação é muito menor que o campo interatômico ($\sim 3 \times 10^{10} V/m$) e age como uma pequena perturbação.

As cargas do meio comportam-se como osciladores amortecidos e a polarização induzida \vec{P} tem um comportamento linear como função da amplitude do campo elétrico \vec{E} .

A luz é uma onda eletromagnética formada por um campo elétrico \vec{E} e um campo magnético \vec{H} , ambos variando rapidamente no tempo. O estudo da eletricidade e do magnetismo levou à formação de uma teoria eletromagnética com um formalismo matemático que integra ambos fenômenos através das equações de Maxwell (1873). Uma onda óptica pode ser caracterizada definindo-se apenas seu campo elétrico, pois as variações de um campo elétrico vão gerar um respectivo campo magnético associado e vice-versa. Assim para um meio o campo eletromagnético é descrito a partir destas equações enunciadas por Maxwell [78, 79]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (8)$$

$$\nabla \times \vec{B} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (9)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 4\pi \rho \quad (10)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (11)$$

O termo \vec{J} é a densidade de corrente elétrica devido à presença de cargas livres no meio, ρ é a densidade de cargas elétrica ou de cargas livres no meio. Este conjunto de equações é resolvido adicionando as relações constitutivas do material em função das contribuições da polarização e da magnetização do meio através de uma forma direta, empregando os vetores de deslocamento de campo elétrico \vec{D} e de campo magnético \vec{H} . Então as relações para \vec{D} e \vec{H} que descrevem o campo dentro de um meio, em função do campo elétrico \vec{E} e da indução magnética \vec{B} são dadas na forma:

$$\vec{D} = \vec{D}(\vec{E}, \vec{B}) \quad (12)$$

$$\vec{H} = \vec{H}(\vec{E}, \vec{B}) \quad (13)$$

As equações constitutivas em função da polarização e da magnetização do meio através da forma direta que descreve o efeito do campo eletromagnético no material são:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (14)$$

$$\vec{H} = \vec{B} / \mu_0 - \vec{M} \quad (15)$$

onde ϵ_0 (permissividade elétrica do vácuo) e μ_0 (permeabilidade magnética do vácuo) são constantes, os vetores polarização elétrica \vec{P} e magnetização macroscópica \vec{M} descrevem a resposta do meio ao campo aplicado. Para baixas intensidades \vec{P} é proporcional a \vec{E} :

$$P(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(t) \quad (16)$$

onde $\chi^{(1)}$ é a constante de proporcionalidade denominada de susceptibilidade elétrica de primeira ordem. Por outro lado para altas intensidades, \vec{P} pode ser escrita como uma expansão em série de potências do campo elétrico da luz laser aplicada:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}(t)E(t) + \chi^{(2)}(t)E^2(t) + \chi^{(3)}(t)E^3(t) + \dots] \quad (17)$$

Onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as respectivas susceptibilidades de segunda e terceira ordem [76].

De modo geral, no meio acontecem perdas e/ou dispersão, considerando as susceptibilidades do material como grandezas tensoriais dependentes da natureza dos átomos constituintes do meio, as componentes de E serão quantidades complexas que dependem das frequências dos campos elétricos incidentes. Assim o vetor \vec{E} de uma onda óptica aplicada é representado como uma soma discreta de campos com distintas frequências de oscilação ω_n :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + cc \quad (18)$$

$\vec{E}_n(\vec{r}) = \vec{A}_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é o vetor amplitude do campo elétrico com \vec{A}_n mudando no espaço e cc é o complexo conjugado. O somatório é aplicado sobre as componentes de frequências positivas, utilizando $\vec{E}_n = \vec{E}(\omega_n)$ e $\vec{A}_n = \vec{A}(\omega_n)$ para uma dada frequência, Eq. (18) fica:

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + cc \quad (19)$$

E considerando que $\vec{E}(\omega_n) = \vec{A}(\omega_n) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ a equação (19) toma a seguinte forma:

$$\vec{E}_n(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{A}(\omega_n) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)} \quad (20)$$

O vetor polarização pode ser representado por $\vec{P}(r, t)$, onde $\vec{P}^{(l)}$ é a contribuição linear e os outros termos $\vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots$, são as contribuições não lineares da polarização.

$$\vec{P}(r, t) = \sum_n P(r, \omega_n) e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)} + cc = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (21)$$

Então:

$$\vec{P}(r, t) = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (22)$$

Os índices L e NL representam a contribuição linear e não linear de \vec{P} que depende das frequências dos campos elétricos envolvidos, então uma expressão aproximada para \vec{P} , mediante uma expansão em série de potências do campo elétrico [76, 79]:

$$P(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} :: \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots] = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (23)$$

$\chi^{(1)}$ é responsável pelos efeitos ópticos lineares (índice de refração e absorção) e os tensores de susceptibilidade $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ..., $\chi^{(n)}$ de ordens dois, três, etc. são caracterizados pelas propriedades de simetria do meio e definem o grau da resposta não linear do meio ao campo aplicado. \vec{E} são os vetores de campo da radiação óptica aplicada [79]. O primeiro termo não linear $\chi^{(2)}$ ocorre em meios não centrossimétricos e é responsável pela geração do segundo harmônico, como a geração da soma ou diferença de frequências (efeito eletro-óptico ou efeito Pockels). O segundo termo $\chi^{(3)}$ ocorrer em meios que são ou não centrossimétricos e é responsável pela geração do terceiro harmônico, mistura de frequências, automodulação de fase e efeito Kerr que é uma mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico. A não linearidade dominante é de terceira ordem $P_{NL} = \chi^{(3)} \chi E^3$ se em um meio for aplicado um campo elétrico $E(t) = Re[E(\omega) e^{i\omega t}]$, então o meio responderá com uma polarização não linear $P_{NL}(t)$ contendo uma componente de frequência ω e outra na frequência 3ω [76, 79, 80]:

$$P_{NL}(\omega) = \frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\omega)|^2 E(\omega) \quad (24)$$

$$P_{NL}(3\omega) = \frac{1}{4}\chi^{(3)}E^3(3\omega) \quad (25)$$

São geradas alterações nas propriedades ópticas de um meio, quando a luz intensa que passa através dele tem a sua propagação afetada de forma não linear. Alguns materiais com esse comportamento produzem o efeito Kerr. Dependendo do processo óptico de interesse, \vec{P} pode conter apenas o número de termos necessários para uma solução simplificada das equações de Maxwell. Para materiais com simetria de inversão, os termos $\chi^{(n)}$, de ordem par, são nulos e as potências pares de \vec{E} devem ser nulas, pois as relações entre as grandezas físicas para meios centrossimétricos devem ser invariantes a uma mudança de coordenadas.

Desta forma, o termo mais importante e de ordem não linear mais baixa é $\chi^{(3)}$, é responsável pela mudança do índice de refração com a intensidade incidente [76], assim as susceptibilidades ópticas não lineares são características do material e dependem particularmente dos detalhes das estruturas eletrônicas e moleculares dos mesmos [79].

A maior parte das interações ópticas são produzidas por campos elétricos e são classificados como: conversão de frequência, quando há geração de nova onda e frequência e de autoação, quando é afetada a propagação da onda incidente devido a sua própria intensidade, se produzindo alterações na distribuição espacial ou temporal, polarização, absorção e a focalização da onda incidente. Os índices lineares de refração n_0 e de absorção α_0 são relacionados, respectivamente, com as partes reais e imaginárias da susceptibilidade linear dadas pelas expressões (26) e (27) que fazem parte do estudo da óptica linear [80, 81].

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}\chi^{(1)}} \quad (26)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c} \text{Im}\chi^{(1)} \quad (27)$$

Na expansão da polarização \vec{P} , num processo não linear, os termos mais intensos são aqueles relacionados à susceptibilidade de segunda ordem, descrito por $\chi^{(2)}(\omega_1; \omega_2; \omega_3)$. Este termo consistirá no dobramento da frequência de uma luz laser após passar pelo material não linear de ressonância em $\chi^{(2)}$ para certos valores de ω_1 , ω_2 e ω_3 , como mostra na Tabela 1, o campo eletromagnético tem componentes de frequências positivas e negativas, pode-se investigar o comportamento de $\chi^{(2)}$ para diferentes combinações de ω_1 e ω_2 [77, 82].

Tabela 1 – Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(2)}$.

Processos associados a $\chi^{(2)}$	Combinações de ω_1 e ω_2
Geração de Soma de Frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Geração de Segundo Harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega$ e $\omega_3 = 2\omega$
Mistura Paramétrica	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Retificação Óptica	$\omega_1 = -\omega_2 = \omega, \omega_3 = 0$
Efeito Pockels	$\omega_1 = 0, \omega_3 = \omega_2 = \omega$

Fonte: MENDONÇA (1996) [80], adaptada pelo autor.

Como ($\chi^{(2)} = 0$), então $\chi^{(3)}(\omega_1; \omega_2; \omega_3; \omega_4)$ é o termo de não linearidade de ordem mais baixa, responsável pela mudança do índice de refração do meio com a intensidade da luz incidente. A Tabela 2 mostra diversos efeitos previstos a partir da expansão explícita de $\chi^{(3)}$.

Tabela 2 – Efeitos não lineares descritos por $\chi^{(3)}$.

Processos associados a $\chi^{(3)}$	Combinações de ω_1, ω_2 e ω_3
Geração de Soma de Frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$
Geração do terceiro Harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$ e $\omega_4 = 3\omega$
Absorção de dois Fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Raman estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$

Fonte: MENDONÇA (1996) [80], adaptada pelo autor.

Processos de ordens maiores ($\chi^{(4)}, \chi^{(5)}, \dots$), precisam de intensidades de campo eletromagnético muito elevadas, usualmente próximas do limite de rigidez dielétrica dos mesmos e são difíceis de serem observados tanto em sólidos quanto em líquidos. É neste limite que a expansão da polarização representada pela expressão (23) deixa de ser válida.

Os SWCNTs podem ser considerados materiais com potencial para aplicações não lineares, devido à sua não linearidade de terceira ordem. A não linearidade dos SWCNTs acredita-se que se origina a partir da transição interbanda dos elétrons π , originando uma polarização não linear [6, 10].

2.3.1 O efeito Kerr

Na área de comunicações ópticas de alta velocidade são necessários dispositivos ópticos de processamento ultrarrápido, portanto, em certos materiais resulta importante analisar o índice de refração não linear (n_2), responsável pelo processo de terceira ordem. Através do efeito Kerr óptico é possível medir (n_2), este efeito foi descoberto pelo físico escocês John Kerr em 1875 [83], é uma mudança do índice de refração n de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico, associado com a intensidade do feixe do laser, assim n do material passa a ser $n = n_0 + \Delta n$, onde Δn é a mudança no índice de refração induzido pelo laser. Este efeito pode ser dividido de acordo com o campo elétrico E , sendo de dois tipos: Efeito Kerr eletro-óptico, quando E tem uma variação temporal lenta em virtude de um E externo aplicado (Δn é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico aplicado).

Por outro lado o efeito Kerr óptico ou efeito auto induzido é obtido quando o campo elétrico E é devido à própria radiação de luz intensa (feixe laser). Neste caso E produz um índice de refração variável o qual age sobre a própria luz, produzindo-se uma dependência com a intensidade, assim é que são obtidos efeitos ópticos não lineares de autofocalização e automodulação de fase.

Sabemos que a susceptibilidade é $\chi^{(2)} = 0$ em materiais centrossimétricos, impedindo a geração do segundo harmônico através de $\chi^{(2)}$, então a polarização do meio fica:

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(3)}E^3 = \chi^{(1)}E + P_{NL} = [\chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2]E \quad (28)$$

onde a componente da polarização não linear na Eq. (24) dado pela Eq. (28) corresponde a um pequeno incremento na susceptibilidade $\Delta\chi$ na frequência ω , como mostra a equação (29):

$$\varepsilon_0 \Delta\chi = \frac{P_{NL}}{E(\omega)} = \frac{3}{2cn_0\varepsilon_0} \chi^{(3)} I \quad (29)$$

onde a intensidade da onda inicial do feixe é dada pelo termo $I = \frac{cn_0\varepsilon_0|E(\omega)|^2}{2}$.

A relação do índice n para meio $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$ ou $n = \sqrt{1 + \chi}$ é equivalente a um incremento em n com mudança na susceptibilidade $\Delta\chi$, então: $\Delta n = \frac{\partial n}{\partial \chi} \Delta\chi = \frac{\Delta\chi}{2n}$, e a relação $\Delta n = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{cn^2 \epsilon_0} I = n_2 I \rightarrow n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{cn^2 \epsilon_0}$, então o índice n pode ser escrito da forma:

$$n = \sqrt{1 + \Delta\chi} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)} |E|^2} = \sqrt{n_0^2 + \chi^{(3)} |E|^2} \quad (30)$$

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{\chi^{(3)} |E|^2}{n_0^2}} \quad (31)$$

Com a contribuição $\frac{\chi^{(3)} |E|^2}{n_0^2} \ll 1$ expandimos a equação 31, ficando da forma:

$$n = n_0 + \frac{\chi^{(3)} |E|^2}{2n_0} = n_0 + n_2 I \quad (32)$$

o termo n fica como uma função linear da intensidade do campo incidente.

A mudança de n devido ao mecanismo de polarização eletrônica ocorre quando a frequência da luz incidente é bem diferente que da ressonância do material, no entanto a amplitude do campo elétrico E é grande o suficiente para produzir uma distorção da nuvem eletrônica. Neste caso, a origem da refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica que produz uma contribuição não linear na polarização elétrica do meio. Em meios dielétricos com simetria de inversão, a parte real da susceptibilidade não linear que oscila na frequência do campo incidente, é o responsável pelo fenômeno da refração não linear. Os materiais tipo Kerr são definidos pela equação (32), considerando o caso de não linearidades cúbicas, a variação de n é proporcional à intensidade incidente do feixe óptico (I), dada por: ($\Delta n = n_2 I$), portanto n_2 é uma constante óptica específica do material que dá a taxa na qual o índice de refração varia com o incremento da intensidade de excitação. Esta mudança de n_2 é chamada de efeito Kerr óptico, um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda e da polarização além de ser sensível ao comprimento de onda [84].

2.3.2 Efeito térmico

Como foi mencionado anteriormente na secção 2.3.1 o índice de refração de um meio material, pode ser alterado devido à polarização eletrônica induzida no mesmo por um feixe óptico intenso como, por exemplo, o feixe propiciado por um laser [76]. No entanto, o mesmo feixe laser também pode aquecer o material e induzir uma alteração do índice de refração. Isto vem do fato que durante a interação do feixe de luz com o meio material, parte da energia do feixe é absorvida pelo meio, resultando em um aquecimento não uniforme do material, isto é conhecido como efeito térmico, este efeito pode levar à mudança no índice de refração do material, modificação da propagação do feixe incidente e outros efeitos.

A mudança do índice de refração de origem térmica é dada pela seguinte expressão:

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (33)$$

onde $\frac{dn}{dT}$ é a mudança do índice de refração com a temperatura, este é um parâmetro característico do meio, também chamado de coeficiente termo-óptico do índice de refração com unidade de K^{-1} . A mudança de temperatura $\Delta T(\vec{r}, t)$ induzida no material devido ao feixe laser, que obedecerá a equação de transporte de calor [76]:

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - k \nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t) \quad (34)$$

Onde o termo ρ_0 denota a densidade do material, C é o calor específico por unidade de massa, k é a condutividade térmica do material, α é o coeficiente de absorção do meio e $I(\vec{r}, t)$ é a intensidade do laser. O segundo termo na equação do lado esquerdo refere-se ao processo de difusão do calor na amostra e o termo no lado direito representa a fonte de calor fornecida pelo laser (termo de fonte).

Uma vez resolvida a equação (34) com as condições de contorno apropriadas, a circunstâncias físicas específicas fornecem o perfil de distribuição de temperatura, e assim o índice de refração em qualquer ponto do material pode ser encontrado usando a equação (33).

2.3.3 Automodulação de fase

A velocidade de propagação da onda eletromagnética é igual à razão entre velocidade da luz e o índice de refração do meio ($v=c/n$), assim quando o índice de refração aumenta conseqüentemente o número de oscilações por unidade de comprimento aumenta, no entanto, para um meio do tipo Kerr, a frequência de oscilações por unidade de comprimento passa a depender da intensidade do feixe. Portanto, a fase da onda fica modulada pela intensidade do próprio feixe, este efeito é conhecido como automodulação da fase. A diferença de fase adquirida pelo feixe com intensidade I , que percorre uma distância L do meio é $\phi = 2\pi n(I)L/\lambda_0$, então

$$\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_0} \left(n_0 + n_2 \frac{P}{A} \right) = \frac{2\pi L}{\lambda_0} (n_0 + n_2 I),$$

lembrando que $I = P/A$, onde P é a potência do feixe laser e A é a secção reta do feixe. Esta diferença passa a ser alterada pela relação $\Delta\phi = 2\pi n_2 PL/\lambda_0 A$, o efeito de auto modulação de fase pode ser maximizado para L grande e A pequeno, assim a potência do feixe na qual $\Delta\phi = \pi$ é conseguida quando $P_\pi = \lambda_0 A/2Ln_2$, então, materiais com n_2 grande, podem ser úteis para conseguir uma mudança de fase da ordem de π com potências na escala de alguns mW [84].

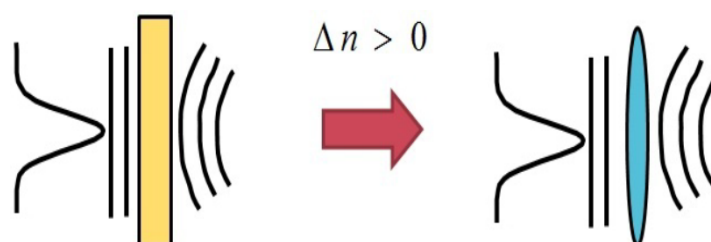
2.3.4 Autofocalização e Autodesfocalização

A principal e mais notável consequência da origem do índice de refração não linear é a chamada autofocalização (Self-focusing) e autodesfocalização (Self-defocusing) [85, 86]. Estes efeitos são consequência da dependência do índice de refração não linear n_2 com a intensidade. Este processo óptico não linear é induzido pela mudança no índice de refração de materiais submetidos a uma intensa radiação eletromagnética, gerando o confinamento e efeito de focalização do feixe em uma pequena região dentro ou fora do material. A autofocalização é um efeito de lente induzida que resulta da distorção da frente de onda do feixe óptico gerada por ele mesmo enquanto se propaga num meio não linear[87].

Consideramos um feixe de perfil transversal gaussiano, propagando-se em um meio onde o índice de refração n é dado por: $n = n_0 + \Delta n$, quando Δn for positivo, a parte central do feixe com maior intensidade, deverá experimentar um maior índice de refração que as bordas

e, portanto, viajará com menor velocidade. Consequentemente, como o feixe viaja em um meio, a frente de onda original do feixe fica progressivamente mais distorcida, como mostra a Figura 14. Esta distorção é similar ao comportamento que teria se o feixe atravessasse uma lente positiva ou convergente. Desde que a propagação do raio óptico é na direção perpendicular à frente de onda, o feixe aparentará ser focalizado por ele mesmo, quer dizer o feixe se autofocalizará.

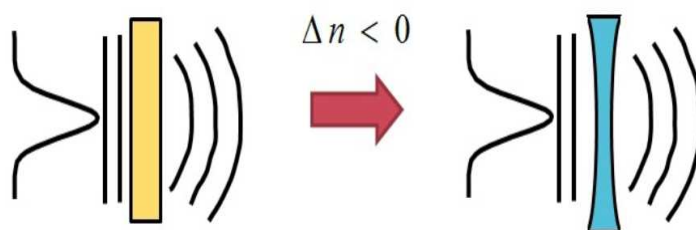
Figura 14 – Ilustração da distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização, em que o meio não linear se comporta como uma lente convergente.



Fonte: REYNA (2012) [88].

Por outro lado, para Δn negativo, a distorção na frente de onda do feixe é oposta a aquela causada pela autofocalização e o feixe diverge, como mostra a Figura 15, neste caso, o meio se comporta como uma lente divergente e o efeito é chamado de autodesfocalização.

Figura 15 – Ilustração da distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autodesfocalização, em que o meio não linear se comporta como uma lente divergente.



Fonte: REYNA (2012) [88].

É importante salientar que quando o mecanismo que origina a refração não linear é o efeito Kerr óptico, a lente induzida é conhecida como lente tipo Kerr, por outro lado quando o efeito é térmico a lente induzida é chamada de lente térmica [76, 86, 88, 89].

2.4 Absorção não linear.

A absorção não linear é um fenômeno definido como uma mudança não linear (aumento ou diminuição) da absorção. Num material pode ser desenvolvido com a incidência de um feixe intenso. Dita mudança está relacionada com a transmitância (T) e para intensidades suficientemente altas podem acontecer modificações das propriedades ópticas e aumentar a probabilidade do meio de absorver mais de um fóton antes de relaxar para o estado fundamental.

A intensidade um feixe incidente maior que a intensidade de saturação do material, gera uma promoção significativa de elétrons mais externos do estado fundamental para o primeiro estado excitado, assim acontecerá um aumento razoável da população. De modo que após os elétrons ficarem mais afastados, estarão sujeitos a uma força menor atuando sobre eles, assim a polarizabilidade do átomo aumenta quando este é excitado para um nível superior. Este aumento gera uma alteração da polarização do material como um todo. Pois como a população do estado excitado irá depender da intensidade de luz incidente, conseqüentemente a absorção também passará a depender da intensidade. Quando ocorre transição do estado fundamental para o estado excitado, pode ser devido diferentes mecanismos de transferência de energia como absorção de um único fóton (absorção linear), por dois ou mais fótons (absorção não linear) ou de absorção de estado excitado (ESA) [76].

O coeficiente de absorção é uma grandeza característica do material relacionado diretamente com a seção de choque de absorção (Eq. 35), que é a área efetiva (cm^2) sobre a qual uma única molécula absorve a luz incidente (área que mede a probabilidade de que ocorra uma colisão (interação) entre o laser e as partículas do material), onde NA é a quantidade de fótons absorvidos por segundo pela amostra, I é a intensidade e x é a ordem do processo de absorção não linear ($x = 1$ e 2 , absorção de um e dois fótons).

$$\sigma^{(x)} = \frac{NA}{I^{(x)}} \frac{(\text{fótons s}^{-1})}{(\text{fóton} \cdot \text{cm}^{-2})^{(x)}} \quad (35)$$

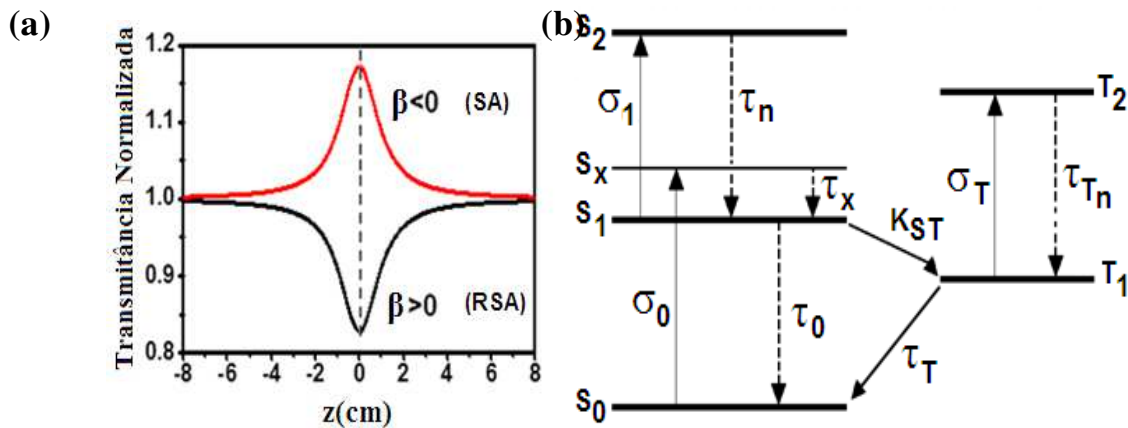
Então para um processo de dois fótons a expressão (35) fica [76, 90]:

$$\sigma^{(2)} = \frac{NA}{I^{(2)}} \frac{(\text{fótons s}^{-1})}{(\text{fóton} \cdot \text{cm}^{-2})^{(2)}} \quad (36)$$

2.4.1 Absorção Saturada (SA) e Saturada Reversa (RSA).

A absorção não linear pode ser gerada por mecanismos físicos de natureza diferente, como absorção saturada (SA), absorção saturada reversa (RSA Reverse Saturate Absorption), absorção multifotônica, etc. [76]. O coeficiente de absorção β para o caso (SA) não depende da intensidade da luz incidente (intensidade de saturação). No fenômeno óptico não linear a diminuição da absorção óptica de um material $\beta < 0$, será devido ao aumento da intensidade do laser incidente, acontecendo um aumento da transmitância. Quando o material torna-se transparente ao laser incidente, se diz que está saturado, então se diz que dito material é um absorvedor saturável e a curva característica Z para (SA) será como mostra a curva vermelha da Figura 16 (a). Por outro lado, a curva pretana mesma Figura 16 (a), é para RSA, caracterizada pelo aumento da absorção de um material $\beta > 0$, devido ao aumento da intensidade do laser incidente, então a transmitância diminui, de forma que, quanto mais luz seja absorvida, mais suscetível o material se torna ao processo RSA [90, 91].

Figura 16– Diagrama de Jablonski.



Fonte: (a) Autor, (b) BARBOSA NETO (2006) [92] e SRINIVAS (2003)[91], adaptada pelo autor.

Para um material que apresenta ambos os efeitos SA e RSA, o comportamento SA é caracterizado pela diminuição da absorção com o aumento da intensidade do laser incidente, até um limite onde passa de SA para RSA, assim a RSA acontece para intensidades maiores e é atribuída a efeitos cumulativos como ESA (absorção de estado excitado) ou TPA (absorção de dois fótons).

Estes processos podem ser explicados num diagrama de Jablonski [92], mostrado na Figura 16 (b), para o caso da SA, um feixe incide na amostra, os elétrons do estado S_0 absorvem a radiação, uma fração da população de elétrons é excitada do estado fundamental para um sub-estado vibracional S_x de energia superior localizado no primeiro estado eletrônico singlete excitado, com uma secção de choque de absorção transversal σ_0 . A partir deste estado, os elétrons decaem rapidamente com uma taxa de picossegundos, para o estado singlete S_1 e seguidamente relaxam para o estado fundamental emitindo fluorescência, quer dizer, devido a processos não radiativos (vibrações moleculares), o tempo de vida das moléculas em S_x é bastante curto, o que tem por consequência um rápido decaimento não radiativo, o efeito de saturação da absorção ocorre quando um material apresenta uma seção de choque de estado excitado menor que a do estado fundamental, ou seja, a absorção do material passa a ser menor quando parte das moléculas estão em estados excitados. Devido a esse efeito, o perfil temporal do pulso laser é alterado dinamicamente com o coeficiente de absorção [90,92].

O efeito de saturação da absorção é dependente da relação entre a duração do pulso do laser e o tempo de relaxação dos estados excitados. Assim quando o tempo de relaxação do estado excitado é muito menor que a largura temporal do pulso, a transferência de população entre os estados pode ser considerada estacionária, e a absorção do material pode ser escrita pela relação $\alpha = \alpha_0 / (1 + I_0 / I_{sat})$, que descreve como o coeficiente de absorção total varia com a intensidade incidente na amostra, de modo que quando a intensidade é muito pequena, o coeficiente de absorção α é praticamente o coeficiente linear do material. Com o aumento da intensidade ($I_0 = I_{sat}$) se consegue a relação $\alpha = \alpha_0 / 2$ [93].

A absorção encontra-se no regime de saturação, quando o tempo de relaxação é suficiente para que as moléculas que se encontram no estado excitado possam decair para o estado fundamental, assim o estado fundamental não se torna depopulado. Quando a intensidade de luz incidente é suficientemente alta, os elétrons do estado fundamental de um absorvedor saturável são excitados a um estado de energia superior a uma velocidade muito rápida de modo que não há tempo suficiente para que voltem de novo para o estado fundamental (taxa de geração de estados excitados é igual à taxa de saturação). Então o estado fundamental torna-se saturado, e o absorvedor saturável não pode absorver uma maior fração de luz incidente, como o faria em condições de baixa intensidade [90].

Para o caso da RSA, a alta intensidade leva a uma grande população de portadores de carga na banda de condução que muda temporalmente (energia do fóton incidente em ressonância com E_{22}^S), o efeito RSA ocorre quando no estado singleto excitado é criado uma seção de choque de estado excitado eficaz maior que a do estado fundamental $\sigma_1(\omega_0) \gg \sigma_0(\omega_0)$, de modo que há um aumento na absorção efetiva do material quando populamos o estado excitado. Os elétrons são excitados do estado fundamental S_0 pela radiação laser para um sub-estado vibracional S_x do primeiro estado singleto excitado eletrônico S_1 com uma seção transversal de absorção σ_0 e ainda os elétrons excitados podem ir para estados singletos de maior nível S_2 com seção transversal de absorção σ_1 , neste estado os elétrons decaem rapidamente para o estado singleto S_1 , daí relaxam caindo ao estado fundamental emitindo fluorescência [90, 92, 94, 95].

O processo RSA pode ser gerado principalmente pelos efeitos de absorção por dois fótons (ADF) e absorção de estado excitado (AEE). A absorção de dois fótons (ADF) ou (2PA ou TPA) do inglês two photon absorption, descrito teoricamente por Maria Goppert-Mayer (1931), a absorção de um fóton incidente promove a transição de um elétron do estado fundamental (estado real) para um estado virtual gerado devido à distorção e consequente polarização da nuvem eletrônica da molécula, com uma seção de choque respectiva.

A absorção simultânea de um segundo fóton, leva o elétron do estado virtual para um estado excitado (estado real), este efeito depende das características intrínsecas do material e o meio em que possa estar imerso. O surgimento de um estado virtual de tempo de vida na ordem de femto a picosegundos implica que os fótons, durante todo o processo, sejam fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista a probabilidade de que dois fótons estejam presentes durante o curto tempo de vida no estado virtual. A soma de energias dos fótons incidentes é igual à energia de transição respectiva, assim ADF pode ser gerado devido a uma fonte laser de frequência ω , com transição para o estado excitado ressonante 2ω ou dois fótons podem ser gerados de fontes laser diferentes de frequências ω_1 e ω_2 com transição para o estado excitado igual a $(\omega_1 + \omega_2)$ [76, 96], consequentemente o processo de dois fótons é dependente da intensidade do laser incidente, representado matematicamente mediante a relação $-dI/dz = \alpha_0 I / (1 + I/I_s) + \beta' I^2$ onde α_0 representa o coeficiente de absorção linear, I é a

intensidade do laser incidente ao longo da direção de propagação z e β' é o coeficiente de absorção não linear do processo ADF [97].

A absorção de dois fótons (ADF) pode ser puro ou devido a uma mistura de outros efeitos, portanto é importante o uso de pulsos ultracurtos para as medidas de efeitos instantâneos de dois fótons [97, 98]. O efeito ADF está relacionado com a alteração do estado de energia da molécula, quando o material absorve simultaneamente dois quantum de energia eletromagnética que combinados dão a diferença em energia entre os estados envolvidos na transição, seu estado de energia é alterado. Com isso, a absorção da molécula passa a ser descrita por novos termos que só aparecem quando a densidade de fótons por unidade de tempo é extremadamente alta. Ou seja, além do coeficiente de absorção linear α_0 , surgem, o coeficiente de absorção não linear positivo β' . De modo que para um sistema onde ambos os efeitos SA e RSA coexistem, pode ser descrita a absorção total em combinação com a equação da propagação $\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I$, então $\alpha(I)$ fica:

$$\alpha(I) = \alpha_0 \frac{1}{1+I/I_s} + \beta'I \quad (37)$$

Onde I_s é intensidade de saturação e β' é o coeficiente de absorção que pode descrever dois fótons, nesta Eq. (37) o primeiro termo do lado direito representa a contribuição por SA e o segundo termo representa a contribuição por RSA devido à absorção por dois fótons [87, 99]. Outro processo que acontece durante o bombeio do laser para tempos de duração ultracurtos, é a Absorção de estado excitado (AEE) conhecido como (ESA do inglês Excited State Absorption), onde o fóton no estado fundamental (E_0) é elevado para um estado intermediário real (E_1), em consequência desse estado excitado, outro fóton é absorvido, transportando-o para um estado de maior energia (E_2) [100].

3 TÉCNICA DE VARREDURA-Z

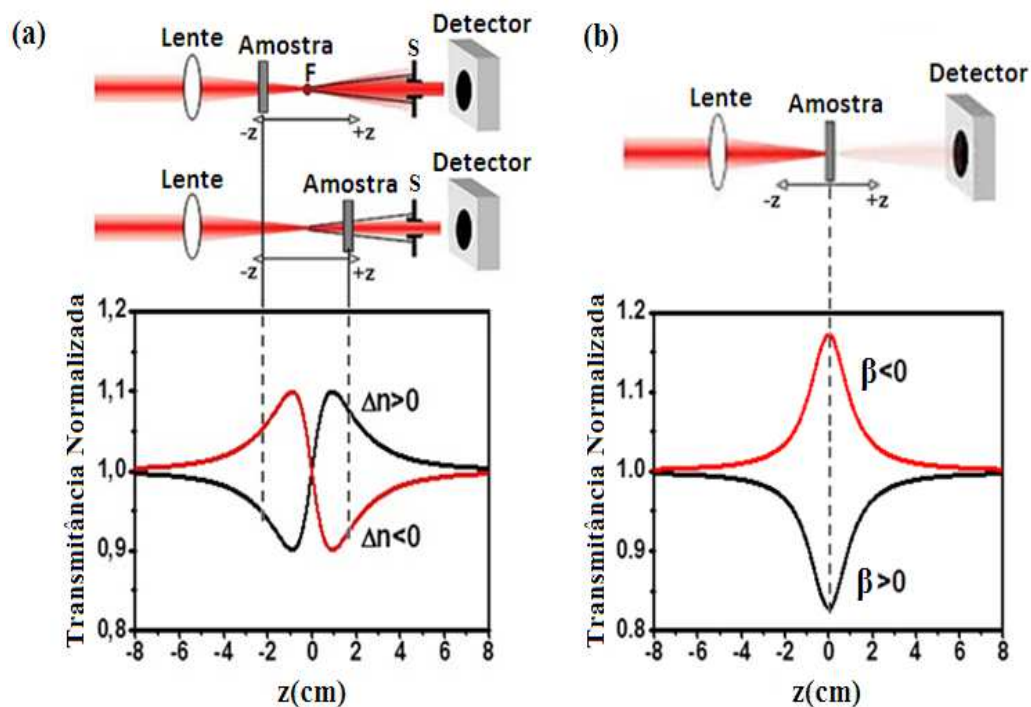
A óptica não linear tem experimentado um grande desenvolvimento nos últimos anos, devido ao interesse e procura de novos materiais com propriedades não lineares de ordem superior e tempo de resposta curtos [2, 6]. Portanto é muito importante técnicas de estudo que gerem modificações nas propriedades ópticas de um material devido à ação de uma luz laser intensa [76]. Algumas técnicas que possibilitam a medida do índice de refração não linear n_2 , como a interferometria não linear, medida de distorção do feixe e rotação elíptica, são técnicas sensíveis, mas precisam de equipamentos especiais e análises complexas [101-103].

Por outro lado, a técnica Z-scan proposta por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989, é uma técnica de simplicidade experimental e de análise, inicialmente utilizada para estudar efeitos térmicos e de reorientação molecular em dissulfeto de carbono (CS_2) e não linearidades ópticas em fluoreto de magnésio (MgF_2) e de bário (BaF_2) [87, 104]. Atualmente esta técnica evoluiu e é muito utilizada na pesquisa de efeitos não lineares como índice de refração n_2 e coeficiente de absorção β em diversos materiais ópticos como vidros, cristais líquidos nemáticos, nanotubos de carbono, etc. [14, 15, 87, 104-106], está baseada em princípios de distorção espacial do feixe laser, explorando assim os efeitos de autoação devido à dependência do n_2 com um feixe luminoso intenso propagando-se em um meio não linear ao longo do plano focal z , estes efeitos são autofocalização ($\Delta n > 0$) onde o meio se comporta como uma lente convergente e autodesfocalização ($\Delta n < 0$) quando o meio se comporta como uma lente divergente [86, 104, 107, 108].

Assim nesta técnica Z-scan, o que se mede é a potência transmitida através de uma íris ou fenda de abertura S quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação z . A movimentação da amostra ao redor da posição focal permite que esta fique sujeita a diferentes intensidades, pois nas proximidades do foco o feixe é mais intenso e a irradiância sobre a amostra aumenta produzindo-se manifestações relevantes do efeito não linear. Assim, a amostra passa a se comportar como uma lente induzida. Podendo ocorrer que o foco recue ou afaste da posição original.

Se for recuado isto indica que a amostra tem $n_2 > 0$ (lente do tipo convergente) e se for afastado terá $n_2 < 0$ (lente do tipo divergente). Para a eliminação de efeitos lineares a potência transmitida para a amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Isso é denominado transmitância normalizada definida como $T(z) = P(z) / P(z_\infty)$, onde $P(z)$ é a intensidade de luz transmitida pela amostra numa dada posição z , e $P(z_\infty)$ é intensidade de luz transmitida quando a amostra está em uma posição muito distante do foco, onde os efeitos não lineares podem ser desprezados [87, 109]. Assim, o resultado, é uma curva de transmitância normalizada em função da posição z da amostra, como mostram as curvas no diagrama da Figura 17 (a) para configuração fenda fechada (FF) e Figura 17 (b) para configuração fenda aberta (FA).

Figura 17 – Diagrama esquemático da técnica Z-scan (FF) e (FA) para medidas de não linearidades refrativas (a) e absorptivas (b) respectivamente. Perfis de transmitância normalizada mostram a mudança do índice de refração positivo ($\Delta n > 0$) curva preta e negativo ($\Delta n < 0$) em (a) e em (b) curva vermelha (preta) para coeficiente de absorção não linear negativo (positivo).



Fonte: JOEL H. GEORGIA - Tech (2011), adaptada pelo autor.

A Figura 17 (a) mostra curvas ou traços característicos de uma varredura-Z (FF) para os casos de não linearidade positiva ($n_2 > 0$) quando é formado um vale seguido de um pico (curva preta), quando é negativa ($n_2 < 0$) é formado um pico seguido de um vale (curva vermelha). Para entender como são geradas ditas curvas na configuração (FF), consideramos como exemplo, o caso onde o meio tem índice de refração não linear positivo (curva preta). Neste caso o meio se comporta como uma lente convergente acontecendo o efeito de autofocalização, nesta configuração Z-scan (FF), a varredura-Z começa com a amostra movimentando-se ao longo da direção de propagação do feixe, a partir de uma posição longe e à esquerda do plano focal ($z \ll 0$), isto é, próximo da lente, nesta posição a intensidade do feixe é baixa e o efeito não linear é desprezível, portanto, nenhum sinal é gerado no material, permanecendo a transmitância relativamente constante igual à unidade $T(z) = 1$.

Quando a amostra começa a se movimentar em direção ao foco da lente ($z < 0$), a absorção não linear induzida e o índice de refração não linear exercem uma influência forte sobre o feixe, induzindo uma mudança na fase do campo elétrico que origina uma distorção da frente de onda do feixe aumentando a intensidade detectada, gerando um aumento no efeito de autofocalização, então o efeito de lente induzida começa a se manifestar, conseqüentemente, a refração não linear positiva moverá o ponto focal efetivo para mais perto da amostra, se produzindo uma grande divergência do feixe no campo distante e como consequência menos luz é captada no detector após a abertura S, começando a se formar o vale no sinal Z. Depois quando a amostra é posicionada na região da cintura mínima do feixe onde há maior intensidade (ponto F, $z = 0$) esta se comportará como uma lente fina, acontecendo mínimas mudanças da transmitância no padrão do perfil transversal do feixe, quer dizer, o mesmo valor que teria quando a amostra está numa posição muito distante do foco, pois neste ponto a convergência ou divergência do feixe é muito difícil de ser detectada, portanto, a transmitância normalizada é igual à unidade. Após a amostra passar pelo foco da lente ($z > 0$), o sinal é invertido, pois o efeito de lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância através da abertura aumente começando a se formar o pico no sinal Z. Finalmente movimentando a amostra muito distante do foco em direção ao detector, a intensidade é novamente reduzida, tornando os efeitos não lineares desprezíveis e a transmitância retoma o mesmo valor inicial.

Para uma amostra com índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$), curva vermelha pico-vale da Figura 17(a), o sinal máximo e mínimo de transmitância detectado é inverso do descrito anteriormente, nesse caso o meio se comporta como uma lente divergente, este efeito é chamado de autodesfocalização. Esta é uma característica importante da técnica Z-scan, pois ela fornece diretamente o sinal e o valor absoluto da não linearidade do material.

Por outro lado mudando um pouco a configuração Refrativa para a configuração absorptiva, Z-scan (FA), como mostra a Figura 17(b), com íris ou fenda totalmente aberta ou sem ela, quer dizer, a técnica não é mais sensível a efeitos refrativos, portanto, a transmitância será sensível apenas à absorção não linear, o detector não medirá mais os efeitos de distorção da fase introduzidos pela amostra, sendo medida toda a potência do sinal transmitido, esta configuração permite que seja medido o coeficiente de absorção não linear (β). Se a amostra apresentar uma redução na absorção para um aumento da intensidade incidente, de modo que quando a amostra estiver na cintura do feixe onde a intensidade do feixe é máxima, podemos esperar um aumento do sinal medido pelo detector, então a amostra apresentará coeficiente de absorção não linear negativo ($\beta < 0$) e a curva de transmitância será do tipo lorentziana como mostra a curva vermelha. No entanto, para o caso onde a absorção aumenta para feixes mais intensos, com a amostra posicionada na cintura do feixe, espera-se uma redução no sinal medido, então o coeficiente de absorção não linear será positivo ($\beta > 0$) e a curva de transmitância será do tipo lorentziana invertida (curva preta), para ambos os casos quando a amostra estiver nas regiões distantes do foco nenhum efeito ocorrerá sendo a transmitância igual à unidade [87, 104].

3.1 Aspectos teóricos da técnica Z-scan

A técnica de varredura-Z pode ser usada para determinar não linearidades de várias ordens, neste trabalho de doutorado será feito o desenvolvimento para as não linearidades cúbicas. Então a partir do desenvolvimento teórico, os efeitos de refração n_2 e absorção β não lineares são apresentados bem como as equações de ajuste Z-scan para esses parâmetros.

Alguns dos efeitos devido a campos elétricos associados a feixes intensos (lasers) é a mudança momentânea do índice de refração do material dada por $n = n_0 + \Delta n$. O surgimento de

n_2 é devido a uma série de fenômenos físicos diferentes, assim contribuições importantes para Δn podem ser de origem eletrônico, nuclear, eletrostrição e térmico.

Os termos principais são o eletrônico proveniente das deformações dos orbitais eletrônicos, com resposta praticamente instantânea quando comparado ao pulso de luz laser incidente, sendo da ordem de femtossegundos, e o termo Térmico, que produz uma mudança do índice de refração devido a um aquecimento no local em que a amostra absorve luz, com tempo de resposta mais longo (milissegundos) e dependente das propriedades térmicas do material. Assim na presença de um laser intenso pode ser produzida uma variação induzida no índice de refração de um material, então podemos descrever um $n(\vec{r}, t)$ que inclui os efeitos eletrônicos e térmicos pela equação (38):

$$n(\vec{r}, \vec{t}) = n_0 + n_2 I + \frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, \vec{t}) \quad (38)$$

Onde I é a intensidade laser, n_0 e n_2 são o índice de refração linear e não linear do material, respectivamente, $\frac{dn}{dT} \Delta T(\vec{r}, t)$ representa a variação do índice de refração devido à contribuição térmica [76, 109]. Desconsiderando os efeitos térmicos e com a mudança do índice de refração proporcional à intensidade ($\Delta n = n_2 I$), é relacionado o índice de refração global como a intensidade [87] segundo a Eq (32) já definida anteriormente: $n(I) = n_0 + n_2 I$

De modo similar para o comportamento da absorção mostrado na equação (39),

$$a(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (39)$$

Os termos α_0 e β são coeficientes de absorção linear e não linear do material [44, 76].

Lasers com altas taxas de repetição (80 MHz) como titânio safira (Ti: Safira), emitem pulsos com duração temporal da ordem de 120 femtossegundos (FWHM), e quando interage com um meio, a resposta não linear é devido às contribuições eletrônicas (elétrons de condução) e contribuições térmicas (temperatura) [15, 50, 87].

Para o tratamento teórico da técnica Z-scan podem ser utilizadas duas aproximações: Decomposição Gaussiana (DG) [87] e a Integral de Difração de Fresnel-Kirchhoff (ID) [110], em

ambos os casos o campo elétrico após a amostra E' , é escrito como o campo antes da amostra acrescido da mudança de fase induzida por ele mesmo:

$$E(r, t, z) = E' = E_0 e^{-i\Delta\phi} \quad (40)$$

Onde $\Delta\phi = \Delta\phi_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}}$ e $\Delta\phi = (2\pi/\lambda)L_{eff}I_0n'_2$ é a máxima variação de fase induzida e $I_0 = I_0(t) = \frac{2P}{\lambda z_c} = 2P/\pi\omega_0^2$ é a máxima intensidade do laser na posição $z = 0$ (no foco).

$\Delta\phi_0 = \sqrt{2}kn_2I_0L_{eff}$ é a distorção da fase ($\Delta\phi_0 \ll 1$), k é o módulo do vetor de onda do feixe e o comprimento efetivo da amostra é $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$, α_0 é o coeficiente de absorção linear da amostra, L é o comprimento da amostra e P é a potência.

O tratamento DG é o mais apropriado devido a que utilizamos um feixe de laser gaussiano e as distorções de fase detectadas pela técnica Z são pequenas e é dado um tratamento diferente à variação de fase $\Delta\phi$. Assim o tratamento do campo elétrico é mais simplificado, permitindo também que este método seja facilmente estendido para não linearidades de ordens maiores [87].

Então obtemos valores dos parâmetros não lineares considerando um feixe de luz com perfil espacial gaussiano, operando no modo fundamental TEM_{00} com cintura mínima ω_0 e propagando-se na direção $+z$. Onde o campo elétrico a uma distância z é dado por:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \cdot e^{-i\phi(z, t)} \quad (41)$$

Na equação (41) está relacionado o raio do feixe $\omega(z)$ com a posição mediante $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$, e a relação $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right)$ é o raio de curvatura da frente de onda na posição z , o comprimento de difração do feixe ou comprimento de Rayleigh é $z_0 = k\omega_0^2/2$ com $k = 2\pi/\lambda$ representando o número de onda ou módulo do vetor de onda, o comprimento de onda do laser no espaço livre é λ e $E_0(t)$ contém a variação temporal do laser pulsado, quer dizer, contém o envelope temporal do pulso laser e denota a radiação do campo elétrico na cintura do feixe.

As variações de fase radial uniforme que são independentes de r estão contidas no termo $e^{-i\phi(z,t)}$. Neste caso só a variação de fase radial $\Delta\phi(r)$ é de interesse e devido a que é preciso reduzir as equações do modo mais simples, considerando que a amplitude e fase da onda eletromagnética variam muito pouco num período óptico, então é aplicada a redução à forma SVEA (do inglês, Slowly Varying Envelope Approximation), esta é uma aproximação do envelope de “variação lenta” onde consequentemente todas as mudanças de fase que são uniformes em r não serão consideradas. Isto é considerando que o feixe passa por uma amostra muito fina, de forma que as mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear sejam desprezadas [111]. No caso da difração linear é definido que o comprimento da amostra é $L \ll z_0$ e o feixe sofre uma mudança na sua fase.

Para o caso de refração não linear com uma pequena variação de fase, o comprimento da amostra é dado por $L \ll z_0 / \Delta\phi(0)$, isto é devido à interação do feixe com o meio, de modo que o feixe se propaga dentro do meio modificando sua própria propagação, sofrendo uma mudança na sua fase [87].

Assim as equações que descrevem as modificações da fase e amplitude do campo elétrico como função de z' governadas na SVEA, são:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (42)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (43)$$

Onde z' é a profundidade ou distancia de propagação na amostra, $\alpha(I)$ é o termo de absorção total (linear e não linear) visto na equação (39). $\Delta n(I)$ é a variação do índice de refração [87]. Para o caso de uma não linearidade cúbica e absorção não linear desprezível são resolvidas as equações (42) e (43), para obter a mudança ou deslocamento de fase $\Delta\phi(z,r,t)$ na superfície de saída da amostra que segue a variação radial da radiação incidente a uma dada posição z da amostra, resultando:

$$\Delta\phi(z,r,t) = \frac{\Delta\phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (44)$$

Com a variação de fase sob o eixo no foco, $\Delta\phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}$, o termo $\Delta n_0(t) = n_2 I_0$, é a variação do índice de refração linear quando é somente considerado o termo de terceira ordem. Assim, finalmente o campo elétrico na saída da amostra E_S , contém uma distorção de fase não linear:

$$E_S(z, r, t) = E(z, r, t) \cdot e^{-\alpha L/2} \cdot e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (45)$$

Então pela teoria de propagação dos feixes gaussianos [112], a transmitância referente à parte refrativa do sinal, para a íris com abertura ou fenda infinitamente pequena centrada em torno de $r = 0$, localizado em campo distante, pode ser expressa como:

$$T(z, \Delta\phi) = \frac{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r=0, \Delta\phi_0=0)|^2} \quad (46)$$

Na equação (46) o termo E_a é o campo elétrico resultante na abertura, encontrado mediante o método de decomposição gaussiana (DG), que consiste em decompor o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra numa soma de feixes gaussianos usando a expansão em série de Taylor da fase não linear, que vão se propagar até o plano de detecção em campo distante para logo serem construídos. Na condição de campo distante com $d \gg z_0$ e a coordenada de posição normalizada $x = z / z_0$.

Podemos reduzir a equação (46) a uma transmitância normalizada, representada em função da coordenada da posição normalizada x e a variação de fase não linear. Assim a transmitância normalizada fica [15, 87]:

$$T(x) \cong 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{[x^2 + 9][x^2 + 1]} \quad (47)$$

Então segundo Sheik-Bahae e colaboradores [87] o cálculo de n_2 é feito do ajuste das curvas experimentais características Z mediante a equação (47) com a equação (48) que relaciona

a variação de fase não linear $\Delta\phi_0$ e a diferença de valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada ΔT_{pv} dada por:

$$\Delta T_{pv} = 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0| \quad (48)$$

Portanto, o valor para n_2 é representado por:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2} \Delta T_{pv}}{0,406 (1 - S)^{0,25} k L_{eff} I_0} \quad (49)$$

Sendo que I_0 é a intensidade do feixe em $z = 0$, $\sqrt{2}$ é o fator obtido da média temporal da variação do índice de refração não linear, admitindo um laser pulsado de perfil temporal gaussiano, $S = 1 - \exp(-2r_a^2/\omega_a^2)$ é a transmitância linear do feixe óptico que chega à abertura em frente ao detector (transmitância da abertura), com a cintura do feixe no plano da abertura no regime linear ω_a (diâmetro do feixe gaussiano ao atingir abertura da íris) e r_a o raio da abertura. Neste caso, $S < 1$. Mediante a curva de transmitância normalizada numa medida Z-scan, é possível obter a distância pico-vale ΔZ_{pv} , e deste parâmetro obter diretamente o comprimento de Rayleigh de um feixe gaussiano incidente para uma determinada não linearidade, assim para a não linearidade de terceira ordem de origem eletrônica é cumprida a relação: $\Delta Z_{pv} = 1,7z_0$.

Na varredura Z com fenda aberta ou sem fenda (FA), o detector recebe toda a luz transmitida pela amostra, se considerando $S = 1$. Assim, a transmitância medida fornece informações sobre a absorção não linear β do material, se produzindo curvas simétricas em relação ao plano focal. A integração da equação (43) em relação a z' leva à expressão:

$$I_L = \frac{(1-R)^2 I(z,r,t) e^{-\alpha_0 L}}{1 + (1-R)\beta I(z,r,t) L_{eff}} \quad (50)$$

Onde I_L é a intensidade do feixe depois de ter percorrido a amostra de espessura L , seguidamente integrando I_L sobre r tem-se a potência transmitida:

$$P(z,t) = P_i(z,t) e^{-\alpha_0 L} \ln[1 + q_0(z,t)] \quad (51)$$

Onde $q_0(z, t) = \beta I_0(t) L_{eff} / (1 + z^2/z_0^2)$ é o parâmetro de ajuste, z é a posição da amostra no plano focal da lente e o termo $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$ é o comprimento de Rayleigh com w_0 e λ indicando a mínima cintura e comprimento de onda do feixe, $I_0(t)$ é a intensidade do laser no plano focal ($z=0$). Assim considerando um pulso gaussiano e integrando a potência transmitida no tempo, é obtida a transmitância normalizada para $S = I$:

$$T(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln[1 + q_0(z, t) e^{-\tau^2}] d\tau \quad (52)$$

Para $q_0 \ll 1$, a equação (52) pode ser expressa como um somatório do tipo:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (53)$$

Dita relação simplificada (53) pode ser usada para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons β , isto é depois de obtidas as curvas experimentais de transmitância normalizada para um meio material a absorção não linear devido á susceptibilidade não linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$ é obtida considerando a equação (53) com os termos $m=0$ e $m=1$. Assim, fica uma variação da transmitância, ΔT para ($z=0$), deste ajuste teórico em combinação com a equação que relaciona a absorção total é obtido o coeficiente de absorção não linear β [87]. Se o sinal absoritivo está presente tanto no sinal para (FF) quanto no (FA), quer dizer que o meio apresenta ambas não linearidades de terceira ordem (Refração e Absorção) e o índice de refração devido unicamente à resposta não linear é obtido dividindo o sinal da (FF) com a curva normalizada realizada sem abertura (FA), o resultado é uma nova varredura-Z onde a variação da transmitância ΔT tem características puramente refrativas [87, 113].

3.2 Técnica Z-scan com laser de alta taxa de repetição

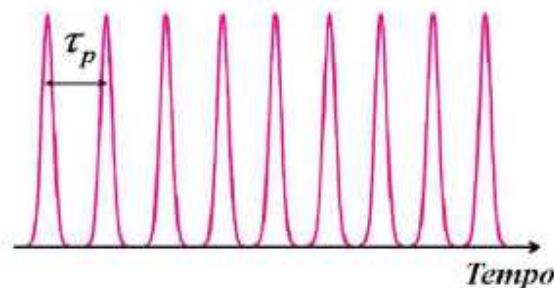
A técnica Z-scan é uma ferramenta muito utilizada para determinar a resposta não linear refrativa de um meio material, por outro lado, na técnica Z-scan convencional a curva de transmitância é obtida em função da posição da amostra sendo daí determinada sua evolução temporal, além de não proporcionar informação acerca da origem do efeito seja térmico ou

eletrônico, assim podemos obter uma medida de índice de refração devido a ambos os efeitos. Particularmente, neste trabalho, estamos interessados em medidas do índice de refração não linear devidas somente a efeitos eletrônicos.

Efeitos térmicos cumulativos não são visíveis quando são utilizados laser de baixa taxa de repetição com algumas dezenas ou centenas de Hertz de frequência, devido ao longo tempo de separação entre dois pulsos subsequentes. A energia vibracional que os elétrons adquirem ao serem excitados pelos fótons do laser é absorvida pelos fônons da rede cristalina do material. Por outro lado, quando a taxa de repetição do laser for alta, quer dizer, quando o intervalo temporal entre os pulsos for da ordem de micro, nano ou femtossegundos, os efeitos térmicos serão visíveis. Assim com altas taxas de repetição os efeitos térmicos cumulativos induzem um gradiente de temperatura mudando o índice de refração do material, interferindo fortemente nos resultados da medida Z-scan.

Assim, quando uma amostra é irradiada por algum tempo utilizando laser pulsado com taxa de repetição elevada, maior que dezenas de kHz (80 MHz) com trem de pulsos de separação menor que o tempo requerido para efeitos de transferência de calor por condução térmica $\tau_p < t_c$, os efeitos termo-ópticos cumulativos dominarão afetando fortemente a resposta não linear do meio (Figura 18), conseqüentemente uma lente térmica será formada devido ao calor acumulado. Durante a varredura Z-scan o sinal detectado possui contribuições térmicas e eletrônicas, conseqüentemente o valor de n_2 também será originado pela contribuição de ambos os efeitos.

Figura 18 – Trem de pulsos do laser de alta taxa de repetição para $\tau_p < t_c$ os efeitos térmicos não são desprezíveis. A mudança térmica do índice de refração induzida pelo pulso precedente, afeta a medição do pulso seguinte.



Fonte: GARCÍA (2012) [114].

Na técnica Z-scan com laser de alta taxa de repetição é utilizada uma montagem típica Z-scan com laser de alta taxa de repetição modulado por um *chopper*, com a finalidade de discriminar entre as não linearidades ópticas de origem térmica e as de origem puramente instantâneas através do controle dos efeitos térmicos.

O modelo teórico proposto pelo Falconieri [107], mostra que com esta técnica é possível determinar a evolução temporal da transmitância para cada posição z da amostra em relação as posições pré-focal e pós-focal [107, 109]. A formação da lente térmica é devido ao aquecimento durante um tempo considerável chamado de tempo de subida da lente térmica ou tempo característico de formação de lente térmica (aquecimento cumulativo do meio). Esse tempo é determinado pelo tempo de trânsito em que uma onda acústica atravessa a cintura do feixe $t_a = \omega_0^2/v_s$, onde v_s é a velocidade do som no meio e ω_0 é a cintura do feixe, assim acontecerão efeitos de lente térmica, quando o intervalo de tempo entre pulsos do laser for menor ou igual que a constante de tempo térmica característica $t_c = \omega_0^2 \rho c_p / 4k$, sendo ρ a densidade, c_p o calor específico ou capacidade calorífica a pressão constante e k a condutividade térmica. Com isso podemos definir o coeficiente de difusão térmica do material conhecido como difusividade térmica $D = \rho c_p / k$ [15, 107, 109, 114].

Por exemplo, em líquidos e vidros, D é da ordem de $10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, e o tempo requerido para dissipação do calor é da ordem de $40 \text{ }\mu\text{s}$, então os efeitos de lente térmica serão dominantes quando a taxa de repetição do laser for maior que dezenas de kHz e a amostra não retorna à temperatura de equilíbrio no tempo entre pulsos [109].

Basicamente o desenvolvimento teórico feito por Falconieri para técnica Z-scan trouxe inovações, como a introdução de um *chopper* no arranjo e o uso de um osciloscópio para a detecção do sinal transmitido. Sendo considerados os seguintes critérios [15, 107, 109]:

1. Mediante a equação de transporte de calor deve se obter uma expressão para a distribuição radial da temperatura no material ΔT , para um meio isotrópico.
2. Determinar uma expressão para Δn , considerando a distribuição radial da temperatura, quer dizer, considerando que a amostra atua como uma lente, com isso determina-se uma expressão da variação de Fresnel-Kirchhoff para a distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida.

Assim Falconieri [109], considerando a distribuição de temperatura radial (formação de uma lente) e determinando a expressão da variação Fresnel Kirchhoff (distribuição da intensidade no

campo distante), obteve uma expressão generalizada para a transmitância normalizada termo-óptica para diferentes processos de absorção no centro do feixe no campo distante, em função do tempo e posição da amostra em relação ao foco dada pela equação (54).

$$T(\zeta, t) = \frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{[1 + \zeta^2]^{q-1}} \tan^{-1} \left[\frac{2q\zeta}{[(2q+1)^2 + \zeta^2] \frac{t_c(\zeta)}{2qt} + 2q + 1 + \zeta^2} \right] \quad (54)$$

A equação (54) leva em consideração a formação da lente térmica com algum processo de absorção com q fótons. Onde $I(\zeta, t)$ é a intensidade do sinal medida no instante t com a amostra colocada na distância normalizada ou coordenada de posição normalizada $\zeta = z/z_0$ em relação ao plano focal, $t_c(\zeta)$ é o tempo de lente térmica característica, $I(\zeta, 0)$ é a intensidade medida quando t ou $\vartheta(q)$ for zero (quando não há formação de lente térmica); z_0 é o parâmetro de Rayleigh do feixe de laser, $\tau = t/t_c$ é o tempo de observação normalizado, o parâmetro ϑ representa a intensidade da lente térmica, quer dizer, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre o centro e a borda do feixe é dada por: $\vartheta = \frac{P\alpha_0 L_{eff}}{\lambda k} \frac{dn}{dT}$, com $\frac{dn}{dT}$ representando a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, α_0 é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de excitação; P é a potência média do laser [109, 115]. Generalizado para processo multifotônico de ordem arbitrária q , também chamado de ordem de processos de absorção, onde $q = 1, 2$ e 3 para absorção linear, dois e três fótons, respectivamente, então:

$$\vartheta(q) = kL \frac{q h \nu H(q) N \sigma f}{2\pi k} \frac{dn}{dT} \left(\frac{2}{\pi \omega_0^2} \right)^{q-1} \quad (55)$$

Onde $H(q)$ é a integral da potência óptica no tempo de duração do pulso, σ é seção transversal de absorção multifotônica, f a taxa de repetição do laser, $h\nu$ a energia do fóton incidente, n é índice de refração e T a temperatura. Admitindo que para um caso específico, onde um sinal Z-scan, em função da posição da amostra é descrita pela equação (54).

Considerando a absorção linear (processo termo-óptico devido à absorção de um fóton ($q=1$)) como único processo que leva à geração da lente térmica, a equação (54) pode ser reescrita:

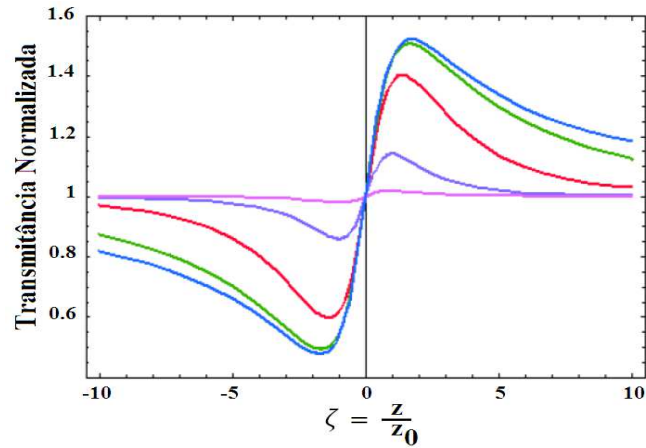
$$T(\zeta, t) = \frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \vartheta \tan^{-1} \left[\frac{2q\zeta}{(9+\zeta^2)(1+\zeta^2)^{\frac{1}{2\tau}} + (3+\zeta^2)} \right] \quad (56)$$

Para uma refração não linear negativa, o valor de n_2 é negativo ($n_2 < 0$) e o perfil da curva de transmitância exibe um máximo para uma posição da amostra $\zeta = -1,7$ e um mínimo quando a amostra é colocada no $\zeta = 1,7$, Por outro lado $\zeta = 1,7$ ($\zeta = -1,7$) e o máximo (mínimo) para o meio que apresenta uma refração não linear positiva, ($n_2 > 0$) [15, 107, 109].

Quando incidimos em uma amostra um feixe laser modulado por um *chopper*, não devem ser considerados os valores de transmitância medidos durante o período de tempo entre $t = 0$ e o tempo de subida do *chopper* “rise time”, pois dentro deste período de tempo o feixe laser é parcialmente bloqueado pelo *chopper*, de modo que a amostra recebe uma potência que muda no tempo e a Eq. (56) não é mais válida para descrever seu comportamento. No entanto, a evolução temporal do sinal Z-scan pode ser analisada a partir do tempo de subida em diante, quer dizer no tempo no qual o feixe laser incide totalmente na amostra, Falconieri [109] demonstrou teoricamente que a técnica de varredura Z com laser pulsado de alta taxa de repetição é um método capaz de detectar a resposta não linear de um meio material fino e separar as contribuições de não linearidade instantânea (efeito Kerr óptico) daquela não linearidade devido ao efeito de resposta lenta (Efeito térmico), isto foi confirmado experimentalmente por ele mesmo em colaboração com G. Salvetti [107] considerando que o sinal de varredura-Z para um tempo muito pequeno de algumas dezenas de microssegundos imediatamente após a abertura do *chopper* corresponde aquele de uma contribuição instantânea no índice de refração não linear (representativas de não linearidades eletrônicas instantâneas), mas com o passar do tempo, quer dizer, para tempo maior a contribuição térmica passa a ser dominante.

A Figura 19 mostra o sinal de Z-scan descrito pela equação (56), em função da posição da amostra, correspondente a um processo termo-óptico devido à absorção de um fóton ($q=1$) e para um valor de potência de lente térmica de $\vartheta(q) = 1$.

Figura 19 – Sinal de Z-scan termo-óptico para absorção de um fóton ($q=1$), $\tau = 0, 1$ (cor purpura) é o sinal de menor amplitude, $\tau = 1$ (cor azul claro), $\tau = 10$ (cor vermelho), $\tau = 100$ (cor verde), $\tau = 1000$ (cor azul escuro) é o sinal de maior amplitude.



Fonte: GARCÍA (2012) [114].

Podemos observar que quanto maior for o tempo de medida $t > t_c(\zeta = 0)$ maior será a amplitude da transmitância relacionada com o efeito térmico, com $\tau = t/t_c(\zeta = 0)$. A amplitude pico-vale, ΔT_{pv} e a diferença entre as distâncias do pico e do vale, $\Delta \zeta_{pv}$, dependem de processos de absorção e da constante de tempo τ que guarda relação com a constante de tempo característica de efeitos de condução térmica dada pela equação:

$$\tau_c = w^2(z)/4D = \frac{\omega_0^2}{4D} \left[1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right] \quad (57)$$

Mediante a equação (54) são feitos os ajustes das curvas de evolução temporal da transmitância, conseqüentemente se obtém a variação de transmitância de origem eletrônica:

$$\Delta T(\zeta, t = 0) = T(\zeta_{prefocal}, t = 0) - T(\zeta_{postfocal}, t = 0) \quad (58)$$

O comportamento temporal da transmitância para um dado valor ζ é regido pela tangente inversa que têm um comportamento exponencial na janela de medida de ~ 1 ms. Para a determinação dos parâmetros é utilizada uma exponencial simples, pois apresenta uma simplicidade quando comparada com a função tangente inversa, então:

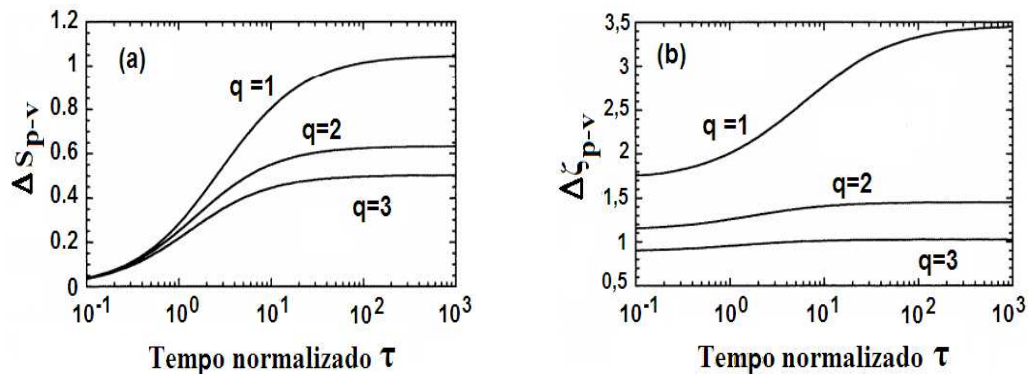
$$T_{Prefocal}(t) = A_{Prefocal} e^{-t/\tau_{Prefocal}} - T_{Prefocal}(\infty) \quad (59)$$

$$T_{Postprefocal}(t) = A_{Postprefocal} e^{-t/\tau_{Postprefocal}} - T_{Postprefocal}(\infty) \quad (60)$$

Onde T representa a transmitância, A e τ são parâmetros do ajuste [109, 114]. Nas equações (54) e (56) há uma dependência do sinal com o tempo, quer dizer os efeitos termo-ópticos são dependentes do tempo. Falconieri [109], fez um estudo da dinâmica temporal das curvas de varredura-Z, geradas por efeitos termo-ópticos dependentes do tempo, para mostrar a dependência temporal e também fez as discussões sobre as características destas curvas em função dos parâmetros ΔT_{pv} e $\Delta \zeta_{pv}$.

Nas Figuras 20a e b, a diferença da transmitância normalizada (pico – vale) aumenta com o tempo de observação. Para um tempo maior que 10 constantes de tempo característica de formação de lente térmica t_c , a maior parte da não linearidade térmica já está desenvolvida, apesar disso o tempo necessário para atingir certo percentual do valor de ΔT_{pv} no estado estacionário ($t \gg t_c$) depende da ordem do processo de absorção q .

Figura 20 – Gráficos de (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e vale $\Delta S_{p-v} = \Delta T_{pv}$ e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada $\Delta \zeta_{p-v} = \Delta \zeta_{p-v}$, em ambos os casos representadas como função do tempo normalizado $\tau = t / t_c$ ($\zeta = 0$), para $q = 1, 2$ e 3 .



Fonte: FALCONIERI (1999) [109].

A distância normalizada $\Delta \zeta_{pv}$ mostrada na Figura 20 (b) é uma função monoatômica do tempo, que diminui quando aumenta a ordem do processo de absorção q , isso é importante para a interpretação dos resultados experimentais, considerando seus valores limites para diferentes tempos de observação, sendo que para tempos muito curtos, ΔT_{pv} vai à zero, mas $\Delta \zeta_{pv}$ tende para um valor que depende do processo de absorção. Para a absorção linear ($q = 1$) a variação $\Delta \zeta_{pv} = 1,7$ revela uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear.

Para tempos longos ΔT_{pv} e $\Delta \zeta_{pv}$ atingem valores máximos, correspondendo ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, assim $\Delta \zeta_{pv} = 3,4$ quando $q = 1$ [87, 109].

O modelo feito por Gnoli e colaboradores [22], propõe pequenas modificações no arranjo experimental e principalmente na análise dos dados para obter uma curva Z-scan livre de efeitos térmicos. A contribuição eletrônica está presente cada vez que um pulso laser interage com o meio não linear, no entanto, a sua contribuição é geralmente menor do que a resposta térmica, e como o efeito instantâneo não pode ser medido diretamente através do arranjo experimental, então será detectado mediante um tratamento teórico, isto é realizando a separação de efeitos ópticos instantâneos e térmicos cumulativos utilizando a varredura Z com laser de excitação de alta taxa de repetição, considerando a modulação feita por um *chopper* que bloqueará e desbloqueará a passagem do laser através da amostra, então o instante de tempo em que começa a desbloquear o feixe laser é definido como $t = 0$.

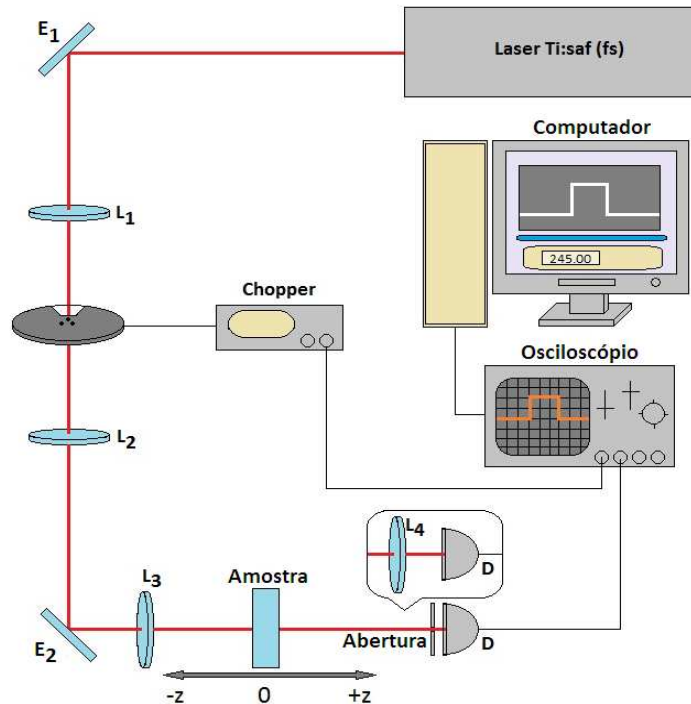
Neste caso, a contribuição termo-óptica para transmitância medida pela técnica Z é insignificante para os instantes de tempo próximas de zero, mas aumenta com o tempo, devido ao aquecimento acumulado gerado pelos pulsos, isto pode ser descrito pelo ajuste da evolução temporal usando a curva normalizada da equação (56), com o qual é possível reduzir o ruído, aumentar a sensibilidade e principalmente construir a curva característica Z, extrapolando a evolução temporal das curvas de transmitância em $t = 0$, quer dizer, obter uma curva mais representativa da não linearidade eletrônica. Seguidamente o valor de n_2 pode ser obtido ajustando a curva de transmitância normalizada mediante a equação (47) proposta por Sheik Bahae [87].

3.3 Procedimento experimental Z-scan

A Figura 21 mostra o arranjo experimental da técnica de varredura-Z utilizado para a caracterização da não linearidade óptica dos s-SWCNTs. Para o funcionamento apropriado desta montagem foi desenvolvido um programa na linguagem LabVIEW capaz de movimentar a amostra mediante um motor de translação linear com precisão de 0,01 mme fazer com sincronia a aquisição dos dados da luz transmitida pela amostra. A fonte de excitação é um laser pulsado de pulsos de femtossegundos com alta taxa de repetição (Chameleon - 80MHz), a largura temporal

de femtossegundos muda aproximadamente $140 f_s$ (FWHM) conforme os diferentes comprimentos de onda utilizados.

Figura 21 – Esquema da técnica Z-scan com laser de alta taxa de repetição, Modos de operação FF e FA (no inset). E_i , L_i , e D representam espelhos, lentes, e fotodiodo, respectivamente.



Fonte: BRANDÃO (2014) [15], adaptada pelo autor.

São utilizados espelhos E_1 e E_2 , telescópio formado pelas lentes idênticas L_1 e L_2 ($f = 12,5\text{ cm}$) com um *chopper* modulador localizado entre elas, para controlar o tempo de subida do envelope “rise time” (frequência de 14 Hz e 0,09 duty cycle “razão entre o tempo de exposição da amostra e o tempo de bloqueio do feixe”). Assim o feixe laser é conduzido até a lente L_3 ($f = 6,5\text{ cm}$) para ser focalizado na amostra, que se movimenta ao longo do seu plano focal (região confocal, eixo Z). A medida Z-scan começa na posição ($-z$, Pré-focal), passando pelo foco ($z=0$) até a Posição ($+z$, Pós-focal). Ao longo do plano de movimentação a amostra é incidida acontecendo mudanças na intensidade transmitida, dita intensidade é coletada num intervalo de 0,5 mm durante cada medida [15, 22, 107].

O feixe transmitido será bloqueado parcialmente mediante uma íris com certa abertura colocada na frente do detector (New Focus 2307) localizado no campo distante, dito sinal detectado será adquirido por um osciloscópio (Tektronix TDS5104B) para a coleta e processamento respectivo, assim são captadas as mudanças na transmitância em função do tempo para cada posição da amostra, logo esta informação é recolhida pelo programa de coleta e análise de dados no computador. Deste modo são geradas curvas típicas Z-scan pico-vale para a configuração (FF), se conseguindo medir o índice de refração não linear n_2 . Nesta mesma configuração podem ser feitas medidas para (FA), se obtendo curvas do tipo lorentziana para medir o coeficiente de absorção não linear β . Como mostrado no inset da Figura 21, onde é adicionada uma lente convergente L_4 (10 cm) na frente do detector, com o intuito de focalizar todo o sinal no detector. Quando o meio apresenta simultaneamente ambos os efeitos não lineares de refração e de absorção, a curva de transmitância normalizada com informação puramente refrativa é obtida mediante a relação (FF/FA). Em seguida para a obtenção do valor de n_2 estas curvas são ajustadas com o respectivo tratamento teórico [87, 107].

3.4 Modulação mediante *chopper*

Nesta secção é explicada a importância do *chopper* no controle dos efeitos térmicos, pois sem ele não poderíamos modular o laser e esta técnica não teria sucesso, devido a que a alta taxa de repetição cria um gradiente de temperatura, gerando-se conseqüentemente uma lente térmica dominada por efeitos de condução térmica.

Assim no arranjo da configuração Z-scan com laser de alta taxa de repetição mostrado na Figura 21, o feixe laser é modulado por um *chopper* (14 Hz e 0,09 duty cycle) colocado no meio do telescópio formado pelas lentes L_1 e L_2 , quer dizer, na cintura mínima do telescópio, com a finalidade de diminuir o tempo de subida do pulso (trem de pulsos do laser), diminuindo o tempo que a pá do *chopper* demora em desobstruir totalmente o spot laser na região mais fina.

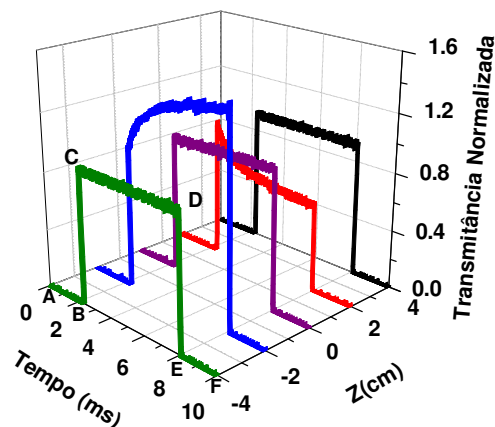
Devido ao feixe passar pela abertura repentinamente, são geradas pequenas flutuações nas bordas, gerando efeitos de difração do laser na abertura, que distorceram as bordas do sinal detectado pelo osciloscópio, então para o análise de resultados e ajuste matemático os efeitos de difração e de subida do sinal devem ser desconsiderados, controlando assim o tempo de subida do envelope (“rise time”) [15, 22, 107].

No arranjo a frequência de rotação do chopper é ajustada considerando que a pá estará praticamente toda fechada com exceção de uma pequena abertura ou janela, para assim poder conseguir alguns microssegundos de exposição da amostra ao laser e um longo período ~ 1 milissegundo de não exposição ou resfriamento. Com este tipo de chaveamento laser utilizando o chopper é possível medir a relação entre a variação da transmitância com o tempo, para isto o uso do osciloscópio será de muita importância, em vez de utilizar outros medidores convencionais que integram o sinal detectado no tempo como medidores de potência, lock-in e boxcar. Também este chaveamento permite que a amostra dissipe o calor armazenado durante o tempo que ficou exposto ao feixe laser, de modo que não fiquem efeitos térmicos cumulativos.

No osciloscópio, notamos que devido à modulação do feixe laser, são formadas curvas típicas para diferentes posições da amostra ao longo do plano focal Z (Pré-focal - Azul, Pós-focal - Vermelho, Focal - Roxo e longe do foco – Verde e preta), como mostra a Figura 22, onde cada curva é composta por 5000 pontos com distância de $2 \mu s$ entre cada ponto.

Nas regiões de interação (parte central das curvas azul e vermelha) podemos notar que há uma forte distorção devido aos efeitos de refração não linear. Por outro lado, para nossa análise é de interesse só a região onde o laser interage completamente com a amostra, tomando como exemplo, a janela temporal cor verde, utilizaríamos apenas a região C – D, nas outras janelas na mesma região acontece interação do laser com a amostra se produzindo transientes para cima e para baixo.

Figura 22– “Janela temporal” para diferentes posições da amostra.

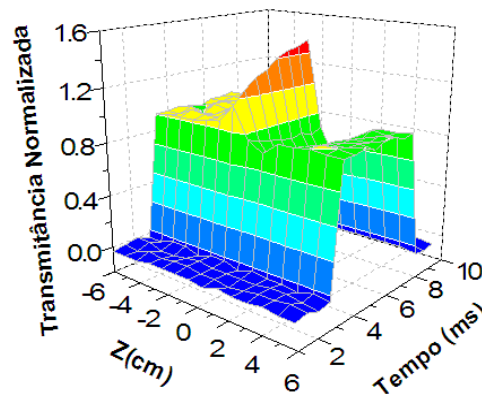


Fonte: AUTOR (2016).

As outras regiões com pontos de não interação (A – B e E – F) onde o feixe fica bloqueado e as regiões onde ocorre a interação parcial durante o tempo de subida do *chopper* “rise time” com perfil transversal cortado (B - C e D - E) são desprezados, pois o feixe não interage por completo nelas, portanto não são consideradas na análise, isto também acontecerá nas outras janelas na mesma região[15, 22, 107].

Depois de detectado o sinal para cada posição da amostra, formamos a variação da curva Z em função do tempo “Curva tridimensional Z” mostrado na Figura 23, esta curva indica que acontece a evolução temporal completa da curva Z, gerada pela mudança do sinal em cada posição da amostra, com os eixos “z” para a transmitância normalizada, “x” a evolução temporal e “y” a posição da amostra em torno do ponto focal da lente. A diferença da transmitância entre pico-vale incrementa com o tempo, indicando que os efeitos termo-ópticos cumulativos estão presentes na amostra [15].

Figura 23 – Gráfico 3D, completa evolução temporal da curva Z.

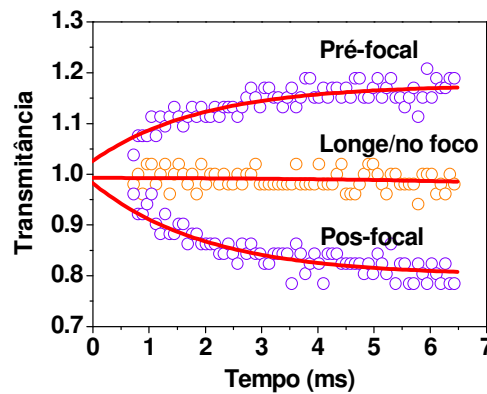


Fonte: AUTOR (2016).

A Figura 24 mostra as janelas temporais (Transmitância vs. tempo), para algumas posições pré-focal $-z$, pós-focal $+z$, no foco ou longe do foco. Para a análise só utilizamos as regiões que interagiram completamente com a amostra (C-D). O comportamento temporal da transmitância para um valor de $\xi = z/z_0$ é aproximadamente exponencial. A simplicidade da função exponencial permite a determinação dos parâmetros $\Delta\phi_0$ e z_0 extrapolando as curvas de evolução temporal para $t = 0s$ [15, 22, 107]. Isto é feito devido a que a contribuição eletrônica para a refração não linear dá uma resposta instantânea, como não pode ser medida a transmitância normalizada em $t = 0s$, nesse caso, é construída essa curva extrapolando as curvas de evolução

temporal da transmitância normalizada medida em todas as posições da amostra, como podemos ver a curva vermelha do ajuste teórico na mesma Figura 24.

Figura 24 – Janelas temporais para posições, pré-focal, pós-focal e focal ou longe do foco.



Fonte: AUTOR (2016).

No período de tempo entre $t = 0s$ e o tempo de subida do *chopper* “rise time”, o feixe laser é parcialmente bloqueado, conseqüentemente, a potência do feixe na amostra varia com o tempo (variação da curva z em função do tempo - ΔT vs t) e a contribuição eletrônica para a refração não linear tem uma resposta instantânea, as medidas de transmitância dentro deste período não podem ser descritas pela Eq. (56), quer dizer, não podemos medir a transmitância normalizada em $t = 0s$. No entanto, a evolução temporal do sinal de varredura-Z pode ser construída a partir do tempo *rise time* em diante [107]. Assim essas curvas são construídas extrapolando as curvas de evolução temporal da transmitância normalizada medida em todas as posições da amostra para $t = 0$, desta forma são separadas as contribuições de origem eletrônica das contribuições térmicas. Desta forma, é possível inferir a transmitância normalizada representativa de um único pulso [14, 15, 22]. Após este processo, com dita previa informação construímos a curva característica Z e mediante a equação de ajuste (47) de Z-scan (FF) na curva de transmitância normalizada obtemos os parâmetros de ajuste $\Delta\phi_0$ e z_0 para seguidamente calcular o valor de n_2 utilizando a equação (49). Todo este processo permite reduzir o ruído, melhorar a sensibilidade, e principalmente separar efeitos térmicos dos eletrônicos, quer dizer gerenciar os efeitos térmicos [14, 15, 22].

4 SINTONIZAÇÃO DA RESPOSTA NÃO-LINEAR EM SWCNTs (6,5)

Neste capítulo discutiremos o método de preparação da amostra coloidal contendo SWCNTs (6,5), os principais resultados e discussões relacionados à sua caracterização por meio das técnicas de Espectroscopia de absorção Óptica (UV-Vis), Varredura-Z e espectroscopia Raman. Estas técnicas têm se mostrado muito eficientes na caracterização das propriedades eletrônicas dos SWCNTs [15, 50, 56]. Os resultados serão apresentados e discutidos com base na teoria previamente apresentada nos dois capítulos anteriores.

4.1 Síntese e preparação da amostra

A amostra coloidal contendo SWCNTs (6,5) chamada nesta tese de SW6,5 foi produzida utilizando o método de catálise de cobalto e molibdênio (CoMoCAT), disperso em solução aquosa contendo SDS. Na verdade, o método CoMoCAT tem uma maior seletividade, quando comparado a outros métodos, para gerar nanotubos das espécies 6,5 e 7,5 em grande concentração (~50 %) com diâmetros pequenos 7 Å - 11 Å e com um alto grau de pureza.

O método CoMoCAT consiste na dissociação de monóxido de carbono formando partículas de carbono e CO₂. Inicialmente uma mistura de cobalto e molibdênio a uma razão Co:Mo de 1:2 é utilizado como catalisador. Em seguida, este catalisador é aquecido a 500 °C, exposto a um fluxo de hidrogênio (H₂), aquecido a 750 °C e, por fim exposto a um fluxo de hélio (He). Finalmente, no topo do forno aquecedor há um filtro para a captura dos nanotubos formados e um sistema que reforma CO₂ em fluxo de CO puro a uma pressão de 1 a 10 atm, reabastecendo o ciclo[25, 26]. A amostra com CNTs dispersos foi preparada por adição de 100 mg de SG65i em pó de alta pureza enriquecida mediante o processo de controle de quiralidade CoMoCAT, a 100 mL de uma solução 70 mM de surfactante aniônico (Dodecil Sulfato de Sódio -SDS).

A dispersão resultante foi sonicada com potência ultrassônica de 40 W por um total de 3 horas com um intervalo de 5 minutos a cada 30 minutos. Após sonicação, a solução foi centrifugada a 10000 rpm durante 1 hora, seguido por uma ultracentrifugação a 40000 rpm durante mais 1 hora para remover agregados e impurezas. Finalmente para separar os nanotubos em função de suas propriedades geométricas, a amostra coloidal foi submetida ao método de separação por cromatografia em coluna.[116, 117].

A cromatografia em coluna (Separação de compostos por adesão) é um método que permite produzir amostras com alto grau de concentração. Este método foi realizado utilizando seringas de plástico com 10 mL de gel de Sephacryl S-200 HR e uma pequena quantidade de uma solução de SDS 70 mM. 1 ml da dispersão SWCNT foi adicionada à coluna para o processo de separação. A afinidade de m-SWCNT com o gel utilizado é desprezível, então a sua interação com os grânulos de gel é muito fraca, assim eles fluem através da coluna sem ser presos sobre os grânulos [116,117]. No entanto, os s-SWCNTs, têm uma interação de dependência quiral com o gel, sendo associadas aos grânulos do gel, de forma que a presença de s-SWCNTs de quiralidade predominante (6,5) na amostra é devido à forte interação dos s-SWCNTs com o gel (nanotubos s-SWCNTs da mesma quiralidade presos sobre os grânulos de gel).

Finalmente, as soluções de SDS de 175 mM foram adicionadas à coluna para remover os s-SWCNTs presos no gel [117]. Devido a esse processo, esta amostra é enriquecida principalmente com SWCNTs da espécie quiral (6,5). Na Figura 25 (a) vemos a amostra no interior de uma cubeta de quartzo (1 mm) típica, utilizada durante as medidas de varredura Z, enquanto que na Figura 25 (b) a cubeta está colocada no motor de translação linear (Thorlabs model LTS300) para a realização da varredura Z.

É válido registrar que a amostra aqui estudada foi cedida em nível de colaboração, pelo Professor *Fantini Leite* do departamento de física da Universidade Federal de Minas Gerais – Brasil.

Figura 25 – (a) Cubeta de quartzo com amostra e (b) Cubeta colocada no motor.



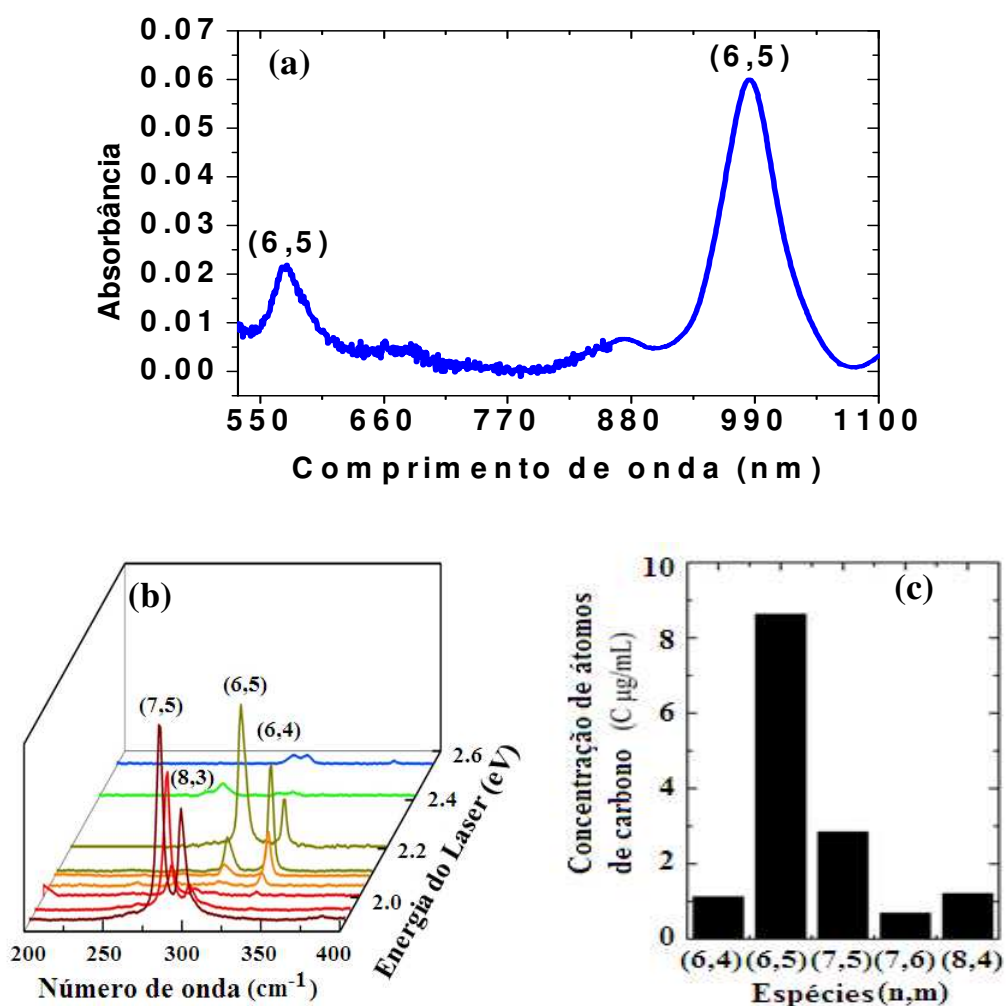
Fonte: AUTOR (2016).

4.2 Resultados e discussões

4.2.1 Espectroscopia de absorção e Raman

Começamos o estudo identificando as bandas de absorção nos espectros de absorbância da amostra SW6,5, utilizando a espectroscopia de absorção na região do UV-Vis e infravermelho próximo. A Figura 26 (a), mostra o espectro de absorção óptica (absorbância vs. comprimento de onda) medido na faixa de 530 nm até 1100 nm. Podemos observar dois picos, um em 573 nm e outro em 985 nm, associados às energias de transições excitônicas E_{22} e E_{11} , respectivamente.

Figura 26 – Para a amostra enriquecida com nanotubos (6,5) em (a) Espectro de absorbância, (b) Espectros Raman e (c) Concentração absoluta de cada espécie em termos da concentração dos átomos de carbono em unidades $10^{-5} M$.



Fonte: (a) AUTOR (2016), (b) e (c) Colaboração Prof. FANTINI (2016).

O segundo pico em 985 nm é bem definido e fica na região do infravermelho que é de nosso interesse devido às diversas possíveis aplicações não lineares [15, 118, 119], logo a nossa caracterização é feita em torno dele, na faixa de 895 nm até 1048 nm. Nesta região a distribuição de diâmetros dos nanotubos é mais estreita, quer dizer, há uma maior abundância de nanotubos do tipo (6,5). A proeminência deste pico é um indicativo de que os feixes de nanotubos foram dispersos majoritariamente em espécies individuais ou pequenos grupos compostos por alguns tubos, tanto antes quanto depois da funcionalização [14, 120-122].

Por outro lado, os espectros Raman dos modos radiais de respiração (RBM) medidos na faixa de energias de excitação (2,54 - 1,90 eV) permitiram uma caracterização completa da distribuição quiral. Ou seja, dos perfis de ressonância Raman é possível obter as porcentagens de concentração das diferentes quiralidades de nanotubos presentes na amostra SW6,5. Os espectros Raman da Figura 26 (b) mostram os modos de respiração radiais gravadas em diferentes energias do laser de excitação. Na mesma figura são indicadas as principais quiralidade (n,m) . Na Figura 26 (c) podemos ver a concentração absoluta das espécies presentes na amostra em termos da concentração dos átomos de carbono em unidades $10^{-5} M$. Observamos que os nanotubos de maior quantidade foi do tipo (6,5) correspondem a 60% das quiralidades presentes na amostra. O nanotubo do tipo (7,5) é o segundo de maior quantidade (20%) corresponde à região de absorção em torno de 1025 nm. Também há outras três quiralidades (6,4), (7,6) e (8,3) em menores quantidades.

Esta caracterização foi realizada seguindo o mesmo procedimento elaborado por Jorio e colaboradores [123], onde são combinados os resultados dos espectros Raman com a absorção óptica. Assim inicialmente é utilizada a seção transversal dos perfis de intensidade corrigida RBM, daí é obtida a concentração relativa de uma das espécies presente na amostra, que neste caso a espécie em alta concentração 6,5 de nosso interesse.

A espécie de concentração mais elevada foi a (6,5), reconhecida na amostra a partir dos espectros de absorção (picos na Figura 26 (a)) e principalmente pela força do oscilador f das espécies (6,5) já conhecida na literatura [124, 125]. Desta forma é possível calcular a concentração absoluta dos átomos de carbono C_c utilizando a equação (61):

$$C_c = B \frac{S_{(n,m)}}{f \cdot l} \quad (61)$$

Está equação relaciona estes CNTs com a área integrada do pico de absorção óptica associado com os índices (n,m) neste caso da espécie (6,5): $S_{(6,5)}$, onde l é o caminho óptico da cubeta utilizada, B é um valor constante $3,48 \times 10^{-5} \text{ mol.cm} / \text{L.eV}$ e f é a força do oscilador do SWCNT, neste caso para o SWCNT (6,5). O valor obtido para a concentração absoluta dos SWCNTs do tipo 6,5 foi em torno de $(9,0 \pm 0,5) \mu\text{g/mL}$. Também podem ser obtidas as concentrações das outras espécies, fazendo a comparação de suas concentrações em relação à concentração da espécie (6,5) com a sua concentração absoluta [124, 125].

4.2.2 Varredura-Z

As medidas Z-scan foram feitas utilizando o arranjo experimental da Figura 21, com sintonização do laser ao redor da região de ressonância dos SWCNTs da banda de absorção proeminente (895 - 1048 nm) para várias potências. No entanto, neste contexto, discutiremos apenas a análise para a potência de 30 mW uma vez que não foi observado nenhuma mudança significativa ou efeito de interesse para outras potências. Antes de qualquer medida, foi feita a calibração do sistema com a finalidade de determinar o correto alinhamento e frequência apropriada do chopper, utilizando um material de referência padrão, o CS₂ líquido (dissulfeto de carbono) colocado em uma cubeta de quartzo ($L = 1 \text{ mm}$). Esta amostra padrão foi utilizada por possuir absorção linear baixa para o espectro de comprimentos de onda do visível até o infravermelho próximo. Além disso, ela é bem caracterizada como material de alta não linearidade de terceira ordem e no regime de femtossegundos apresenta um valor de n_2 conhecido [22, 87].

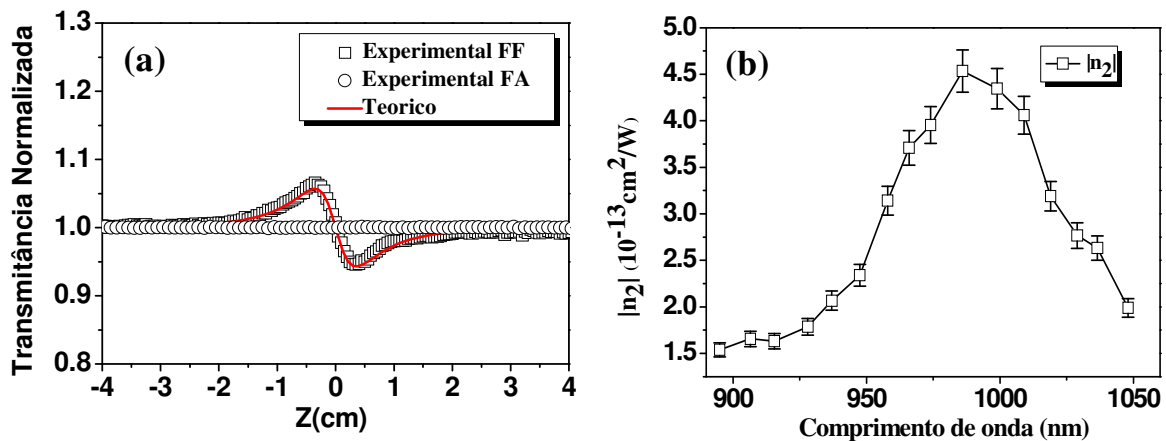
Para medirmos o valor de n_2 realizamos uma série de medidas em baixa potência, procurando operar fora da região de saturação, mas dentro da aproximação da equação (47).

Neste caso, a amplitude da variação entre pico e vale é proporcional a n_2 , conforme as equações (47) e da diferença de valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada da equação (48). Portanto, nestas medidas o valor obtido para o parâmetro confocal foi de 4,5 mm, considerando que a variação em z entre o pico e o vale da curva (Δz_{p-v}) é de $1,7z_0$ [87], satisfazendo-se ainda também os argumentos $L < n_0 z_0$ e $\Delta\phi_0 < 1$, e permitindo serem utilizadas as considerações de gerenciamento térmico explicado no capítulo 3, com as equações (47) e de absorção (53 com 37) para o ajuste teórico respectivo.

4.2.2.1 $|n_2|$ e β em função do comprimento de onda

A Figura 27 (a) mostra os resultados experimentais da curva de Z-scan (FF) e (FA) construídas em $t=0$ para a amostra SW6,5 com laser no comprimento de onda de 974 nm com 30 mW de potência. Nesta figura a curva experimental pico-vale (quadrados) é devido à intensa refração não linear negativa ($n_2 < 0$) de origem eletrônica, correspondente a Z-scan (FF) e em vermelho a respectiva curva de ajuste teórico utilizando a equação (47). A curva experimental Z-scan (FA) formada pelos círculos indica que não há efeito da absorção não linear registrado, nem mesmo quando foi aumentada a potência, neste caso a absorção é muito baixa e inferior à resolução do sistema Z-scan ($1,6 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$). Podemos assumir ainda que por ser SWCNTs apresentam absorção saturável mesmo não sendo registrada pelo sistema [14, 15, 18, 126].

Figura 27– (a) Curvas experimentais Z para SW6,5, em 974 nm com 30 mW para FF (quadrados) e FA (círculos), curva vermelha indica o ajuste teórico, (b) Curva de dispersão da refração não linear em módulo $|n_2|$ para os comprimentos de onda 895 até 1048 nm.



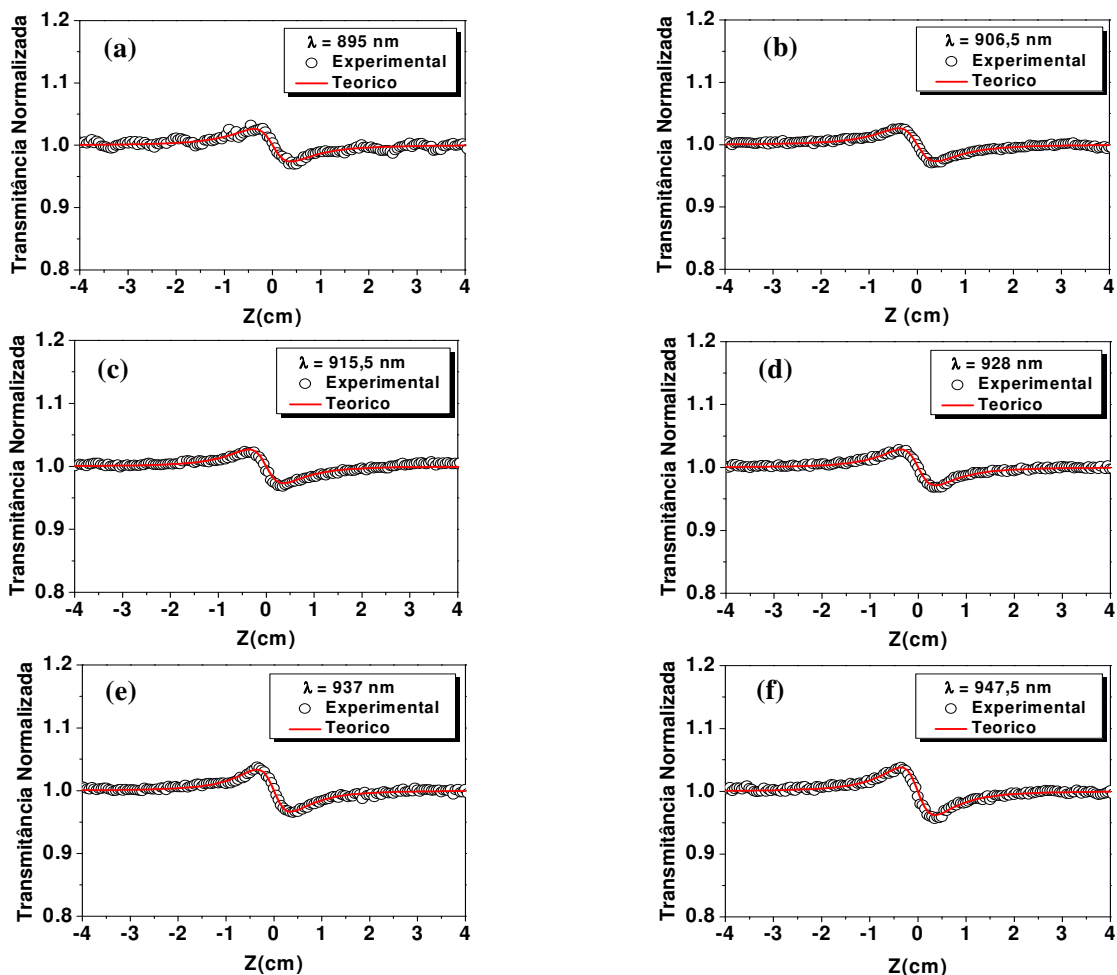
Fonte: AUTOR (2016).

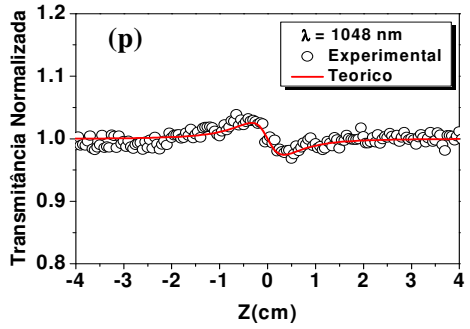
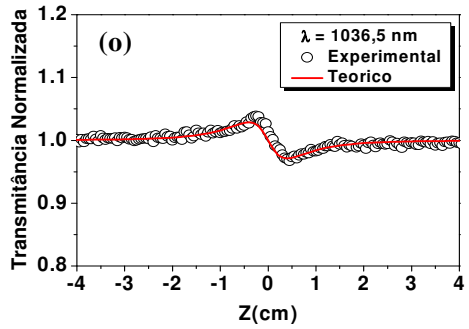
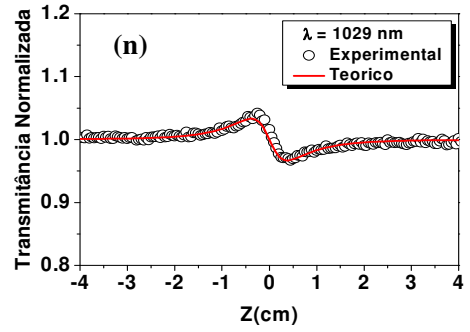
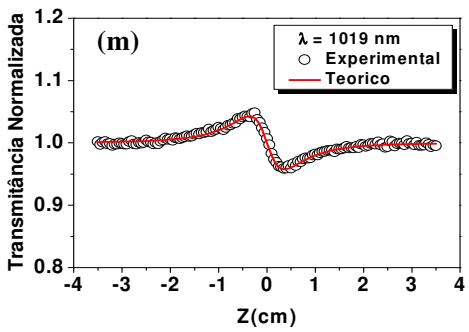
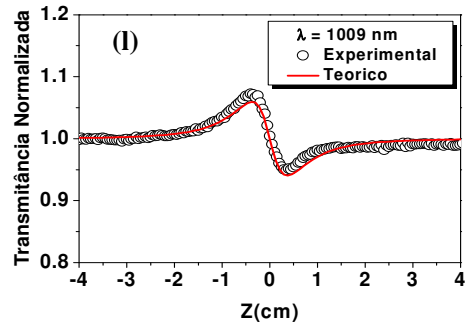
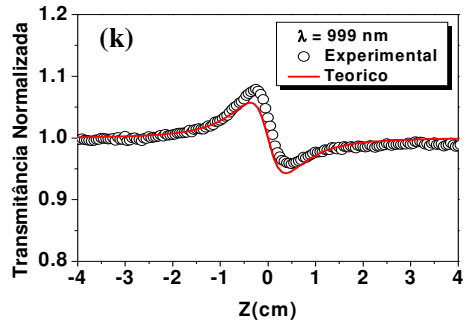
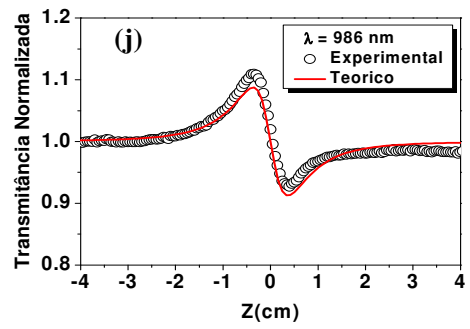
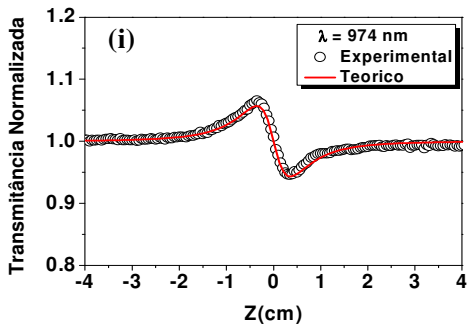
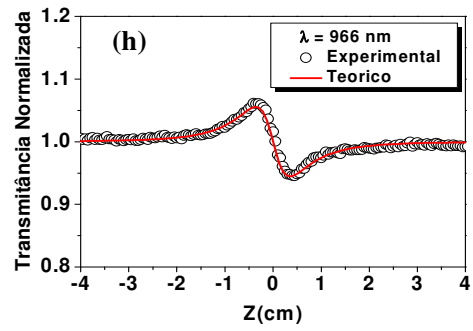
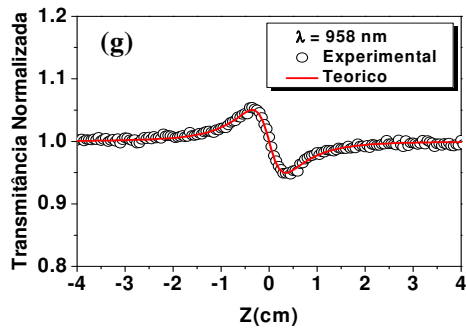
A Figura 27 (b) é uma curva de dispersão para $|n_2|$ feita depois de realizadas Z-scan (FF) variando o comprimento de onda de 895 até 1048 nm na potência de 30 mW, este incremento significativo no comportamento do módulo do índice de refração não linear $|n_2|$ é concordante com a banda de absorção da própria amostra SW6,5 observando-se um valor máximo em 986 nm.

Ou seja, o comportamento espectral da curva apresenta uma forte correlação com o espectro de absorbância da amostra dentro do intervalo dos comprimentos de onda medidos.

Portanto, este comportamento indica que o comprimento de onda de excitação está em ressonância com os SWCNTs devido à excitação ressonante com um fóton (absorção de um fóton) [14, 15, 127, 128]. Aqui os quadrados representam os dados experimentais e a linha contínua é um guia para os olhos. Na curva Z-scan (FA) da Figura 27 (a), mostramos que não foi possível medir o efeito da absorção não linear, nem nos outros comprimentos de onda, mesmo mudando a potência. Portanto, não é possível obter uma curva de dispersão para β .

Figura 28 – (a) - (p) curvas Z-scan (FF) com ajuste teórico em vermelho para amostra SW6,5.

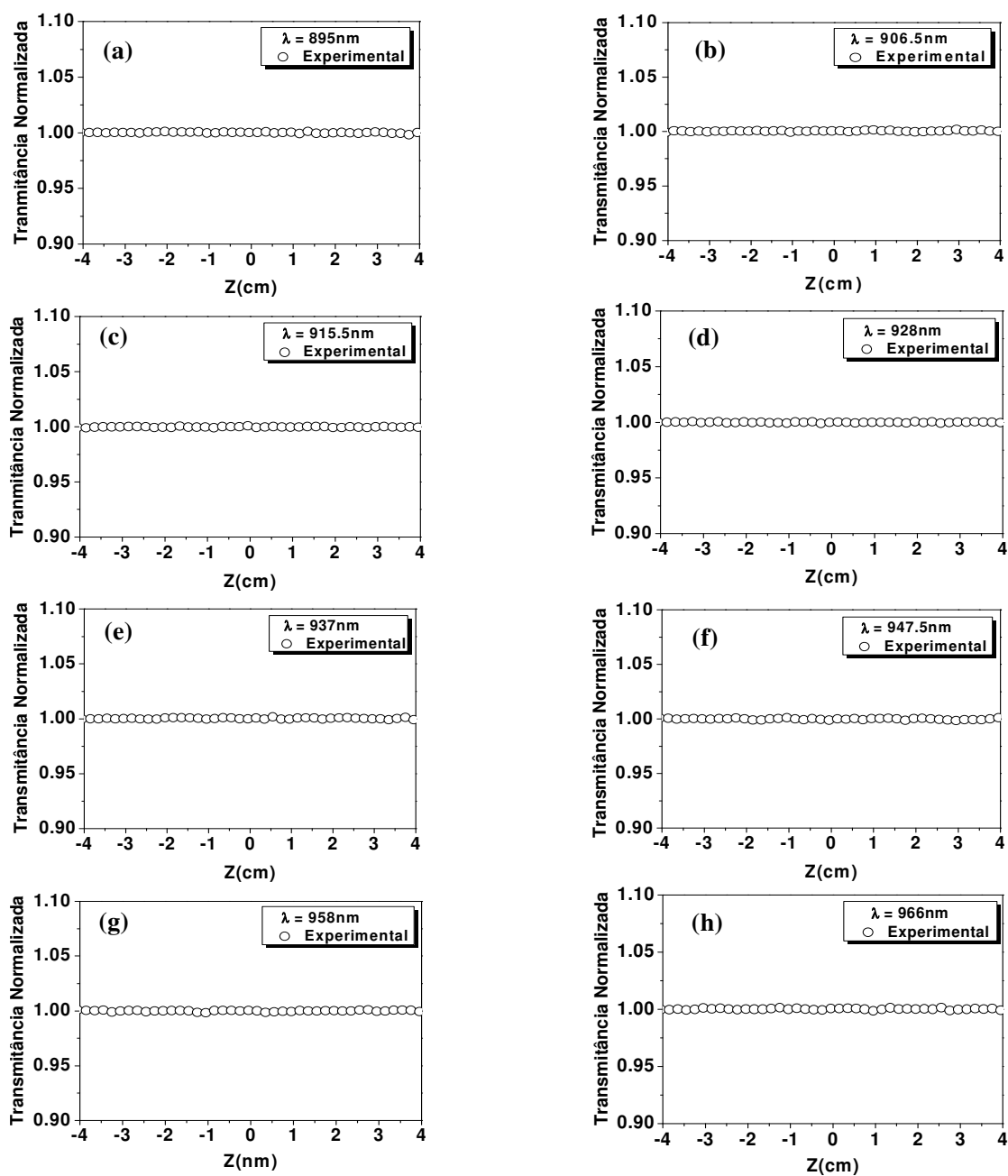


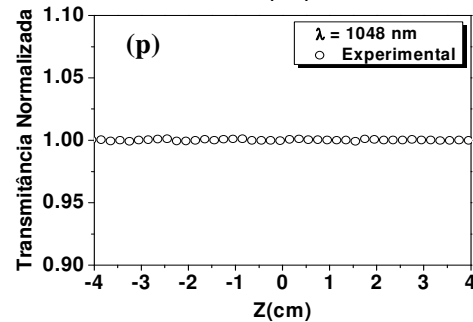
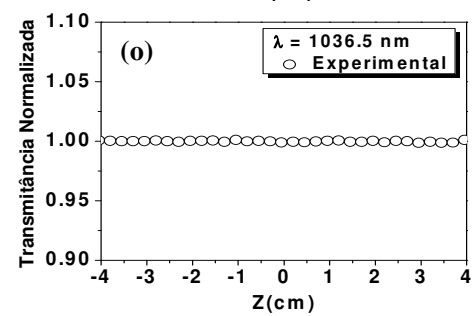
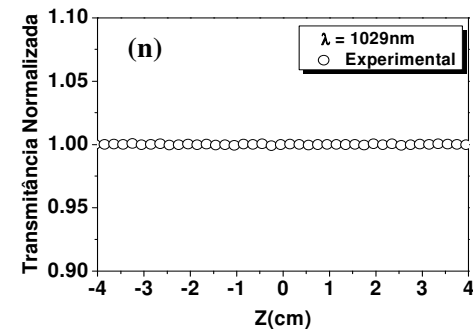
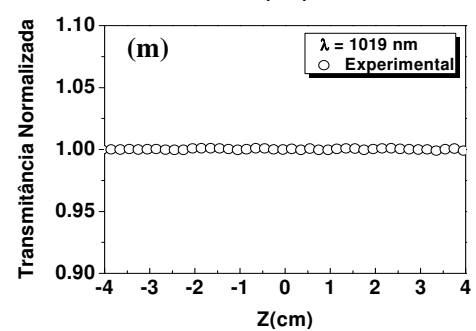
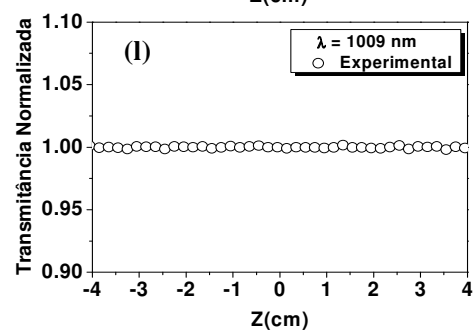
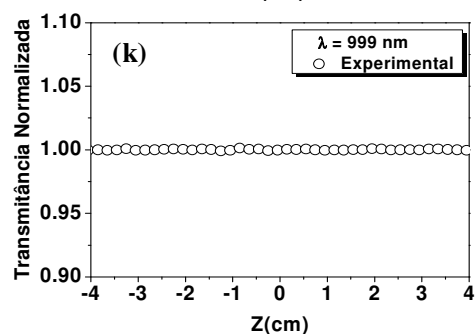
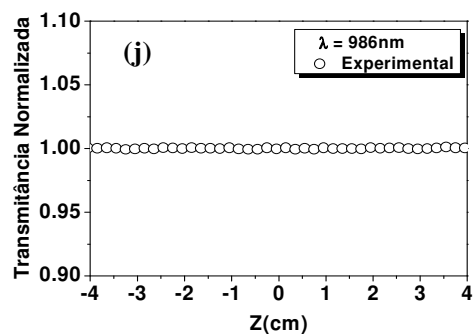
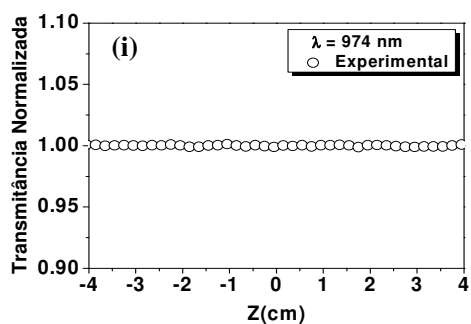


Fonte: AUTOR (2016).

As Figuras 28 (a) - (p) e 29 (a) - (p) mostram alguns resultados experimentais nos diferentes comprimentos de onda utilizados (895 até 1048 nm) em 30 mW de potência, para Z-scan FF (curva pico-vale) com os respectivos ajustes teóricos e Z-scan FA (sem efeito registrado), respectivamente.

Figura 29 – (a) - (p) curvas Z-scan (FA) para amostra SW6,5.





Fonte: AUTOR (2016).

4.2.2.2 Figuras de mérito

Sabe-se que os nanotubos de carbono podem ser considerados como materiais promissores para aplicações em dispositivos de comutação totalmente óptica (dispositivos ultrarrápidos para chaveamento totalmente óptico). Entretanto, para tais aplicações é necessário que as amostras cumpram as condições estipuladas pelas Figuras de mérito de Stegeman:

$$|W| = \frac{\Delta n_{max}}{\lambda \alpha_0} \quad (62)$$

$$|T| = \frac{2\beta\lambda}{n_2} \quad (63)$$

onde o termo Δn_{max} é a máxima mudança possível do índice de refração não linear limitada pela saturação, para a intensidade do laser igual a $8,33 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ [15, 28].

De fato materiais que apresentam grande potencial para serem utilizados em aplicações de chaveamento totalmente óptico, em uma configuração não linear do tipo Fabry-Perot, devem cumprir as seguintes condições:

- 1) O tempo de excitação para o efeito não linear deve ser menor do que a largura do pulso (pulse width) para que sejam gerados os casos da refração não linear devido ao efeito Kerr (caraterístico pelo tempo de excitação na faixa dos femtossegundos).
- 2) O efeito da absorção linear deve ser fraco, comparado com o efeito não linear, isto é quantificado em termos da figura de mérito de Stegeman $|W| = \Delta n_{max}/\lambda \alpha_0 > 0,27$.
- 3) O efeito de absorção de dois fótons deve ser fraco comparado com o efeito não linear, isto é quantificado em termos de outra figura de mérito de Stegeman $|T| = 2\beta\lambda/n_2 < 1$ [15, 28, 53, 95, 129].

Para aferir se os SW6,5 tem potencial para aplicações em dispositivos de chaveamento ultrarrápido totalmente óptico foram avaliadas as figuras de mérito $|W|$ e $|T|$. No entanto, não foi possível qualificar a condição $|T|$ por ser β muito baixo [15, 28, 95]. Além disso, os principais resultados para os diferentes comprimentos de onda utilizados são mostrados na Tabela 3. Dela observa-se que n_2 apresenta uma boa concordância com a faixa de valores encontrados na literatura [15, 20, 130].

Tabela 3 – Propriedades ópticas do s-SWCNTs: SW6,5.

$\lambda(\text{nm})$	Pulse's linewidth (nm)	Pulse's time duration (fs)	α_0 (cm^{-1})	$ n_2 $ ($10^{-13} \text{cm}^2/\text{W}$)	$ W $
895	10,67	110,44	0,113	1,54	12,07
906,5	10,73	112,53	0,112	1,66	12,94
915,5	10,75	114,66	0,130	1,63	10,85
928	10,99	115,28	0,187	1,79	8,12
937	11,33	113,90	0,272	2,07	6,42
947,5	12,00	110,00	0,466	2,34	4,19
958	12,28	109,86	0,740	3,14	3,51
966	12,37	110,98	0,986	3,71	3,08
974	12,42	112,33	1,215	3,95	2,64
986	12,46	114,79	1,380	4,54	2,64
999	13,05	112,48	1,140	4,35	3,02
1009	13,52	110,74	0,824	4,06	3,87
1019	13,59	112,33	0,563	3,19	4,40
1029	13,19	117,97	0,380	2,77	5,60
1036,5	13,04	121,14	0,274	2,63	7,32
1048	13,20	122,35	0,151	1,99	9,98

Fonte: AUTOR (2016).

4.3 Conclusão

Em conclusão, utilizando a técnica de varredura z com gerenciamento térmico, medimos a não linearidade refrativa negativa ($n_2 < 0$) de origem eletrônica em uma amostra coloidal contendo nanotubos semicondutores de parede única de quiralidade (6,5). Obtivemos um curva de dispersão ao longo da banda de absorção mostrando o mesmo comportamento com a banda de ressonância ponto a ponto, isto devido a processo de absorção de um fóton. Adicionalmente o cumprimento da figura de mérito $|W|$ indica que estes materiais tem potencial para aplicações de chaveamento óptico ultrarrápido.

5 SINTONIZAÇÃO DA RESPOSTA NÃO-LINEAR EM SWCNTS ELABORADOS PELOS MÉTODOS HIPCO E EXTRAÇÃO AQUOSA EM DUAS FASES (ATPE)

Neste capítulo, apresentaremos o método de preparação da amostra, os principais resultados e discussões relacionadas com as medidas realizadas com as técnicas de varredura-Z, espectroscopias de absorção óptica (UV-Vis) e fluorescência, aplicadas em duas diferentes amostras, compostas pelos coloides contendo nanotubos semicondutores de parede única, que chamaremos de SW01 e SW02.

5.1 Síntese e preparação da amostra

Para a preparação das amostras SW01 e SW02 foram utilizados nanotubos de carbono de parede simples SWCNTs, dispersos em solução aquosa contendo SDS e produzidos utilizando o método de síntese HiPCO (High-Pressure decomposition of Carbon monoxide).

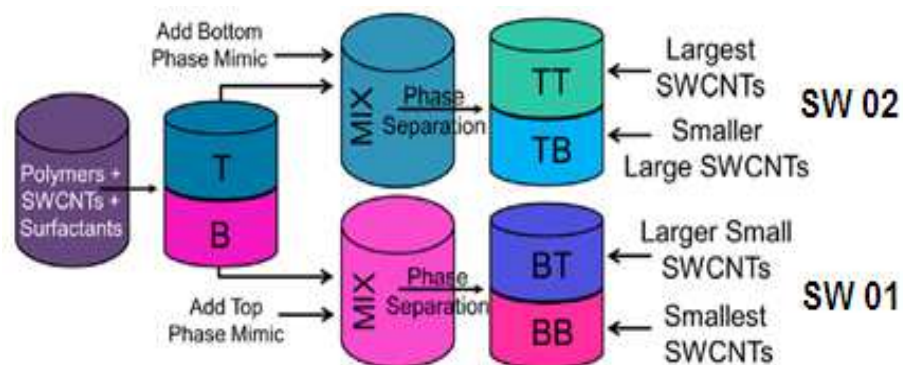
O método HiPCO, é um processo catalítico que produz SWCNTs com um elevado nível de pureza, alto rendimento e uma distribuição de diâmetros de tubos metálicos e semicondutores bem controlada, com diâmetros entre 0,7 – 1,2 nm centrado em (~0,93 nm). Esta pequena faixa de diâmetros na região onde eles localizam facilita a sua caracterização, pois os valores de energias de transição estão mais espaçados uns dos outros [24, 45, 131, 132]. Desta forma, é de grande interesse a preparação destas amostras combinando o uso deste método com o método (ATPE) de separação de nanotubos em função de suas propriedades geométricas.

O crescimento de SWCNTs ocorre em condições de alta pressão de CO (10 - 15 atm), e altas temperaturas (800 °C – 1200 °C), utilizando uma mistura de gases contendo monóxido de carbono (CO) e uma pequena quantidade de ferroceno $[Fe(CO)_5]$ que sofre decomposição térmica durante este processo e conseqüentemente os átomos de ferro se separam e reagrupam na forma de *clusters* e atuam como catalisadores na reação de desproporção do CO. Essa reação ocorre na superfície das partículas de ferro e um dos produtos gerados é o carbono no estado sólido $C_{(s)}$. Os átomos de carbono produzidos pelo desproporção do CO se organizam na forma de SWCNTs a partir dos *clusters* de ferro, que atuam também como núcleo para o crescimento dos SWCNTs. Neste procedimento as condições de síntese, tais como pressão de CO e

temperatura, influenciam diretamente na distribuição de diâmetro e no rendimento dos SWCNTs [24, 132].

Em seguida, com o propósito de separar os nanotubos em função de suas propriedades geométricas, as diferentes amostras coloidais foram preparadas utilizando o método de extração aquosa em duas fases (Aqueous Two-Phase Extraction - ATPE). Este método já mostrou ser eficiente para a produção de amostras onde se consegue isolar nanotubos semicondutores de parede única (s-SWCNTs) e metálico (m-SWCNTs), isto mediante o uso de Polietileno Glicol (PEG) e Dextran como polímeros para separação de fases. Desta forma, as condições de dispersão permitem a eficiente separação e rápido isolamento sequencial de múltiplas espécies SWCNT individuais de pequeno diâmetro e alta pureza [27, 133, 134]. A Figura 30 mostra um esquema dos processos de preparação das amostras coloidais. Inicialmente a composição é uma mistura homogênea de polímeros, surfactante sodium deoxycholate (10 g/L) e nanotubos de carbono de parede única para as fases espontaneamente separadas.

Figura 30– Esquema de processos da extração aquosa em duas fases.



Fonte: FAGAN (2015) [27].

Assim, o processo acontece mediante a partição de espécies de SWCNTs entre duas fases, realizando-se múltiplas etapas de separação, pipetando as fases separadas em diferentes recipientes e adicionando alíquotas da fase oposta ("fase de mutação", preparada separadamente sem nanotubos) contendo uma concentração diferente de surfactante.

A separação de fases espontânea em cada fase distribui espacialmente os SWCNTs, acontecendo a separação com base no diâmetro conforme descrito nas duas etapas superior e inferior do diagrama, onde a fração com os SWCNTs de diâmetros maiores geralmente acabam

no topo na fase superior (TT) da etapa superior, seguido de SWCNTs de diâmetro cada vez menor na fase inferior (TB), e assim do mesmo modo na etapa inferior, os SWCNTs de diâmetro maiores ficam na parte superior (BT), e na parte inferior os SWCNTs de diâmetro menores (BB) [27].

Em todos os casos, para a notação em frações extraídas é utilizado "T" para indicar uma fração extraída a partir do topo rica em PEG, e "B" para as frações extraídas a partir do fundo, rica em dextrano, é por isso que o nome das amostras SW01 correspondente a BBBT e SW02 a TBTT refere-se às proporções utilizadas de cada fase, quer dizer, a mistura para amostra SW01 é composta pela razão BB: BT de 1:1 (uma fração de BB por cada fração de BT), similarmente para SW02 (TBTT).

Estas amostras aqui estudadas foram cedidas em nível de colaboração, pelo Professor Jeffrey A. Fagan, The national institute of standards and technology – US.

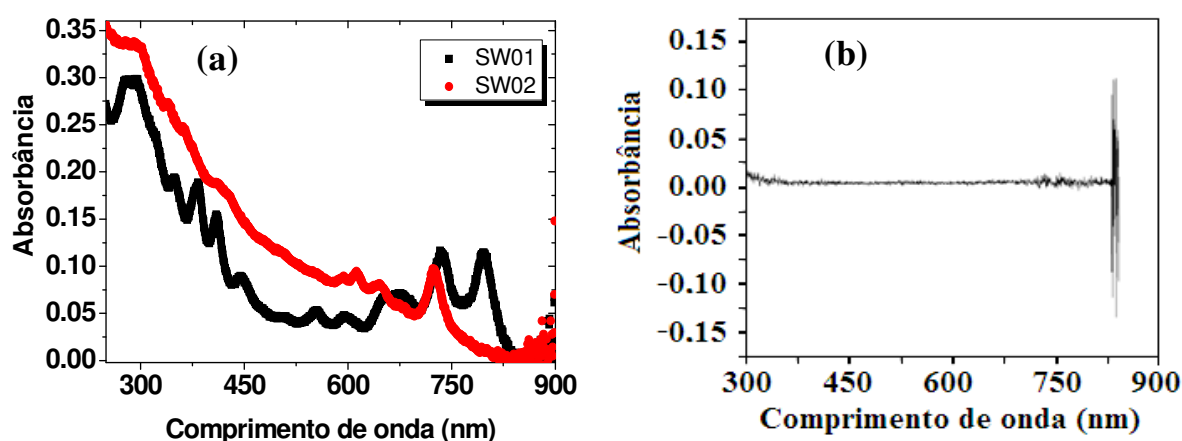
5.2 Resultados e discussões

5.2.1 Espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis)

Inicialmente, identificamos as bandas de absorção nos espectros de absorbância de cada uma das amostras SW01 e SW02, realizando o estudo da absorção óptica linear na região do UV-Vis e infravermelho próximo. Os resultados são mostrados na Figura 31 (a) onde podemos notar que os espectros de absorbância apresentam uma forte banda de absorção na região de 700 e 840 nm para SW01 (curva preta) e 700 a 750 nm para SW02 (curva vermelha). Estas regiões são de importância, pois apresentam bandas de absorção proeminentes, comprimentos de onda coincidentes com o laser femtossegundo utilizado e comprimentos de onda similares com outros trabalhos já realizados onde utilizaram outros tipos de SWCNTs [135, 136]. A Figura 31 (b) mostra o espectro de absorção para o surfactante SDS (Sodium dodecyl sulfate), podemos notar que não há nenhuma banda de absorção significativa que possa influenciar os resultados. Este fato é de grande importância para as medidas de varredura-Z, pois o surfactante não deve influenciar na resposta não linear [14, 137]. A amostra SW01 apresentou uma intensidade da banda maior do que a amostra SW02 e inclusive também é maior que SW6,5. Isto pode ser devido à que a absorção induzida tem uma dependência linear com as diferentes distribuições de diâmetro e a concentração de nanotubos de um mesmo tipo, além de ser influenciado pelo

diferente método de preparação de cada amostra [14, 50, 138, 139]. Os picos de absorção observados correspondem às transições eletrônicas E_{22}^S entre as singularidades de Van Hove nos CNTs semicondutores. Podemos notar também que as amostras SW01 e SW02 contendo CNTs sintetizados com o método HiPCO apresentam maior quantidade de picos de absorção (maiores do que apresenta a absorção mostrada na Figura 26 (a) para a amostra SW6,5 feita pelo método CoMoCAT), quer dizer uma banda composta por superposição de contribuições devido à ampla distribuição de diâmetros com definida quiralidade. Os nanotubos presentes nestas amostras SW01 e SW02 têm energias de transições eletrônicas que ficam muito próximas, em conjunto, umas com as outras. Desta forma, em vez de apresentar uma banda bem definida, é observada uma banda larga associado com a sobreposição das contribuições de absorção óptica do conjunto de nanotubos semicondutores na amostra [14, 120, 121].

Figura 31 – Espectros de absorbância na região entre 250 nm e 900 nm para (a) SW01 (preto), SW02 (vermelho) e (b) surfactante SDS na região 300 – 900 nm.

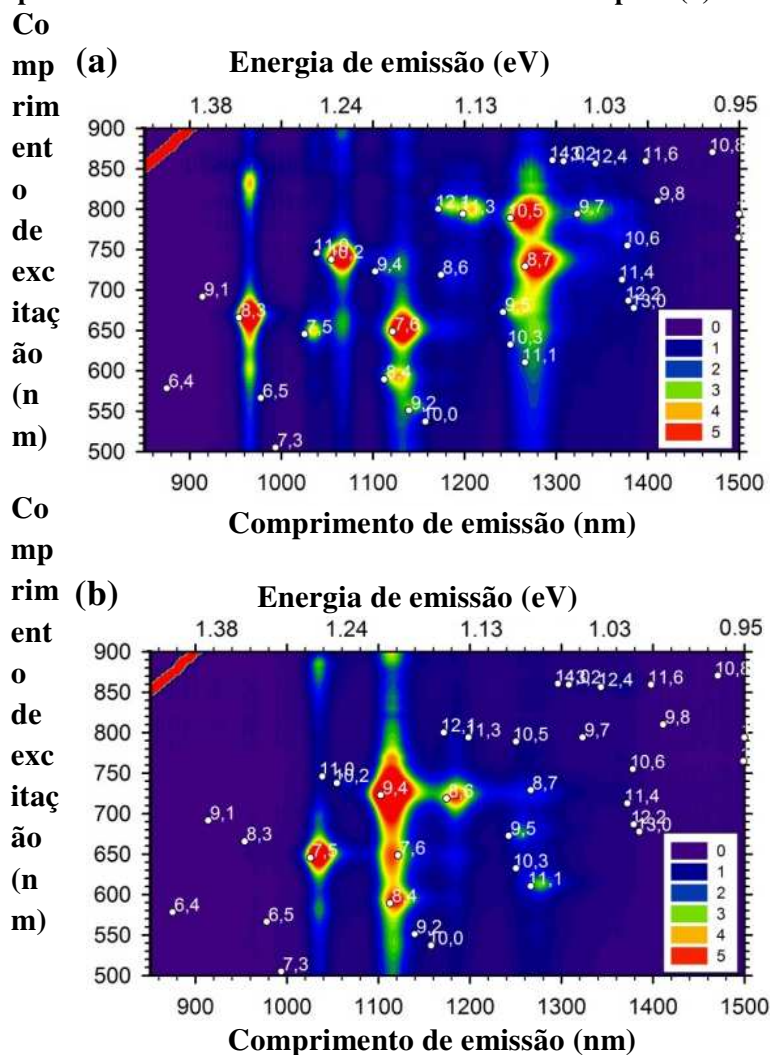


Fontes: (a) AUTOR (2016), (b) BRANDÃO-SILVA (2013) [137].

5.2.2 Espectroscopia de fluorescência

A Figura 32 (a e b) mostra mapas de fluorescência 2D (Emissão vs. Excitação) para cada dispersão de nanotubos nas amostras SW01 e SW02. Como podemos ver, os mapas obtidos apresentam um conjunto de sinais ou emissões que podem ser atribuídos às diversas espécies de nanotubos de carbono semicondutores de parede única (s-SWCNTs) interagindo com o SDS e os polímeros presentes nas amostras.

Figura 32 – Mapas de contorno de intensidades de fluorescência para (a) SW01 e (b) SW02.



Fonte: COLABORAÇÃO PROF. FAGAN (2016).

Portanto, os índices quirais indicados permitem identificar os SWCNTs semicondutores dispersos na amostra e a respectiva estrutura responsável de cada pico. Ditas dispersões são comparadas com dados da literatura [60], indicando-nos que de fato estas quiralidades correspondem à localização de nanotubos semicondutores. Pode-se observar que a mudança na intensidade de emissão ou de fotoluminescência é quantificada pela barra de cores do lado inferior direito de cada mapa. Esta barra indica o aumento de intensidade em uma faixa de 0 (sem emissão) até 5 (máxima emissão com pico proeminente). Nestes mapas as manchas vermelhas contornam os picos principais. Para SW01 a maior intensidade corresponde aos nanotubos (10,5)

e (8,7) em aproximadamente 1280 nm, e comprimento de onda de absorção ou excitação em 795 nm e 737,5 nm, com diâmetros de 1,036 nm e 1,018nm, respectivamente.

Para SW02 a intensidade maior está relacionada ao pico proeminente do nanotubo (9,4) com diâmetro de 0,903 nm, excitação e emissão em 732 nm e 1120 nm, respectivamente. Estes aumentos da intensidade de fotoluminescência nos nanotubos podem ser diretamente ligados ao aumento populacional de nanotubos dispersos, indicando-nos certa seletividade na dispersão, sendo que estes nanotubos estão em melhor condição de ressonância do que os outros. Comparando estas amostras podemos ver que os SWCNTs do tipo SW01 (10,5) e (8,7) estão numa região de menor energia do que SW02 (9,4). Logo estes nanotubos SW02 (9,4) estão mais individualizados do que os SW01. Pois quando se tem aumento populacional de nanotubos dispersos ou uma melhor individualização dos mesmos dentro do meio aquoso isso pode afetar a intensidade da fotoluminescência dos nanotubos como mostra o trabalho feito por Zhao e colaboradores, que estudaram SWCNTs interagindo com poly(m-aminobenzene sulfonic acid) (PABS) [140]. Este aumento de emissão nos diferentes CNTs é indicativo que cada CNT interage de forma diferente com os tratamentos de síntese e ATPE. Portanto, o efeito dessa interação é traduzido no espectro de emissão através dos efeitos excitônicos [59, 60, 141]. Também pode acontecer que esta maior intensidade em alguns comprimentos seja devido à presença de nanotubos de mesma quiralidade em dita região da banda de absorção [64, 138, 139], pois quanto maior a concentração de SWCNTs, maior a probabilidade de eles serem adjacentes e maior a probabilidade de emissão induzida por transferência de energia excitônica EET [60, 142]. Nesse sentido a intensidade de fluorescência atingirá um máximo quando a energia de excitação esté em ressonância com a energia excitônica E_{22}^S no respectivo s-SWCNT. Os s-SWCNTs emitem fluorescência quando excitados, então, a partir das medidas de fluorescência é possível detectar a presença dos s-SWCNTs na amostra analisada, além de obter informações muito importantes como quiralidade, família eletrônica, modos de respiração radial RBM, localização, diâmetro medio, energias excitônicas de excitação e emissão, etc. Na secção 2.1.2 (Nanotubos de Carbono) é detalhada a estrutura geométrica dos SWCNTs, segundo o qual consideramos a teoria sobre o tipo de família dos CNTs de acordo com os índices quirais. Portanto, em ambos os casos, estes CNTs são do tipo quiral (índices n, m com ângulo quiral entre $0^\circ < \theta < 30^\circ$), seguem a relação $(n - m \neq 3p, p = \text{inteiro})$ e pertencem à família semicondutora s-SWCNTs. Sabe-se que o diâmetro de um CNT d_i é determinado em termos dos índices quirais utilizando a equação (5). Segundo

isto, notamos que estas amostras têm as seguintes distribuições de diâmetros: $0,77 < d_t < 1,09 \text{ nm}$ e $0,82 < d_t < 0,96 \text{ nm}$ para SW01 e SW02, respectivamente [52, 53, 143].

Para o ângulo quiral θ utilizamos a equação (1). A frequência do modo de respiração radial $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} \sqrt{1 + Cd_t^2}$ (onde $A = 227$ e $C = 0,05786$ são constantes [144]) é inversamente proporcional ao diâmetro dos CNTs, o modo de respiração radial RBM -*Radial Breathing Mode*, é como uma impressão digital dos CNTs. Neste modo considera-se que os átomos de carbono estão vibrando radialmente em relação ao eixo do CNT, e depende apenas do diâmetro do CNT [52, 53, 143]. Portanto, o espectro do modo RBM é muito importante ao caracterizar propriedades de diâmetro em s-SWCNTs [66, 144, 145]. Os resultados considerando os s-SWCNTs mais intensos para SW01 e SW02, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros estruturais e eletrônicos, primeira e segunda transição óptica Van Hove E_{ii}^S , para nanotubos semicondutores SW01 e SW02.

Amostra	Comprimento de onda (nm)	Índices quirais (n, m)	d_t (nm)	WRBM (cm ⁻¹)	θ (deg)	E_{11}^S (eV)	E_{22}^S (eV)
SW01	737,5	8,7	1,018	229,56	27,796	0,967	1,678
	795	10,5	1,036	225,81	19,107	0,971	1,557
SW02	732	9,4	0,903	264,19	17,480	1,105	1,695

Fonte: AUTOR (2016).

As energias excitônicas e a distribuição de intensidade obtidas neste trabalho apresentam similaridade com os resultados obtidos por Bachilo, devido aos efeitos do surfactante e diferente modo de preparação das amostras [60]. Este resultados experimentais mostraram fortes intensidades de fluorescência para SW01 e SW02 para diâmetros de nanotubos maiores.

Outro resultado importante é a ausência ou baixo sinal de fluorescência nos tubos de ângulo quirais pequenos devido às suas taxas de relaxamento muito pequenas ou relaxação inter-bandas dominado por processos de fônons [50, 55].

As correspondentes energias de transições E_{11} e E_{22} de cada espécie podem ser simplesmente achadas mediante as coordenadas de comprimento de onda de cada pico utilizando os valores n e m , pode-se perceber também da análise das intensidades de fotoluminescência

que os nanotubos da amostra SW01 têm maior intensidade que os SW02. Isto pode ser atribuído a uma melhor interação entre o polímero e a superfície do nanotubo de carbono na amostra SW02. Nos mapas de fluorescência notamos que estas amostras (SW01 e SW02) apresentam diferentes distribuições de diâmetro em torno de 0,77 - 1,09 nm e 0,82 - 0,96 nm para SW01 e SW02, respectivamente, com energias correspondentes à primeira e segunda transição eletrônica dos nanotubos semicondutores s-SWCNTs.

Os respectivos espectros de absorção óptica mostrados na Figura 31 (a) demonstram que em ambos os casos, os coloides apresentam bandas de absorção fortes na região visível e infravermelho próximo, associadas com transições excitônicas E_{22}^S [15, 45].

Os espectros de absorção mostram que estas amostras sintetizadas pelo método HiPCO apresentam picos de absorção maiores do que os CNTs sintetizados por outros métodos, isto é agora justificado com os mapas de fluorescência que mostram uma ampla distribuição de diâmetros naquela região de maior absorção [61]. Então relacionando os espectros de absorção da Figura 31 (a) com a fluorescência da Figura (32), notamos que há uma forte relação, coincidindo os comprimentos de onda dos picos proeminentes na fluorescência (mais intensos) com as bandas de absorção para ambas amostras [55, 64, 141].

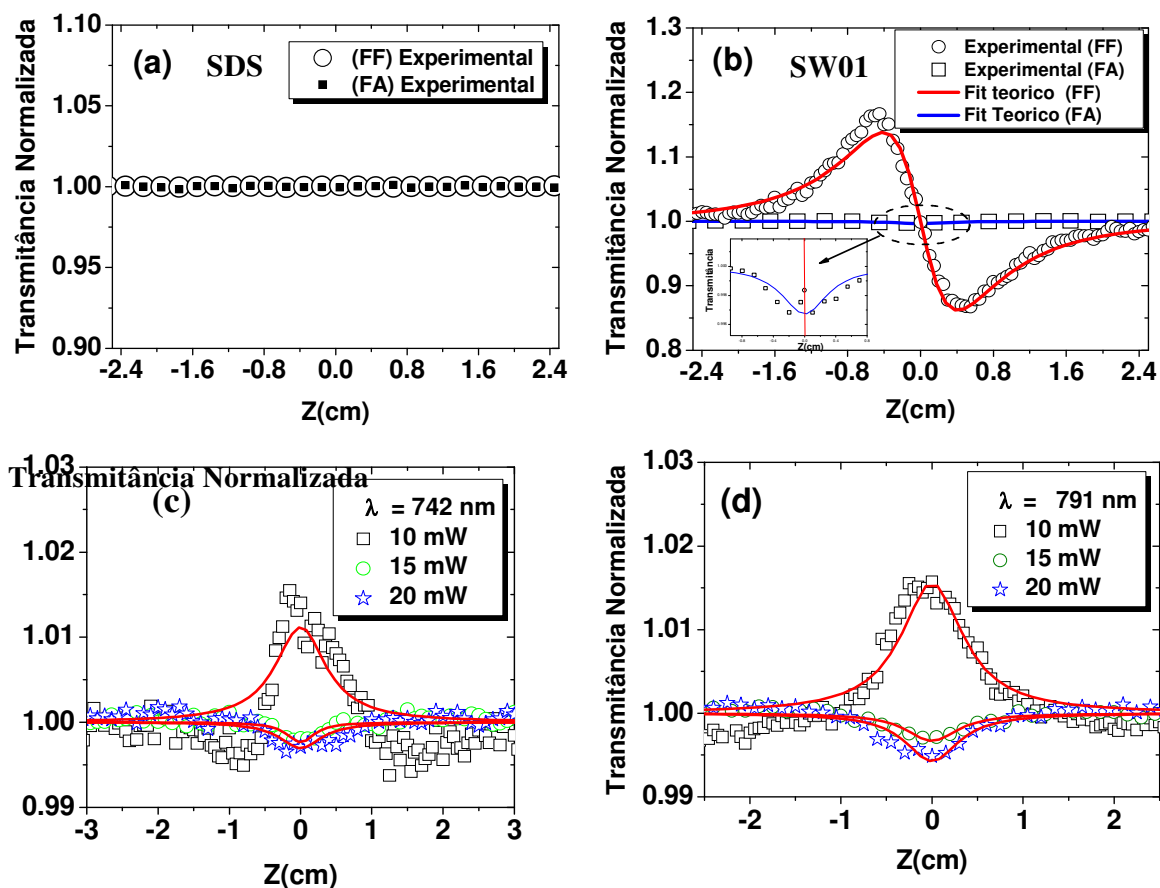
5.2.3 Varredura-Z

Apresentamos agora os resultados das medidas de caracterização óptica não linear de origem eletrônica n_2 e β , realizadas utilizando a técnica de varredura-Z com laser de alta taxa de repetição utilizado o arranjo experimental descrito na Figura 21, mas sintonizando o laser na região da ressonância dos SWCNTs, 708 - 844 nm para SW01 e 698 - 795 nm para SW02 e ajuste teórico respectivo seguindo o processo descrito na capítulo 4.2.2. Além disso, mostraremos análise e discussões dos dados obtidos para as amostras produzidas pelo método ATPE correspondente às amostras SW01 e SW02 ambas com nanotubos sintetizados pelo método HiPCO e dispersos em SDS. [22, 87, 146, 147].

A Figura 33 (a) mostra os resultados das medidas Z-scan do surfactante sem CNTs, podemos ver que nenhum efeito foi detectado, em ambas configurações FF (círculos) e FA (quadrados). Quer dizer, que o surfactante ajuda na dispersão dos SWCNTs sem adicionar efeitos não lineares nos resultados, então a resposta não linear é devida unicamente aos SWCNTs [14, 50, 148].

Nos resultados das medidas Z-scan para a amostra SW01 na configuração fenda fechada (FF) e fenda aberta (FA) da Figura 33 (b) podemos ver círculos que mostram uma curva de transmitância Z-scan pico-vale, gerada devido à relação FF/FA, quer dizer, o sinal Z-scan (FF) normalizado pela curva lorentziana do sinal Z-scan (FA), gerando uma nova curva cuja mudança na transmitância ΔT é de características puramente refrativas, assim a curva de transmitância do tipo pico-vale é unicamente devido à intensa refração não linear negativa de origem eletrônica ($n_2 < 0$).

Figura 33 – Curvas experimentais Z-scan medidas em 800 nm para (a) Surfactante, FF (círculos) e FA (quadrados), (b) relação FF/FA (círculos) e FA (quadrados), o inset mostra um zoom da região do efeito, (c) e (d) dependência da transmitância com a potência incidente 10, 15 e 20 mW para FF e FA, respectivamente. Em (b), (c) e (d) Linhas de ajustes teóricos em vermelho e azul.



Fonte: AUTOR (2016).

Desta curva obtém-se os valores de n_2 utilizando a Eq. (47), esta curva apresentará uma dependência do sinal em função da potência utilizada 10, 15 e 20 mW. Por outro lado, a curva do tipo lorentziana invertida formada pelos quadrados (região do efeito no inset) corresponde à

absorção não linear ($\beta > 0$), a absorção óptica não linear (β) é calculada do ajuste teórico usando a equação (53) com (37).

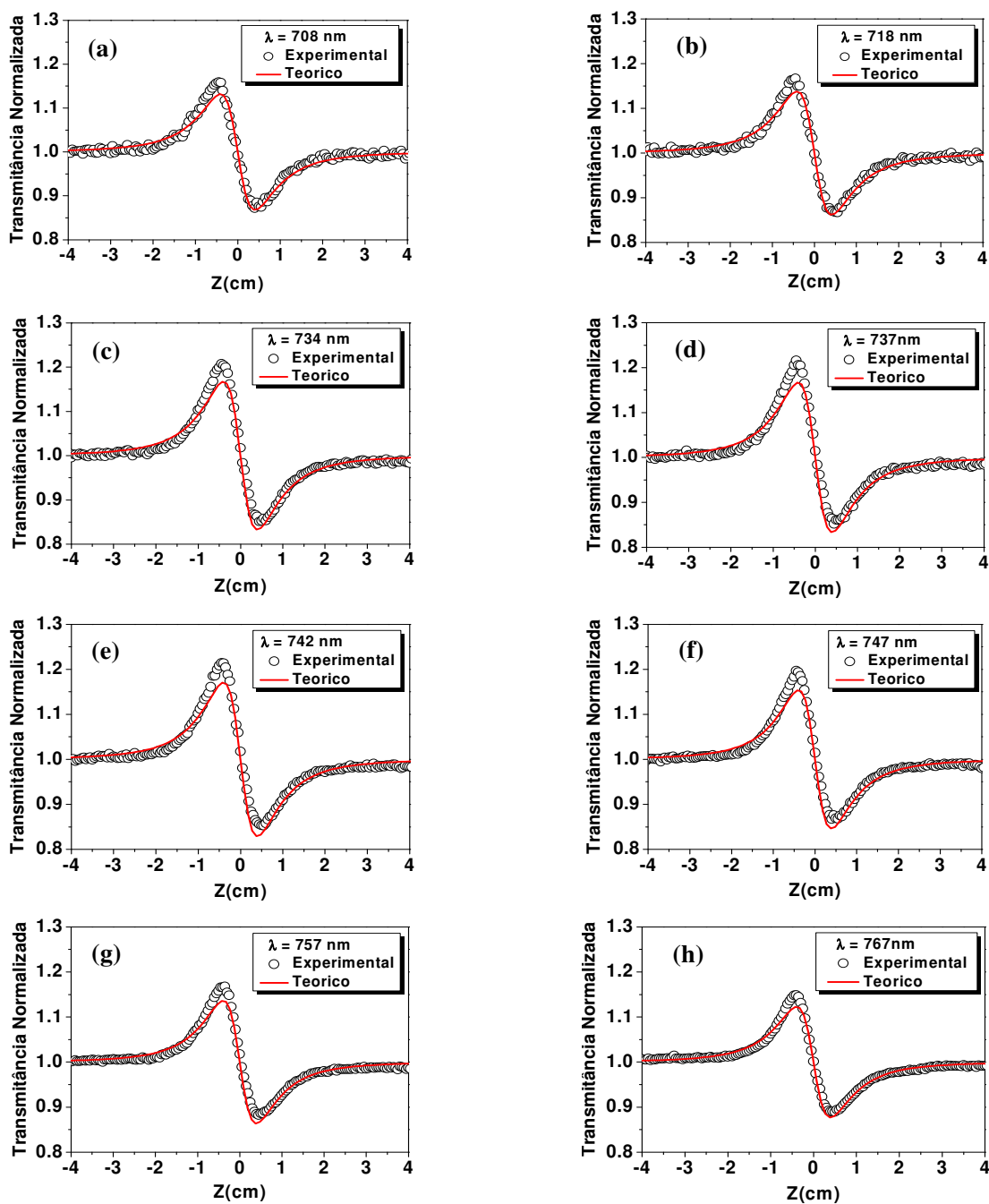
Em todas as curvas as linhas sólidas (azul e vermelha) representam os ajustes teóricos das curvas de Z-scan construídas (em $t = 0$) para o comprimento de onda de 800 nm, utilizando as equações (47) e (53 com 37) para Z-scan (FF) e (FA), respectivamente.

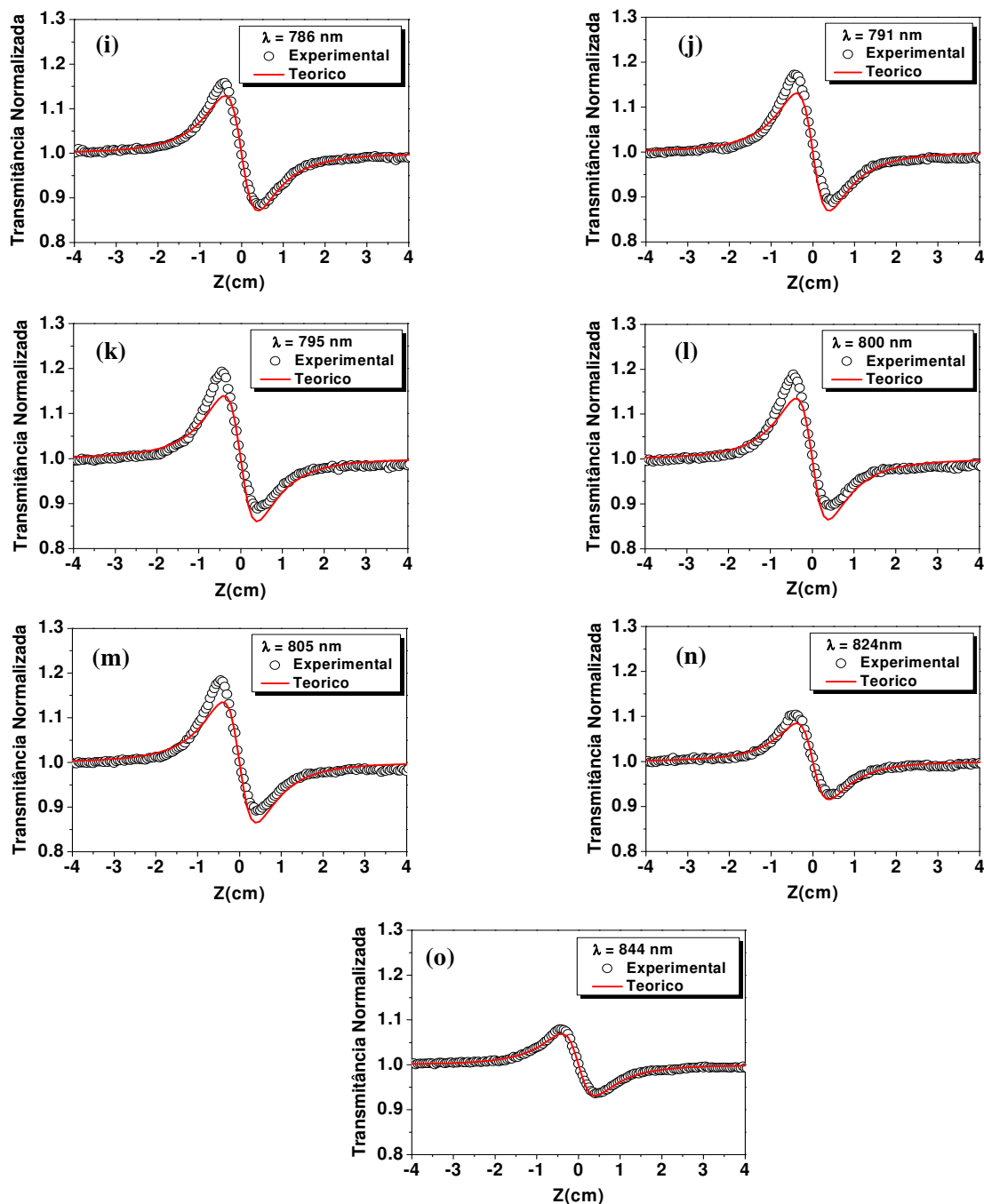
Na Figura 33 (c) e (d), para os comprimentos na região da ressonância dos nanotubos 742 nm e 795 nm, respectivamente. Notamos como muda o sinal de Z-scan (FA) em função da potência, se formando de uma curva do tipo lorentziana para potencia do laser de 10 mW e ocorrendo a inversão da mesma para as potencias de 15 e 20 mW. Este efeito de mudança do sinal β em função das potências chamou a atenção, pois foi observado ao longo de todos os comprimentos de onda que coincidiam com as posições dos picos de absorção, mas não ocorreu onde a absorção era muito baixa. Estas curvas mostram que para baixa potência de 10 mW (quadrados) há absorção saturada SA, quer dizer, quando a amostra se encontra no foco para baixa potência acontecerá saturação da absorção, diminuindo a absorção (absorção não linear negativa, $\beta < 0$) e conseqüentemente, a transmitância aumenta.

Segundo isto o melhor fit para a transmitância, mostra que o efeito de absorção saturada (SA) tem uma fraca contribuição de absorção por dois fótons TPA. Por outro lado, quando aumenta a potência, as curvas para 15 mW (círculos) e 20 mW (triângulos) mudam para um sinal invertido e muito menor, quer dizer, quando a amostra se aproxima do foco o incremento da potência gera um incremento na absorção (absorção não linear positiva $\beta > 0$) diminuindo da transmitância [149, 150]. Além disso os valores de β mudam em função da intensidade. Portanto, este efeito de absorção saturada reversa (RSA) é devido á forte contribuição do processo de absorção de estado excitado (ESA) que ocorre nos estados intermediários reais. Neste caso não há influência do processo de absorção de dois fótons pois este é fraco e envolve estados virtuais [91, 99, 151]. Os CNTs podem ser considerados como absorvedores saturáveis, estes SWCNTs além de serem absorvedores saturáveis ainda apresentam ambos os efeitos SA e RSA [91, 99, 149, 150]. O comportamento de chaveamento dos efeitos SA e RSA em função da intensidade já foi observados em outros trabalhos onde utilizaram materiais como nanopartículas de prata [149], platina [99], polímeros lineares [152], compostos orgânicos (Rodamina B) [153], etc. No entanto não há referências utilizando SWCNTs, fazendo deste estudo um aporte interessante na pesquisa

envolvendo CNTs. As Figuras 34 (a) - (o), mostram algumas curvas experimentais de Z-scan com os respectivos ajustes teóricos (curvas vermelhas), para a relação FF/FA da amostra SW01 na potência (20 mW) nos diferentes comprimentos de onda utilizados.

Figura 34– (a) - (o) Curvas experimentais Z FF/FA para SW01, ajuste teórico em vermelho.

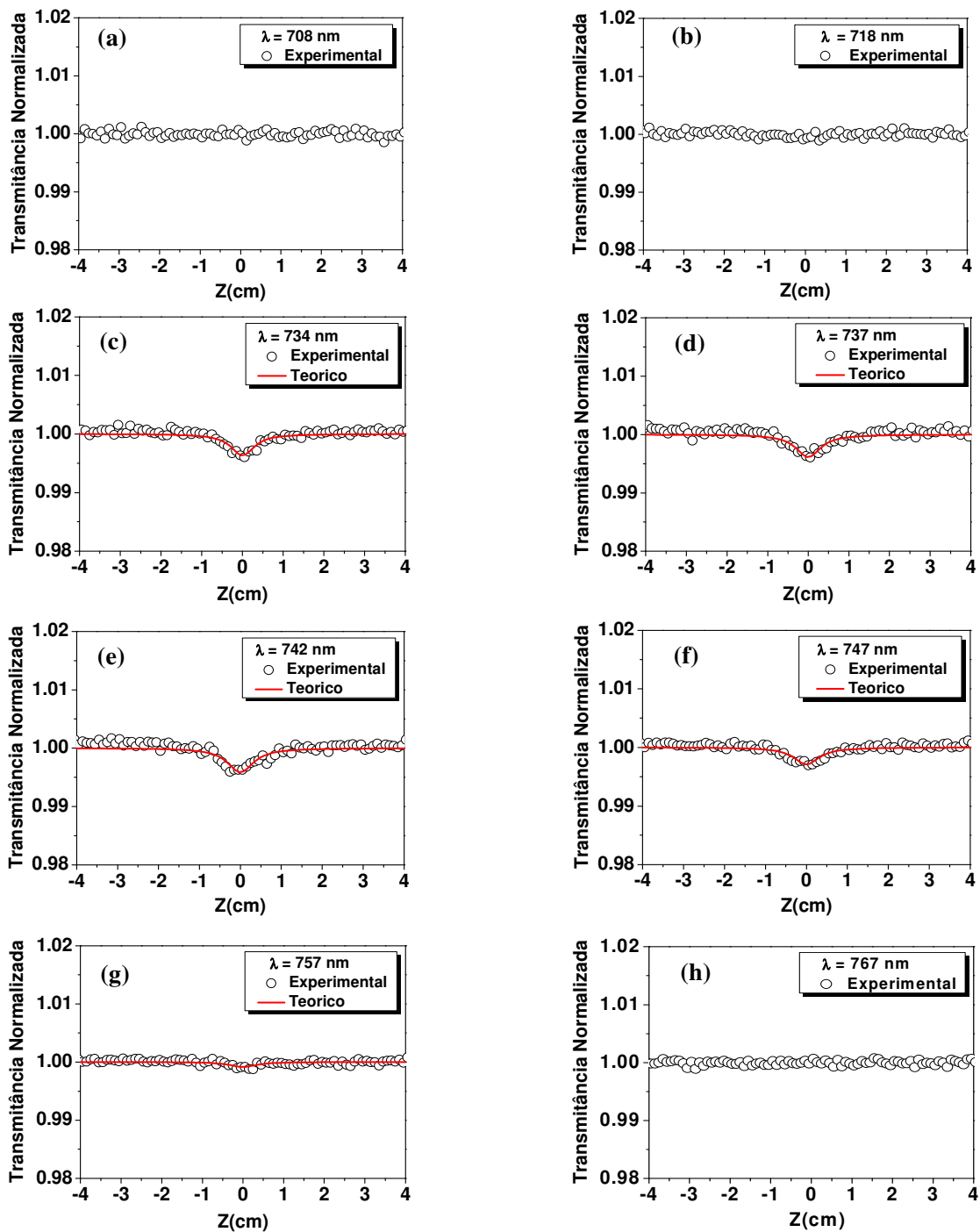


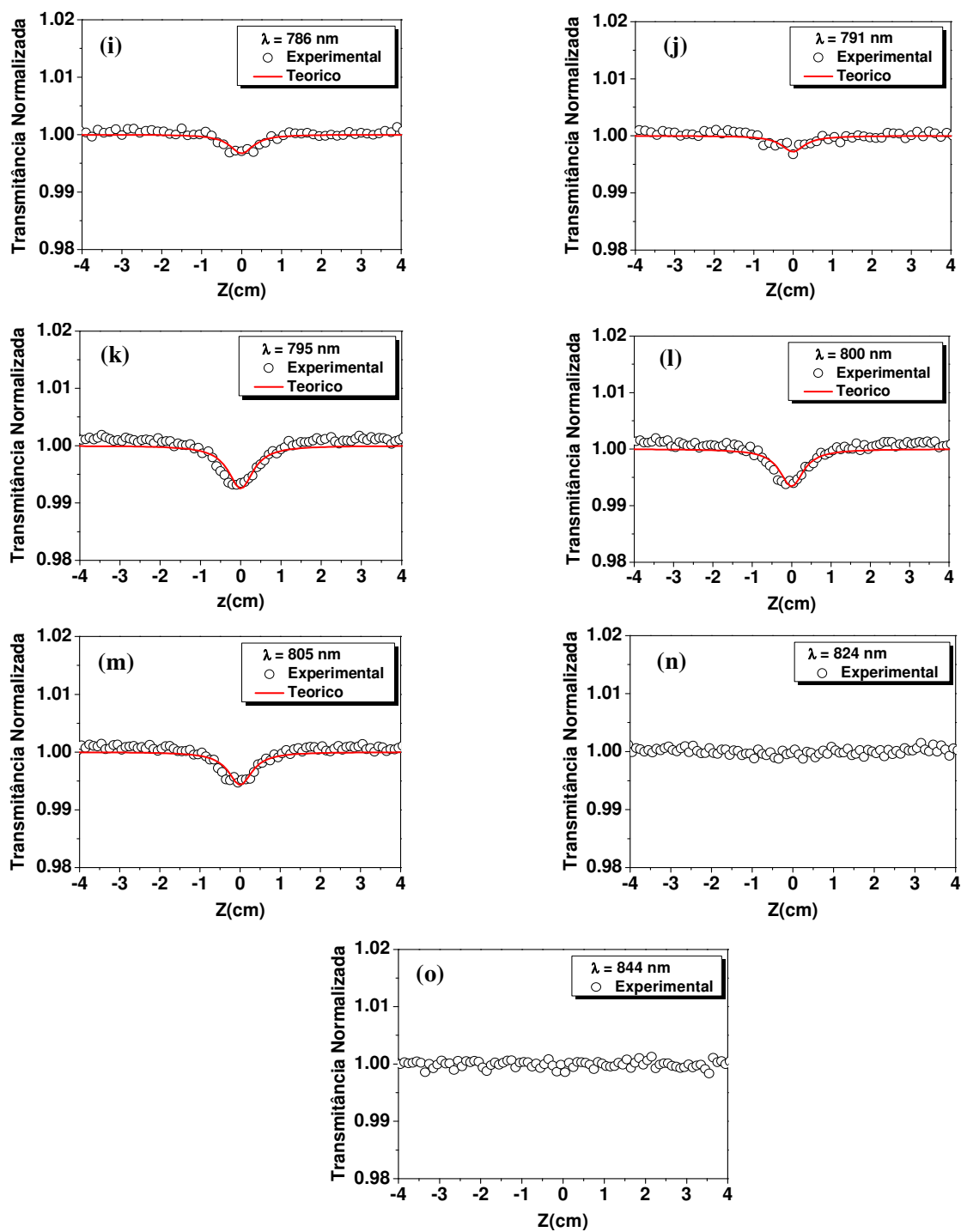


Fonte: AUTOR (2016).

Nas Figuras 35 (a) - (o), são mostradas as respectivas curvas características de Z-scan (FA) para SW01 em 20 mW, para diferentes comprimentos de onda. Em alguns casos (a, b, h, n e o), não foi registrado o sinal ficando apenas uma linha sem possibilidade de realizar o ajuste, devido a que β era inferior à resolução do sistema. No entanto, para os outros casos onde a absorção linear era maior o sinal aumentou, permitindo que o sinal de β fosse registrado.

Figura 35 – (a) - (o) curvas Z-scan (FA) para SW01, ajuste teórico em vermelho.



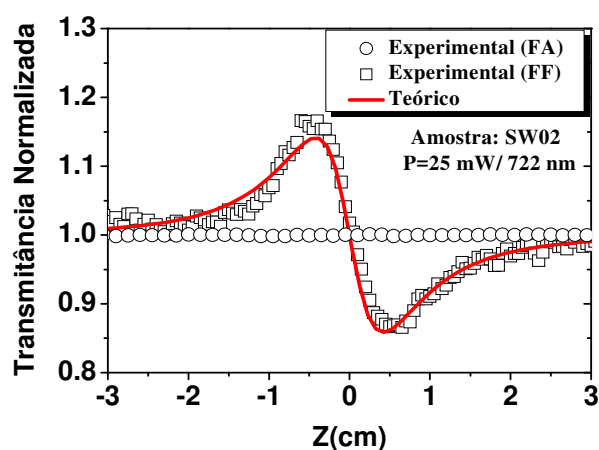


Fonte: AUTOR (2016).

Na Figura 36 são mostradas curvas Z-scan (FF) e (FA) para a amostra SW02 no comprimento de onda do laser de excitação de 722 nm e potência incidente de 25 mW[87].

A curva Z-scan (FF) é formada pelos quadrados com ajuste teórico em vermelho segundo a equação (47). Este comportamento pico-vale é típico de s-SWCNTs com índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$), por outro lado para Z-scan (FA) mostra apenas ruído (círculos), devido a que não foi possível registrar efeitos da absorção nem mesmo aumentando a potência, mas mesmo assim pelo fato de serem CNTs estes devem ter comportamento de absorvedores saturáveis [18].

Figura 36– Curvas experimentais Z-scan para SW02, em 722 nm com 25 mW para FF (quadrados) e FA (círculos), curva vermelha indica o ajuste teórico.

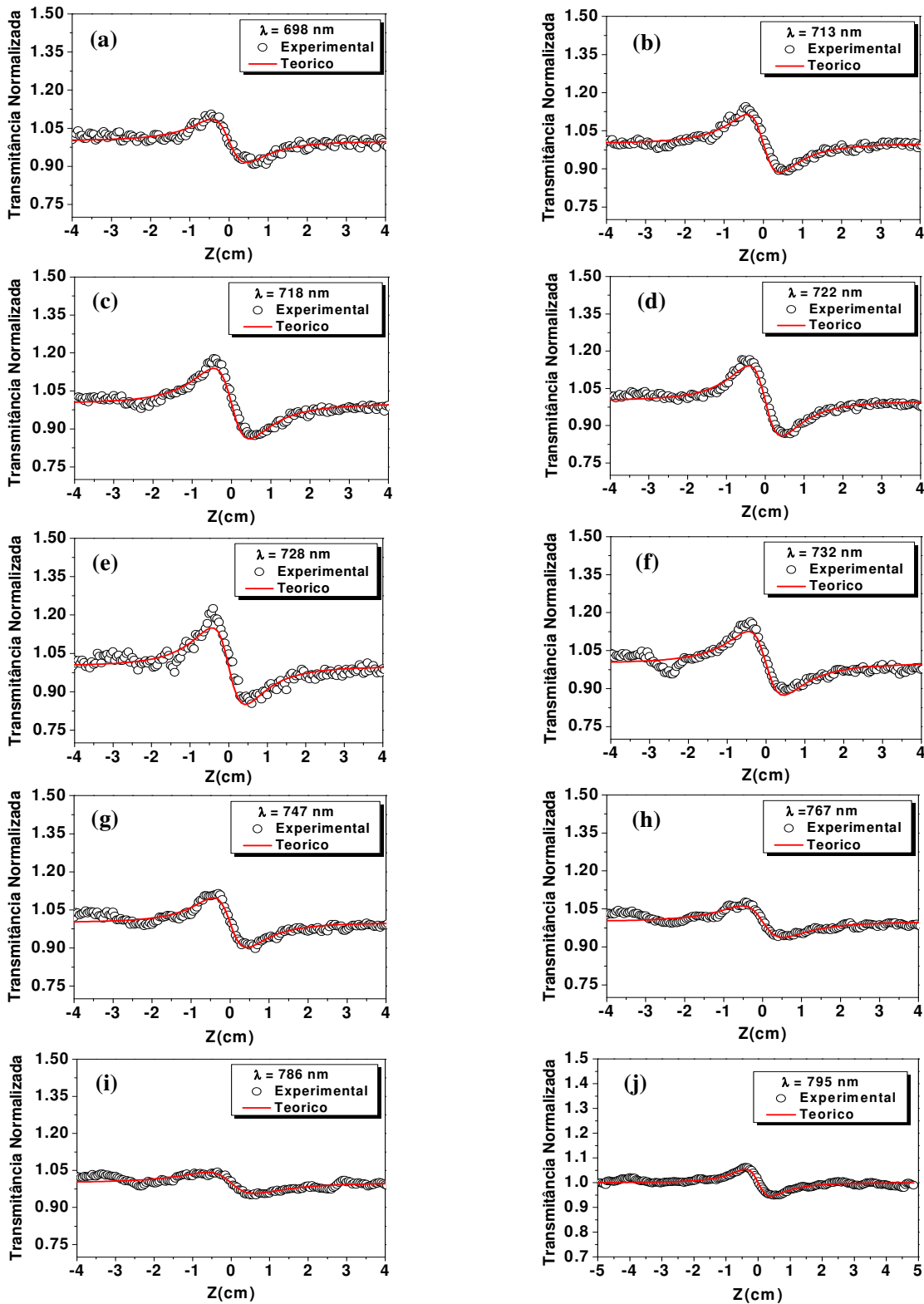


Fonte: AUTOR (2016).

Então a pequena mudança na preparação foi essencial para que esta amostra apresente diferenças significativas tanto na fluorescência, índices quirais (n,m) , níveis de energia, resposta linear, não linear, etc. Portanto, as respostas não lineares são diferentes e isso é evidenciado tanto na refração quanto na absorção não linear, não podendo ser detectado em nenhuma medida o sinal da absorção não linear β devido ao fato deste ser muito menor do que nosso limite de resolução experimental ($1,6 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$), ficando apenas uma linha sem possibilidade de realizar o ajuste [14, 15].

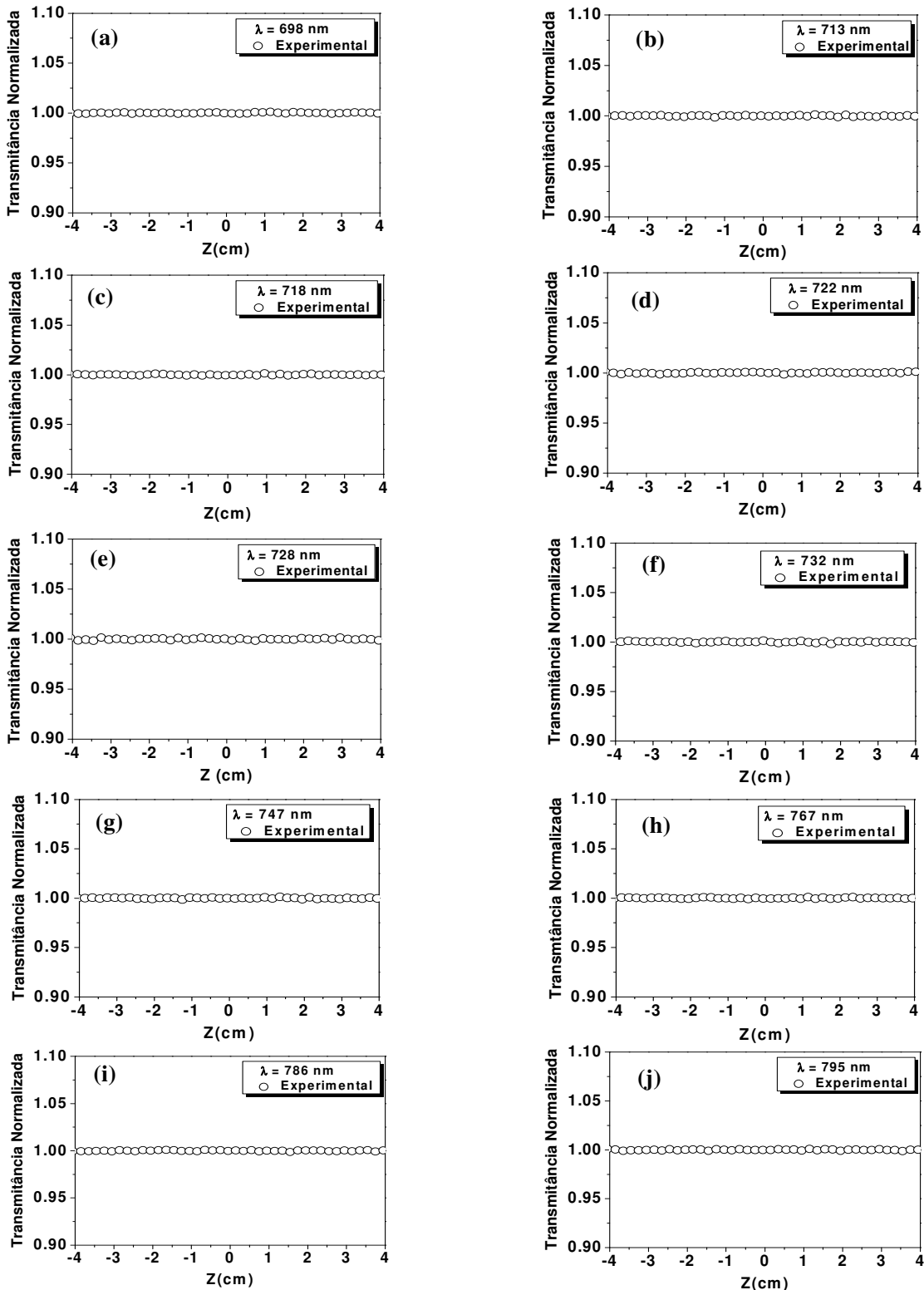
Nas Figuras 37 (a) - (j) e 38 (a) - (j), são mostrados alguns resultados experimentais para Z-scan FF (curva pico-vale) e FA (sem efeito registrado) para a amostra SW02 nos comprimentos de onda utilizados (698 até 795 nm) em 25 mW, com os respectivos ajustes teóricos.

Figura 37 – (a) - (j) curvas Z-scan (FF) para SW02, ajuste teórico em vermelho.



Fonte: AUTOR (2016).

Figura 38 – (a) - (j) curvas Z-scan (FA) para SW02.

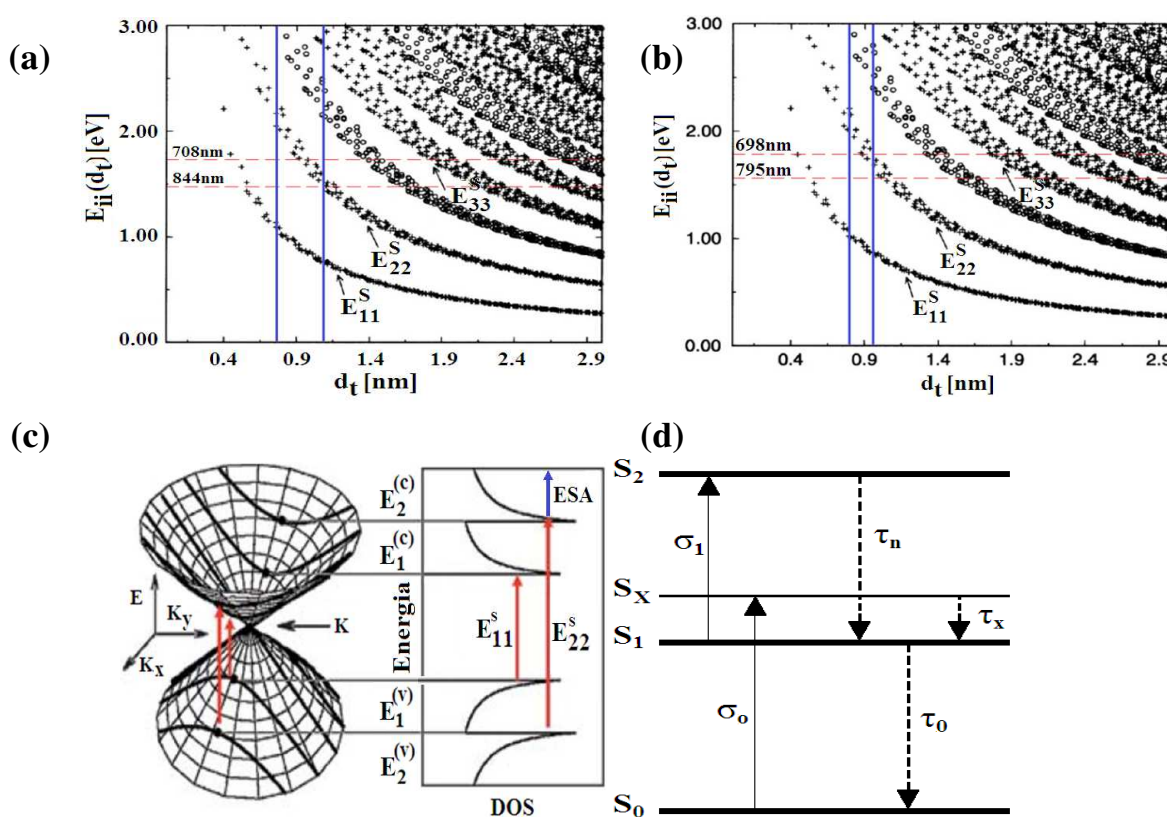


Fonte: AUTOR (2016).

5.2.3.1 Análise utilizando mapas de Kataura e níveis de energia

Sabendo o comportamento da absorção não linear dos nanotubos, pode ser realizada uma análise de muito interesse envolvendo os diâmetros, densidade eletrônica dos estados e níveis de energia para os processos SA e RSA, isto é, calculando o diâmetro e identificando as energias de band gap para estes s-SWCNTs mediante os índices quirais localizados nos mapas de contorno de intensidade de fluorescência da Figura 32 (a) e (b) para a amostra SW01 e SW02, respectivamente. Dados de energia excitônicas E_{ii}^S localizadas entre as singularidades de van Hove (vHs) para os s-SWCNTs, podem ser localizados num mapa de Kataura típico [51] onde são plotadas as energias de transições para s-SWCNTs e m-SWCNTs em função do diâmetro do tubo [51, 70, 154], como mostra a Figura 39 (a) para SW01 e (b) para SW02.

Figura 39 – Mapa Kataura para (a) SW01 e (b) SW02, (c) Relação de dispersão $E(k)$ (à esquerda) e representação esquemática da (DOS) de s-SWCNTs com energia de separações E_{ii}^S entre VHSs (direita) e (d) esquema de níveis de energia para os processos SA e RSA.



Fonte: DRESSELHAUS (2002) [70] e BARBOSA NETO (2006) [92], adaptado pelo autor.

Nos mapas localizamos as energias de excitação E_{22} associadas a cada comprimento de onda do laser 708 nm (1,75 eV) até 844 nm (1,47 eV) para SW01 e 698 (1,78 eV) até 795 nm (1,56 eV) para SW02, em ambos os casos as linhas horizontais pontilhadas na cor vermelha indicam a faixa dos comprimentos de onda com as respectivas energias e as linhas verticais sólidas em azul indicam a faixa de diâmetros de intensidades predominantes, assim ambas as linhas cobrem uma região de CNTs correspondentes à energia de excitação E_{22}^S [155]. No trabalho de Nemilentsau e colaboradores [128], foram observados muitos picos de ressonância na resposta não linear de CNTs devido às transições multi-fótons entre as VHSs. Para a geração do terceiro harmônico podem contribuir três transições de fótons, no entanto, a partir de cálculos teóricos, transições de um e dois fótons também podem contribuir para este efeito, mas em faixas espectrais distintas. De fato para $\chi_{iiii}^{(3)}(-\omega, \omega, \omega, -\omega)$, transições de dois fótons também podem dar uma contribuição importante para a geração de picos espectrais nas respostas não lineares associados a este elemento tensor [45].

Na Figura 39 (c), são identificadas com setas vermelhas as energias excitônicas, predominante E_{22}^S que vai da banda de valência até a banda de condução nas VHSs, daí decai emitindo “fluorescência” E_{11}^S . Em CNTs ocorre (SA), então em ambas as mostras SW01 para 10 mWe SW02 para 15 e 30 mW ocorrerá (SA), portanto na amostra SW02 mesmo não registrando SA é bem provável que esteja acontecendo dito efeito [18].

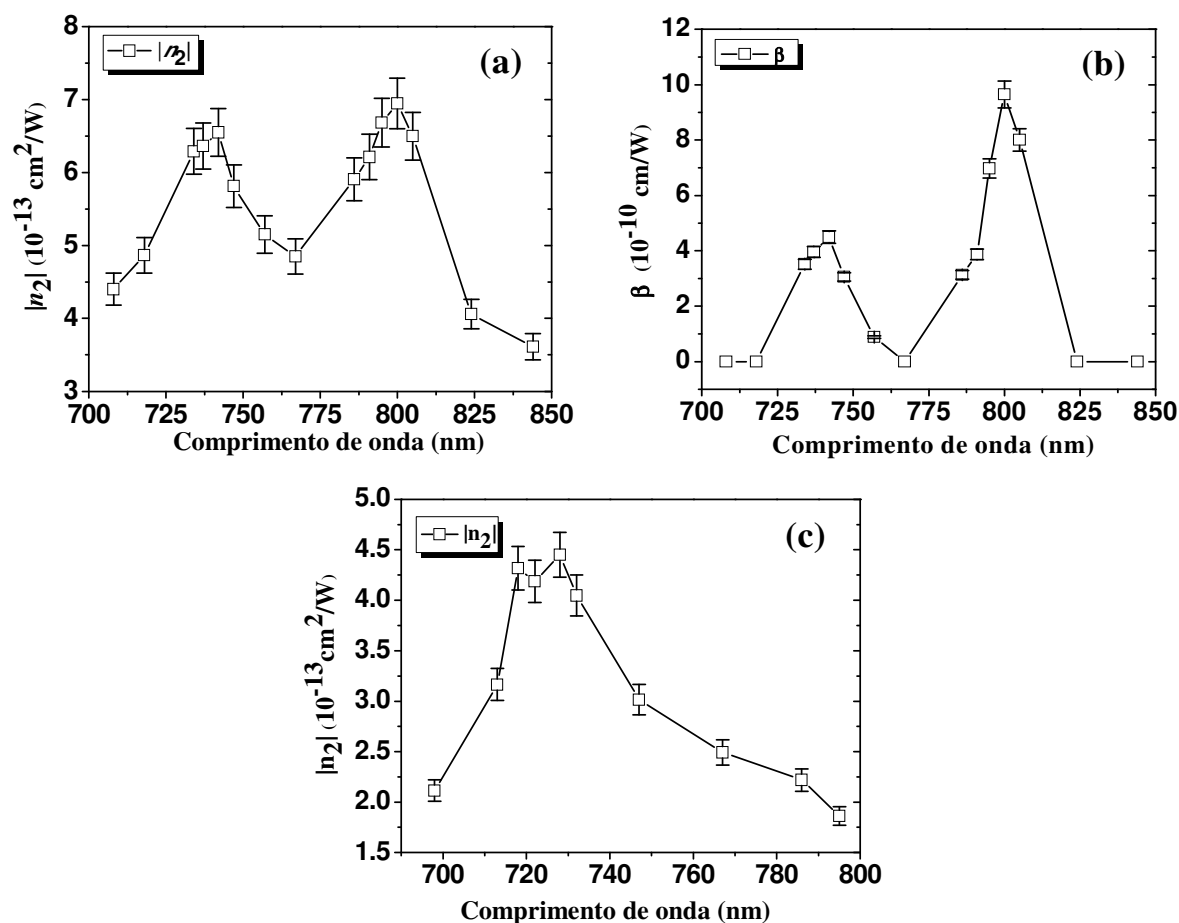
Na Figura 39 (d) podemos interpretar este processo (SA) utilizando algumas das multi-etapas, dos níveis de energia para ambas as amostras como foi explicado na fundamentação teórica da seção (2.4.1), onde os elétrons são excitados passando de um estado fundamental para um subestado vibracional ($S_0 \rightarrow S_x$) localizado no estado singleto S_1 , com uma seção de absorção transversal σ_0 . Seguidamente os elétrons decaem rapidamente para o estado singleto S_1 e a continuação relaxam para o estado fundamental emitindo fluorescência ($S_x \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$) [156]. Por outro lado, quando SW01 é excitada com potências maiores de 15 e 20 mW, acontecerá uma grande população de portadores de carga na banda de condução que mudará temporalmente, agora estes s-SWCNTs apresentam (RSA) acontecendo uma excitação de elétrons do nível S_0 para S_1 e daí para estados de energia mais elevados S_2 seguidamente este estado excitado decai rapidamente para S_1 até o estado fundamental como mostrado na Figura 39 (d), isto devido à

processo de absorção de estado excitado ESA, de modo que a energia de excitação é predominantemente ressonante com E_{22} [157]. Na Figura 39 (c) também podemos ver que este processo (RSA) acontece destes estados (seta vermelha) para outros níveis de maior energia (seta azul) devido a processo ESA[94, 151, 157].

5.2.3.2 $|n_2|$ e β em função do comprimento de onda

As medidas Z-scan em função do comprimento de onda 708 - 844 nm, para a amostra SW01, mostram a formação das curvas de dispersão com os valores do índice de refração não linear em módulo $|n_2|$ e absorção não linear β na Figura 40 (a) e (b), respectivamente.

Figura 40 – Curvas de dispersão: (a) Refração não linear em módulo $|n_2|$ para SW01, (b) Absorção não linear β SW01 e (c) Refração não linear em módulo $|n_2|$ para SW02.



Fonte: AUTOR (2016).

Por outro lado a Figura 40 (c) mostra os resultados das medidas em função do comprimento de onda (698 a 795 nm) para a amostra SW02, nela podemos ver a formação da curva de dispersão $|n_2|$. Para esta amostra não foi possível obter uma curva β , pois não deu nenhum efeito inclusive mudando a potência como mostraram as curvas das Figuras (36) e (38). Em todos os casos os quadrados representam os dados experimentais e as linhas tracejadas são guia para os olhos.

Em todos os casos percebemos que $|n_2|$ e β incrementam significativamente com um valor máximo ao redor dos comprimentos 742 e 800 nm para SW01 e 728 nm para SW02. Estes comprimentos concordam com os picos da banda de absorção linear, de modo que os comportamentos das curvas de dispersão reproduzem o comportamento da absorção linear e são bem próximos com os picos proeminentes na fluorescência.

Estas amostras mostraram uma distribuição de diâmetros similares, com estrutura e níveis eletrônicos diferentes que influenciam na não linearidade. Ambas tem comportamento diferente na absorção linear, e agora a não linearidade também mostrou uma resposta diferente, no entanto para cada amostra o comportamento linear e não linear foi bem parecido, este comportamento da não linearidade indica que estes SWCNTs foram excitados ressonantemente com um fóton (comprimento de onda do laser em ressonância com a banda de absorção dos SWCNTs), isso é uma coisa que torna este trabalho interessante, pois estas respostas não tinham sido vistas em nenhum outro trabalho [14, 15, 127].

Portanto, a alta não linearidade observada no comportamento de $|n_2|$ e β é associada com a transição de um fóton em alta ressonância com a banda de absorção dos s-SWCNTs e o forte efeito de absorção ESA, de modo que a amostra SW01 mostra duas ressonâncias para $|n_2|$ e β , por outro lado para SW02 mostra uma ressonância. Para o caso do comportamento da absorção quando apresentou RSA pode-se dizer que dito comportamento seja gerado pelo processo ESA que satura a absorção [91, 151]. Assim também estes resultados não lineares para SW01 e SW02 apresentam boa concordância com a faixa de valores encontrados na literatura [15, 20, 128, 130].

5.2.3.3 Figuras de mérito

Nestas amostras também avaliamos o potencial para aplicações de comutação totalmente óptica, sendo evidenciado que satisfazem as condições para as figuras de mérito $|W|$ e $|T|$ para SW01 e $|W|$ para SW02. Estes dados são mostrados nas Tabelas 5 e 6 para SW01 e SW02, respectivamente, adicionalmente são mostradas a largura da linha espectral do pulso (*Pulse's linewidth*), duração de pulso (*pulse's time duration*), absorção linear, $|n_2|$ e β , podemos ver estes resultados não lineares para SW01 e SW02 apresentam boa concordância com a faixa de valores encontrados na literatura [15, 20, 130].

Tabela 5 – Propriedades ópticas dos s-SWCNTs: SW01.

λ (nm)	Pulse's linewidth (nm)	Pulse's time duration (fs)	α_0 (cm ⁻¹)	$ n_2 $ (10 ⁻¹³ cm ² /W)	β (10 ⁻¹⁰ cm/W)	$ W $	$ T $
708	12,62	58,38	1,467	4,40	0	3,36	0
718	13,10	57,85	2,002	4,87	0	2,68	0
734	13,73	57,66	3,001	6,29	3,52	2,26	0,08
737	13,83	57,73	3,060	6,36	3,96	2,23	0,10
742	13,91	58,16	2,811	6,55	4,50	2,49	0,10
747	13,93	58,88	2,314	5,81	3,06	2,66	0,08
757	14,20	59,34	1,623	5,15	0,89	3,32	0,03
767	14,14	61,16	1,656	4,85	0	3,02	0
786	14,16	64,13	2,264	5,91	3,13	2,63	0,08
791	14,21	64,72	2,867	6,21	3,87	2,17	0,10
795	14,25	65,25	3,022	6,68	6,98	2,20	0,17
800	14,32	65,70	2,924	6,95	9,65	2,35	0,22
805	14,47	65,84	2,235	6,50	8,01	2,86	0,20
824	14,94	66,81	1,159	4,06	0	3,36	0
844	15,21	68,83	0,490	3,61	0	6,90	0

Fonte: AUTOR (2016).

A Tabela 5 mostra que para a amostra SW01 o índice de refração não linear é grande o suficiente para realizar operações de comutação ópticas em espessuras comparáveis ao

comprimento de absorção. Estes resultados mostram que os s-SWCNTs têm grande comprimento de absorção em 742 nm e 800 nm e cumprem ambas as condições de figura de mérito $|W|$ e $|T|$ em todos os comprimentos de onda da região da ressonância. Portanto, podem ser utilizados como materiais de grande potencial para aplicações em dispositivos de comutação ultrarrápida totalmente óptica (regime de femtossegundo), absorvedores saturáveis para melhorar a eficiência em cavidades laser, etc. [17, 28, 95, 158-160], também neste caso a inversão do comportamento SA para RSA, pode ser aproveitada para modificar as suas utilidades de acordo com a intensidade utilizada, seja para gerar pulsos ultracurtos no regime mode-locked em lasers ou como dispositivos de proteção como limitadores ópticos. Os SWCNTs presentes na amostra SW01 são importantes devido a suas bandas de ressonância na região NIR ou IR, pois a maior parte do éxciton induzido participa na emissão, o que a torna interessante para aplicações fotônicas, especialmente para a realização de fontes ópticas com base em nanotubos de carbono [10, 50].

Tabela 6 – Propriedades ópticas do s-SWCNTs: SW02.

λ (nm)	Pulse's linewidth (nm)	Pulse's time duration (fs)	α_0 (cm^{-1})	$ n_2 $ ($10^{-13}\text{cm}^2/\text{W}$)	$ W $
698	13,45	53,19	1,133	2,11	2,11
713	12,83	58,19	1,489	3,17	2,36
718	13,10	57,85	1,866	4,32	2,55
722	13,26	57,84	2,160	4,19	2,13
728	13,52	57,85	2,114	4,45	2,29
732	13,66	57,65	1,846	4,05	2,37
747	13,93	58,88	0,881	3,01	3,62
767	14,14	61,16	0,591	2,49	4,35
786	14,16	64,13	0,286	2,22	7,80
795	14,25	64,72	0,304	1,86	6,10

Fonte: AUTOR (2016).

Na Tabela 6 para amostra SW02, determinamos a figura de mérito $|W|$, absorção linear, *Pulse's linewidth*, *Pulse's time duration* e $|n_2|$. Notamos que estes s-SWCNTs cumprem a

condição da figura de mérito $|W|$ em todos os comprimentos de onda trabalhados, então estes SWCNTs tem a capacidade para possíveis aplicações em chaveamento óptico ultrarrápido, por outro lado não foi possível avaliar a figura de mérito $|T|$, pois esta depende da absorção não linear que neste caso é muito menor do que a resolução de nosso sistema Z-scan ($1,6 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$) [15, 53].

Devido a que estas amostras SW01 e SW02 cumprem com pelo menos alguma das condições das figuras de mérito, faz deles materiais promissores para aplicações de chaveamento óptico ultrarrápido, modificadores de propriedades em sensores de ressonância de plasma de superfícies em fibras, etc. [17, 28, 135, 160].

Por um lado, SW01 tem potencial para aplicações como em dispositivos de chaveamento óptico ultrarrápido e ainda pode ser aproveitado o comportamento da absorção não linear Saturada e Reversa para modificar as suas utilidades de acordo com a potência utilizada, por outro lado, SW02 pode ser útil para aplicações de chaveamento óptico ultrarrápido e ainda ser muito melhor do que SW01, pois possui β baixo que faz dele um material apropriado para aplicações de chaveamento óptico ultrarrápido, devido a que o parâmetro $|T|$ depende de β .

$|T|$ será mais baixa quando β seja grande, nesse caso o material é inferior para aplicações de chaveamento óptico ultrarrápido [15, 161].

Portanto, segundo estes resultados podemos fazer uma comparação entre a amostra SW6,5 e as outras amostras SW01 e SW02. Estimando o valor mínimo de β ($1,6 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$) que nosso sistema pode medir e a figura de mérito $|T|$, concluindo que SW02 é melhor para aplicações de chaveamento óptico do que SW6,5. Isto é consistente com o fato que SW02 e SW6,5 mostraram não linearidade refrativa baixa e, portanto, o efeito de absorção não linear foi muito baixo para ser detectado. Por outro lado, a amostra SW01 apresentou índice de refração alto comparado com as outras amostras, e apresentou efeito de absorção não linear principalmente na região das bandas de absorção [126, 162].

Finalmente, neste trabalho, as amostras coloidais contendo SWCNTs foram estudadas mediante a técnica Z-scan (FF) e (FA) sendo feita a excitação mediante um laser pulsado de femtossegundo pulsado sintonizado nos diferentes comprimentos de onda ao redor da banda de absorção de cada amostra. Assim foi comprovado que estas três amostras apresentam índice de

refração não linear negativo ($n_2 < 0$) e absorção saturada e reversa para SW01, não sendo registrado efeitos de absorção não linear para SW02 e SW6,5 possivelmente por estes efeitos serem muito pequenos para a resolução do sistema Z-scan, dito comportamento não linear é devido a processos de absorção de um fóton.

Só no caso da amostra SW01 foi mostrado que podem acontecer efeitos de absorção saturada e reversa dependentes da potência, característica que pode ser também aproveitada.

Finalmente em todas as amostras foram avaliadas as figuras de mérito, sendo que todas cumprem com pelo menos uma das condições, portanto, tem grande potencial para diversas aplicações na área da óptica não linear ultrarrápida [17, 28, 135, 160].

5.3 Conclusão

Em conclusão, utilizando a técnica de varredura Z com gerenciamento térmico, medimos a não linearidade óptica de origem eletrônica. Ambas as amostras coloidais contendo nanotubos semicondutores de parede única tiveram resposta refrativa negativa ($n_2 < 0$) e absorção para o caso da amostra SW01. Foram obtidas curvas de dispersão ao longo da banda de absorção mostrando o comportamento concordante com a banda de ressonância ponto a ponto, indicativo do processo de absorção devido a um fóton.

Os efeitos de absorção saturada (SA) com fraca contribuição de absorção de dois fótons e saturada reversa (RSA) devido à absorção de estado excitado mostrados pela amostra SW01 indicam que este material tem um grande potencial para diversas aplicações mudando o regime de intensidade podendo ser utilizado tanto como material para geração de modo-locked em sistemas laser e como limitador óptico para proteção contra radiações intensas.

Finalmente foram avaliadas as figuras de mérito em ambas as amostras, indicando que estes materiais são promissores para aplicações de chaveamento ultrarrápido totalmente óptico.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho de tese utilizamos a técnica de varredura-Z para estudar as propriedades ópticas não lineares em amostras coloidais contendo nanotubos de carbono semicondutores de parede única, baseados nos resultados dos experimentos realizados podemos concluir que:

- A) Com a varredura-Z ao redor da banda de absorção Vis-NIR foram geradas curvas de dispersão do origem eletrônico para índice de refração negativo ($n_2 < 0$) e absorção β que mostram um comportamento similar com a banda de absorção devido a processos de absorção de um fóton.
- B) A mudança na potência gerou um comportamento de absorção saturada e saturada reversa simultâneo apenas para a amostra SW01, mostrando que este material pode ser utilizado em diferentes aplicações mudando o regime de intensidade.
- C) As informações da fluorescência e da absorção permitiram identificar as transições eletrônicas específicas nas singularidades de Van Hove, podendo ser relacionadas com o esquema de níveis de energia para processos de absorção saturada SA e reversa RSA, efeitos atribuídos a processos de absorção de dois fótons e de estado excitado (ESA).
- D) Estes SWCNTS cumprem com as figuras de mérito $|W|$ e $|T|$, portanto, são materiais promissores para possíveis aplicações em dispositivos de chaveamento ultrarrápido totalmente óptico.

REFERÊNCIAS

1. **AGRAWAL, G.**, *Sistemas de Comunicação Por Fibra Óptica, Tradução da 4ª Edição*. Vol. 4. 2014: Elsevier Brasil.

2. **Ramaswami, r.**, K.N. Sivarajan, and G.H. Sasaki, *Optical Networks, A practical Perspective third edition*. 3 edition ed. 2010, USA. 893.
3. **HERBST, M.H.**, M.I.F. Macêdo, and A.M. Rocco, *Technology of carbon nanotubes: trends and perspectives of a multidisciplinary area*. Química Nova, 2004. **27**(6): p. 986-992.
4. **OHTSU, M.**, et al., *Nanophotonics: design, fabrication, and operation of nanometric devices using optical near fields*. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2002. **8**(4): p. 839-862.
5. **THOSTENSON, E.T.**, Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
6. **LU, G.**, et al., *Large optical third-order nonlinearity of composite thin film of carbon nanotubes and BaTiO₃*. Chemical Physics Letters, 2005. **407**(4-6): p. 397-401.
7. **IJIMA, S.**, *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
8. **SUZUKI, S.**, *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*. 1 edition ed. 2013, Croatia: InTech. 404.
9. **POPOV, V.N.**, *Carbon nanotubes: properties and application*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2004. **43**(3): p. 61-102.
10. **YAMASHITA, S.**, Y. Saito, and J.H. Choi, *Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications*. 1st edition ed. 2013, Japan. 416.
11. **KIM, D.-H.**, et al., *Electrical conductivity enhancement of metallic single-walled carbon nanotube networks by CoO decoration*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(15): p. 6980-6985.
12. **KUILA, T.**, et al., *Recent advances in graphene-based biosensors*. Biosensors and Bioelectronics, 2011. **26**(12): p. 4637-4648.
13. **IJIMA, S.** and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-605.
14. **VALADÃO, D.R.B.**, et al., *Investigation of the electronic nonlinear refraction index of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants*. Optical Materials Express, 2012. **2**(6): p. 749-756.
15. **BRANDÃO-SILVA, A.C.**, et al., *Near infrared nonlinear refractive index dispersion of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotube colloids*. Carbon, 2014. **77**: p. 939-946.
16. **BUSCH, G.**, et al., *Photobleaching and recovery times of the mode-locking dye DODCI*. Chemical Physics Letters, 1975. **33**(3): p. 412-416.

17. **BAEK, I.H.**, et al., *Single-walled carbon nanotube saturable absorber assisted high-power mode-locking of a Ti:sapphire laser*. Optics Express, 2011. **19**(8): p. 7833-7838.
18. **HAUS, H.**, *Theory of mode locking with a slow saturable absorber*. Quantum Electronics, IEEE Journal of, 1975. **11**(9): p. 736-746.
19. **LIU, Z.B.**, et al., *Enhanced Optical Limiting Effects in Porphyrin-Covalently Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced materials, 2008. **20**(3): p. 511-515.
20. **SEO, J.**, et al. *Third-order optical nonlinearities of singlewall carbon nanotubes for nonlinear transmission limiting application*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2006. IOP Publishing.
21. **SHIRK, J.S.**, *Protecting the War Fighter's Vision In a Laser-Rich, Battlefield Environment*. Optics and Photonics News, 2000. **11**(4): p. 19-23.
22. **GNOLI, A.**, L. Razzari, and M. Righini, *Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects*. Opt Express, 2005. **13**(20): p. 7976-81.
23. **LIU, Z.**, et al., *Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(2): p. 021902.
24. **BRONIKOWSKI, M.J.**, et al., *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2001. **19**(4): p. 1800-1805.
25. **LIU, H.**, T. Tanaka, and H. Kataura, *One-step separation of high-purity (6, 5) carbon nanotubes by multicolumn gel chromatography*. physica status solidi (b), 2011. **248**(11): p. 2524-2527.
26. **KITIYANAN, B.**, et al., *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts*. Chemical Physics Letters, 2000. **317**(3-5): p. 497-503.
27. **FAGAN, J.A.**, et al., *Isolation of >1 nm Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species Using Aqueous Two-Phase Extraction*. ACS Nano, 2015. **9**(5): p. 5377-5390.
28. **STEGEMAN, G.I.** *Material figures of merit and implications to all-optical waveguide switching*. 1993.
29. **SAITO, R.**, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. Vol. 35. 1998: World Scientific.
30. **BENEDEK, G.**, P. Milani, and V.G. Ralchenko, *Nanostructured Carbon for Advanced Applications: Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Nanostructured Carbon for Advanced Applications Erice, Sicily, Italy July 19-31, 2000*. Vol. 24. 2001: Springer Science & Business Media.

31. **BAILEY, P.S.** and C.A. Bailey, *Química Orgánica: conceptos y aplicaciones*. 1998: Pearson Educación.
32. **GULDI, D.M.** and N. Martin, *Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*. 2010, Germany. 562.
33. **DE MENEZES, V.M.**, *NANOTUBOS DE CARBONO INTERAGINDO COM VITAMINAS B3 EC: UM ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS*.
34. **NETO, A.C.**, et al., *The electronic properties of graphene*. *Reviews of modern physics*, 2009. **81**(1): p. 109.
35. **KROTO, H.W.**, et al., *C 60: buckminsterfullerene*. *Nature*, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
36. **CHEN, W.**, et al., *Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films*. *Applied Surface Science*, 2005. **252**(5): p. 1404-1409.
37. **DAI, H.**, *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. *Surface Science*, 2002. **500**(1-3): p. 218-241.
38. **YAMASHITA, S.** *Photonic and optoelectronic applications of carbon nanotube and graphene*. in *Communications and Photonics Conference (ACP), 2012 Asia*. 2012.
39. **GAO, C.**, et al., *The new age of carbon nanotubes: an updated review of functionalized carbon nanotubes in electrochemical sensors*. *Nanoscale*, 2012. **4**(6): p. 1948-63.
40. **DRESSELHAUS, M.**, G. Dresselhaus, and R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*. *Carbon*, 1995. **33**(7): p. 883-891.
41. **HAMADA, N.**, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules*. *Physical Review Letters*, 1992. **68**(10): p. 1579.
42. **DRESSELHAUS, M.S.**, et al., *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. *Physics reports*, 2005. **409**(2): p. 47-99.
43. **DRESSELHAUS, M.S.**, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. 1996: Academic press.
44. **SAITO, S.** and A. Zettl, *Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene*. 1st edition ed. 2008, UK. 232.
45. **ARAUJO, P.T.**, et al., *Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes*. *Physical Review Letters*, 2007. **98**(6): p. 067401.
46. **GONÇALVES, R.D.**, *Propriedades estruturais e eletrônicas de nanotubos e nanofitas BxCyNz: um estudo por primeiros princípios*. 2013.

47. **OLIVEIRA, I.S.** and V.L. de Jesus, *Introdução à física do estado sólido*. 2005: Editora Livraria da Física.
48. **SAMSONIDZE, G.G.**, et al., *Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters*. Applied physics letters, 2004. **85**(23): p. 5703-5705.
49. **SCHEIBE, B.**, et al., *Separation of surfactant functionalized single-walled carbon nanotubes via free solution electrophoresis method*. Open Physics, 2011. **9**(2): p. 325-329.
50. **O'CONNELL, M.J.**, et al., *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 2002. **297**(5581): p. 593-596.
51. **KATAURA, H.**, et al., *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Metals, 1999. **103**(1-3): p. 2555-2558.
52. **GFROERER, T.H.**, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. 2006, John Wiley & Sons, Ltd.
53. **VALEUR, B.**, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 1st edition ed. 2001. 381.
54. **OUYANG, M.**, et al., *Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes*. Science, 2001. **292**(5517): p. 702-705.
55. **OYAMA, Y.**, et al., *Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes*. Carbon, 2006. **44**(5): p. 873-879.
56. **WEISMAN, R.**, S. Bachilo, and D. Tsyboulski, *Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension*. Applied Physics A, 2004. **78**(8): p. 1111-1116.
57. **LIU, X.**, et al., *Detailed analysis of the mean diameter and diameter distribution of single-wall carbon nanotubes from their optical response*. Physical review B, 2002. **66**(4): p. 045411.
58. **LEFEBVRE, J.**, et al., *Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes*. Applied Physics A, 2004. **78**(8): p. 1107-1110.
59. **HODGE, S.A.**, et al., *Unweaving the rainbow: a review of the relationship between single-walled carbon nanotube molecular structures and their chemical reactivity*. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(12): p. 4409-4429.
60. **BACHILO, S.M.**, et al., *Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst*. J Am Chem Soc, 2003. **125**(37): p. 11186-7.
61. **HAMON, M.**, et al., *Effect of rehybridization on the electronic structure of single-walled carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **123**(45): p. 11292-11293.

62. **SIERRA, O.A.**, *PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA NÍVEL MESTRADO*. 2011, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ.
63. **FOWLES, G.R.**, *Introduction to modern optics*. 2012: Courier Corporation.
64. **JORIO, A.**, et al., *Carbon Nanotube Photophysics*. MRS Bulletin, 2004. **29**(04): p. 276-280.
65. **BACKES, C.** and I. Stemmler, *Absorption Spectroscopy as a Powerful Technique for the Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes*.
66. **TIAN, Y.**, *Optical properties of single-walled carbon nanotubes and nanobuds*. 2012.
67. **ITKIS, M.E.**, et al., *Comparison of analytical techniques for purity evaluation of single-walled carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(10): p. 3439-3448.
68. **BRANDÃO, S.D.F.** and B. Horizonte–MG, *INFLUÊNCIA DA FUNCIONALIZAÇÃO COM GRUPOS CONTENDO OXIGÊNIO NA DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA EM SOLVENTES DO TIPO AMIDA*. 2010.
69. **MUNTANER, A.R.**, *Química física*. Vol. 1. 1989: Pearson Educación.
70. **DRESSELHAUS, M.**, et al., *Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes*. Carbon, 2002. **40**(12): p. 2043-2061.
71. **TASIS, D.**, et al., *Chemistry of carbon nanotubes*. Chemical reviews, 2006. **106**(3): p. 1105-1136.
72. **RAO, A.M.**, et al., *Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes*. Science, 1997. **275**(5297): p. 187-191.
73. **CLARK, R.J.** and T.J. Dines, *Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27)*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1986. **25**(2): p. 131-158.
74. **PFEIFFER, R.**, et al., *Resonance Raman scattering from phonon overtones in double-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 2005. **71**(15): p. 155409.
75. **BARROS, E.B.**, et al., *Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes*. Physics Reports, 2006. **431**(6): p. 261-302.
76. **BOYD, R.W.**, *Nonlinear Optics*. 3 edition ed. 2008, USA. 640.
77. **MILLS, D.L.**, *Nonlinear optics: basic concepts*. 2012: Springer Science & Business Media.
78. **JACKSON, J.D.**, *Classical electrodynamics*. 1999: Wiley.
79. **SHEN, Y.-R.**, *Principles of nonlinear optics*. 1984.

80. **MENDONÇA, C.R.**, *Desenvolvimento e aplicação da técnica de varredura-Z resolvida em frequência*. 1996, Universidade de São Paulo.
81. **BALDWIN, G.C.**, *An introduction to nonlinear optics*. 2012: Springer Science & Business Media.
82. **LOUDON, R.**, *Nonlinear Optics: Basic Concepts*. 1993.
83. **PARKER, M.**, *The Kerr magneto-optic effect (1876–1976)*. *Physica B+ C*, 1977. **86**: p. 1171-1176.
84. **SALEH, B.E.** and M.C. Teich, *Statistical optics*. *Fundamentals of Photonics*, 1991: p. 342-383.
85. **SHARAFUDEEN, K.N.**, et al., *Multiphoton absorption process and self-focusing effect in coumarin derivative doped PMMA films by z-scan and optical limiting studies*. *Current Applied Physics*, 2011. **11**(4): p. 1089-1093.
86. **ZAFAR, S.**, Z.H. Khan, and M.S. Khan, *Study of self-defocusing, reverse saturable absorption and photoluminescence in anthraquinone PMMA nanocomposite film*. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2014. **118**: p. 852-6.
87. **SHEIK-BAHAE, M.**, et al., *Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam*. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 1990. **26**(4): p. 760-769.
88. **REYNA, A.S.**, *dissertação em: Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em coloides metálicos*, in *departamento de fisica 2012*, UFPe: Reife p. 118.
89. **ZHANG, H.-J.**, et al., *Self-focusing and self-trapping in new types of Kerr media with large nonlinearities*. *Optics Letters*, 1989. **14**(13): p. 695-696.
90. **BAND, Y.B.**, *Light and matter: electromagnetism, optics, spectroscopy and lasers*. Vol. 1. 2006: John Wiley & Sons.
91. **SRINIVAS, N.K.M.N.**, S.V. Rao, and D.N. Rao, *Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water*. *Journal of the Optical Society of America B*, 2003. **20**(12): p. 2470-2479.
92. **BARBOSA NETO, N.M.**, et al., *Reverse saturable absorption in 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphyrin with ruthenium outlying complexes*. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2006. **17**: p. 1377-1782.
93. **YANG, L.**, et al., *Excited-state nonlinearity in polythiophene thin films investigated by the Z-scan technique*. *Optics letters*, 1992. **17**(5): p. 323-325.
94. **RAO, S.V.**, et al., *Dispersion studies of non-linear absorption in C60 using Z-scan*. *Chemical Physics Letters*, 1998. **297**(5–6): p. 491-498.
95. **NALWA, H.S.** and S. Miyata, *Nonlinear optics of organic molecules and polymers*. 1997, Boca Raton, Fla.: CRC Press. 886 p.

96. **RUMI, M.** and J.W. Perry, *Two-photon absorption: an overview of measurements and principles*. Advances in Optics and Photonics, 2010. **2**(4): p. 451-518.
97. **LI, C.**, et al., *Investigation of two-photon absorption induced excited state absorption in a fluorenyl-based chromophore*. The Journal of Physical Chemistry B, 2009. **113**(48): p. 15730-15733.
98. **YOSHINO, F.**, et al., *Observation of three-photon enhanced four-photon absorption*. Physical review letters, 2003. **91**(6): p. 063902.
99. **GAO, Y.**, et al., *Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles*. Optics Communications, 2005. **251**(4-6): p. 429-433.
100. **PODILA, R.**, et al., *Evidence for surface states in pristine and Co-doped ZnO nanostructures: magnetization and nonlinear optical studies*. Nanotechnology, 2011. **22**(9): p. 095703.
101. **WEBER, M.**, D. Milam, and W. Smith, *Nonlinear refractive index of glasses and crystals*. Optical Engineering, 1978. **17**(5): p. 175463-175463-.
102. **OWYOUNG, A.**, *Ellipse rotation studies in laser host materials*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1973. **9**(11): p. 1064-1069.
103. **WILLIAMS, W.E.**, M. Soileau, and E.W. Van Stryland, *Optical switching and n^2 measurements in CS₂*. Optics communications, 1984. **50**(4): p. 256-260.
104. **SHEIK-BAHAE, M.**, A.A. Said, and E.W. Van Stryland, *High-sensitivity, single-beam n^2 measurements*. Optics Letters, 1989. **14**(17): p. 955-957.
105. **ZONGO, S.**, et al., *Nonlinear optical properties of natural laccaic acid dye studied using Z-scan technique*. Optical Materials, 2015. **46**: p. 270-275.
106. **PALFFY-MUHORAY, P.**, et al., *Measurements of third order optical nonlinearities of nematic liquid crystals*. Molecular crystals and liquid crystals, 1991. **207**(1): p. 291-305.
107. **FALCONIERI, M.** and G. Salvetti, *Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂*. Applied Physics B, 1999. **69**(2): p. 133-136.
108. **KAMBER, N.Y.**, et al., *Study of the self-defocusing in LiNbO₃:Fe,Mg crystals*. Optics Communications, 2000. **184**(5-6): p. 475-483.
109. **FALCONIERI, M.**, *Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 1999. **1**(6).
110. **TENÓRIO, E.**, *ESTUDO DE EFEITOS DE SATURAÇÃO NO ÍNDICE DE REFRAÇÃO NÃO-LINEAR DE SÓLIDOS DOPADOS*. 1999, Instituto de Química de São Carlos.

111. **FISHER, R.A.**, *Optical phase conjugation*. 2012: Academic Press.
112. **YARIV, A.**, *Introduction to optical electronics*. 1976.
113. **ZHI-BO, L.**, et al., *Influence of nonlinear absorption on Z-scan measurements of nonlinear refraction*. Chinese physics letters, 2003. **20**(4): p. 509.
114. GARCÍA, H.A., *Tese de doutorado: Espectroscopia não linear de compostos de metal de transição e um co-polímero fluoreno- benzotiadiazol*, in *Departamento de Física 2012*, UFPe: Recife. p. 142.
115. **SHELDON, S.**, L. Knight, and J. Thorne, *Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model*. Applied optics, 1982. **21**(9): p. 1663-1669.
116. **LIU, H.**, et al., *Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography*. Nature communications, 2011. **2**: p. 309.
117. **TVRDY, K.**, et al., *A kinetic model for the deterministic prediction of gel-based single-chirality single-walled carbon nanotube separation*. ACS nano, 2013. **7**(2): p. 1779-1789.
118. **FORREST, S.R.**, M.S. Arnold, and J.D. Zimmerman, *Polymer wrapped carbon nanotube near-infrared photovoltaic devices*. 2011, Google Patents.
119. **ZENG, Q.**, et al., *Carbon nanotube arrays based high-performance infrared photodetector [Invited]*. Optical Materials Express, 2012. **2**(6): p. 839-848.
120. **ZHAO, J.**, et al., *Electronic properties of carbon nanotubes with covalent sidewall functionalization*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(14): p. 4227-4230.
121. **CHEN, J.**, et al., *Solution properties of single-walled carbon nanotubes*. Science, 1998. **282**(5386): p. 95-98.
122. **BANERJEE, S.**, M.G. Kahn, and S.S. Wong, *Rational chemical strategies for carbon nanotube functionalization*. Chemistry—A European Journal, 2003. **9**(9): p. 1898-1908.
123. **JORIO, A.**, et al., *Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering*. Physical Review B, 2005. **72**(7): p. 075207.
124. **SCHÖPPLER, F.**, et al., *Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(30): p. 14682-14686.
125. **STREIT, J.K.**, et al., *Directly measured optical absorption cross sections for structure-selected single-walled carbon nanotubes*. Nano letters, 2014. **14**(3): p. 1530-1536.
126. **FRAGNITO, H.L.**, et al., *Sideband interactions in homogeneously broadened saturable absorbers*. Physical Review A, 1984. **29**(5): p. 2716-2726.

127. **DUKOVIC, G.**, et al., *Structural dependence of excitonic optical transitions and band-gap energies in carbon nanotubes*. Nano letters, 2005. **5**(11): p. 2314-2318.
128. Nemilentsau, A.M., et al., *Third-order optical nonlinearity in single-wall carbon nanotubes*. Carbon, 2006. **44**(11): p. 2246-2253.
129. **CHEN, Q.**, et al., *Wavelength dependence and figures of merit of ultrafast third-order optical nonlinearity of a conjugated 3,3'-bipyridine derivative*. Appl Opt, 2003. **42**(36): p. 7235-41.
130. **KAMARAJU, N.**, et al., *Large nonlinear absorption and refraction coefficients of carbon nanotubes estimated from femtosecond z-scan measurements*. arXiv preprint arXiv:0710.2721, 2007.
131. **JOHNSTON, D.E.**, et al., *Electronic devices based on purified carbon nanotubes grown by high-pressure decomposition of carbon monoxide*. Nature materials, 2005. **4**(8): p. 589-592.
132. **CHIANG, I.W.**, et al., *Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process)*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(35): p. 8297-8301.
133. **KHRIPIN, C.Y.**, J.A. Fagan, and M. Zheng, *Spontaneous partition of carbon nanotubes in polymer-modified aqueous phases*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(18): p. 6822-6825.
134. **FAGAN, J.A.**, et al., *Isolation of Specific Small-Diameter Single-Wall Carbon Nanotube Species via Aqueous Two-Phase Extraction*. Advanced Materials, 2014. **26**(18): p. 2800-2804.
135. **KHUDYAKOV, D.V.**, A.S. Lobach, and V.A. Nadochenko, *Passive mode locking in a Ti:sapphire laser using a single-walled carbon nanotube saturable absorber at a wavelength of 810 nm*. Opt Lett, 2010. **35**(16): p. 2675-7.
136. **KHUDYAKOV, D.V.**, A.S. Lobach, and V.A. Nadochenko, *Nonlinear optical absorption of single-wall carbon nanotubes in carboxymethylcellulose thin polymerfilm and its application as a saturable absorber for mode-locking in pulsed Nd: glass laser*. Applied optics, 2009. **48**(8): p. 1624-1627.
137. **BRANDÃO-SILVA, A.C.**, *Dissertação em: Estudo e Caracterização das Propriedades ópticas Não Lineares dos Nanotubos de Carbono de Única Parede Semicondutores e Metálicos*, in Instituto de Física. 2013, UFAL: Maceió. p. 90.
138. **REICH, S.**, C. Thomsen, and P. Ordejón, *Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes*. Physical Review B, 2002. **65**(15): p. 155411.
139. **WANG, F.**, et al., *Interactions between Individual Carbon Nanotubes Studied by Rayleigh Scattering Spectroscopy*. Physical Review Letters, 2006. **96**(16): p. 167401.

140. **ZHAO, B.**, H. Hu, and R.C. Haddon, *Synthesis and Properties of a Water-Soluble Single-Walled Carbon Nanotube–Poly (m-aminobenzene sulfonic acid) Graft Copolymer*. *Advanced Functional Materials*, 2004. **14**(1): p. 71-76.
141. **JORIO, A.**, et al., *Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering*. *Phys Rev Lett*, 2001. **86**(6): p. 1118-21.
142. **TAN, P.H.**, et al., *Photoluminescence Spectroscopy of Carbon Nanotube Bundles: Evidence for Exciton Energy Transfer*. *Physical Review Letters*, 2007. **99**(13): p. 137402.
143. **FANTINI, C.**, et al., *Optical Transition Energies for Carbon Nanotubes from Resonant Raman Spectroscopy: Environment and Temperature Effects*. *Physical Review Letters*, 2004. **93**(14): p. 147406.
144. **PESCE, P.B.C.**, *Radial breathing mode resonance Raman cross-section analysis in single-walled carbon nanotubes*. 2012.
145. **ARAUJO, P.T.**, et al., *Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes*. *Physical Review B*, 2008. **77**(24): p. 241403.
146. **CHEN, S.-Q.**, et al., *Study on Z-scan characteristics for a large nonlinear phase shift*. *Journal of the Optical Society of America B*, 2005. **22**(9): p. 1911-1916.
147. **GANEV, R.**, et al., *Nonlinear refraction in CS₂*. *Applied Physics B*, 2004. **78**(3-4): p. 433-438.
148. **WEISMAN, R.B.** and S.M. Bachilo, *Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension: An Empirical Kataura Plot*. *Nano Letters*, 2003. **3**(9): p. 1235-1238.
149. **HARI, M.**, et al., *Saturable and reverse saturable absorption in aqueous silver nanoparticles at off-resonant wavelength*. *Optical and Quantum Electronics*, 2012. **43**(1-5): p. 49-58.
150. **GANEV, R.**, et al., *Saturated absorption and reverse saturated absorption of Cu: SiO₂ at $\lambda = 532$ nm*. *physica status solidi (b)*, 2004. **241**(3): p. R1-R4.
151. **ANAND, B.**, et al., *Nonlinear optical properties of boron doped single-walled carbon nanotubes*. *Nanoscale*, 2013. **5**(16): p. 7271-7276.
152. **GAO, Y.**, et al., *Saturable and reverse saturable absorption of a linear polymer in dimethylformamide*. *Applied Physics B*, 2007. **88**(2): p. 255-258.
153. **RAO, S.V.**, N.N. Srinivas, and D.N. Rao, *Nonlinear absorption and excited state dynamics in Rhodamine B studied using Z-scan and degenerate four wave mixing techniques*. *Chemical physics letters*, 2002. **361**(5): p. 439-445.

154. **JORIO, A.**, et al., *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*. New Journal of Physics, 2003. **5**(1): p. 139.
155. **KOROVYANKO, O.J.**, et al., *Ultrafast Spectroscopy of Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2004. **92**(1): p. 017403.
156. **KHOO, I.C.**, et al., *Synthesis and characterization of the multi-photon absorption and excited-state properties of a neat liquid 4-propyl 4[prime or minute]-butyl diphenyl acetylene*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(40): p. 7525-7531.
157. **KHOO, I.C.**, A. Diaz, and J. Ding, *Nonlinear-absorbing fiber array for large-dynamic-range optical limiting application against intense short laser pulses*. Journal of the Optical Society of America B, 2004. **21**(6): p. 1234-1240.
158. **SMITH, P.W.E.** *All-optical devices: materials requirements*. 1993.
159. **GANEV, R.A.**, *Nonlinear Optical Properties of Materials*. 2013. 244.
160. **YANG, Z.**, et al. *Carbon nanotube modified optical fiber surface plasmon resonance sensor*. in *Photonics Conference (IPC), 2013 IEEE*. 2013.
161. **STEGEMAN, G.I.** and R.H. Stolen, *Waveguides and fibers for nonlinear optics*. Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics,; Opt. Phys., 1989. **6**(4): p. 652-62.
162. **FRAGNITO, H.L.**, S.F. Pereira, and A. Kiel, *High-order optical nonlinearities in saturable absorbers*. Optics Letters, 1986. **11**(1): p. 27-29.