

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE COMPÓSITOS
COM NANOTUBOS DE CARBONO**

DANIELA RODRIGUES BORBA VALADÃO

Alagoas
2011

DANIELA RODRIGUES BORBA VALADÃO

ESTUDO DE PROPRIEDADES NÃO LINEARES DE COMPÓSITOS COM
NANOTUBOS DE CARBONO

*Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Federal de Alagoas,
como parte dos requisitos para obtenção do
Título de Mestre em Ciências.*

ORIENTADOR: Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann

Alagoas
2011

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

V136e Valadão, Daniela Rodrigues Borba.
Estudo de propriedades não lineares de compósitos com nanotubos de carbono /
Daniela Rodrigues Borba Valadão. – 2011.
vi, 86 f. : il., grafs.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.

Co-Orientador: Jandir Miguel Hickmann.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2011.

Bibliografia: f. 81-86.

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

CDU: 535.321



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

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

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Estudo de Propriedades Não Lineares de Compósitos com
Nanotubos de Carbono”**

por

Daniela Rodrigues Borba Valadão

A Banca Examinadora composta pelos professores Eduardo Jorge da Silva Fonseca (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Cristiano Fantini, do Instituto de Física da Universidade Federal de Minas Gerais e Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

Maceió, 25 de fevereiro de 2011

Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Prof. Cristiano Fantini

Prof. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

*Aos meus pais Daniel e Josefa e
ao meu esposo José de Arimatéia,
por todo amor, apoio e incentivo.*

Agradecimentos

- A Deus, que me permitiu vencer mais uma etapa de minha vida.
- A meus pais, por me darem a oportunidade e o incentivo de estudar;
- Ao meu esposo José de Arimatéia, por não me deixar desistir nos momentos difíceis;
- Ao Professor Eduardo, pela orientação deste trabalho;
- Ao Professor Jandir, pela co-orientação;
- Ao Grupo do Professor Marcos Pimenta da UFMG, em especial ao Professor Cristiano Fantini;
- Ao Professor Márcio, pela grande ajuda no Laboratório;
- A Queila e Geovana, que tanto me ajudaram na busca desse sonho;
- A todos colegas do grupo, principalmente o Cássio que sempre me ajudou no Laboratório;
- Todos os professores que fizeram parte dessa caminhada;
- A CAPES e FAPEAL, pelo suporte financeiro;
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

"O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus próprios pensamentos."

Luís Fernando Veríssimo

Resumo

Neste trabalho, investigamos as propriedades óticas não lineares de compósitos com nanotubos de carbono através da técnica de varredura *Z* com *laser* de alta taxa de repetição. Através das medidas realizadas, foi possível determinar o valor da refração não linear dos compósitos estudados e avaliar suas contribuições térmicas e eletrônicas. Os compósitos consistiam de nanotubos de parede única, dispersos em diferentes concentrações, nos surfactantes NaDDBS, NaC e no solvente orgânico NMP. A técnica de varredura *Z* foi empregada usando como fonte de luz um *laser* pulsado de Titânio Safira com pulsos de 200 *fs*, linearmente polarizados, com taxa de repetição 76 *MHz* e comprimento de onda de 791 *nm*. A exposição da amostra foi controlada por um chopper com frequência de 14 *Hz*. A luz transmitida foi medida por um fotodetector em função da posição da amostra. Os compósitos analisados apresentaram refração não linear que aumenta, em módulo, devido ao aumento da concentração de nanotubos. Porém, estes compósitos não apresentaram absorção não linear nas condições experimentais utilizadas.

Palavras-Chave: Varredura *Z*. Nanotubos de carbono. Ótica não linear. Índice de refração.

Abstract

In this work, we investigate the nonlinear optical properties of composites with carbon nanotubes using the Z-scan technique with laser high repetition rate. Using this technique we determine the value of nonlinear refraction index of the composites, evaluating their thermal and electronic contributions. The composites consist of single-walled carbon nanotubes, disperse in different surfactants (NaDDBS, NaC and organic solvent NMP) with different nanotube concentration. To perform the Z-scan technique, we use as a light source a Ti:Sapphire laser pulsed, delivering pulses of 200 *fs*, linearly polarized, with 76 *MHz* repetition rate and turned at 791 *nm*. The sample exposure was controlled by a chopper with a frequency of 14 *Hz*. The transmitted light was measured by a photodetector as a function of sample position. The composites analyzed present refractive nonlinear index that increases according to the concentration carbon nanotube. However, these composites doesn't show nonlinear absorption in the experimental conditions used.

Keywords: Z-scan. Carbon nanotubes. Nonlinear optical. Refraction index.

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de possíveis hibridações do átomo de carbono.	16
1.2	Estrutura de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo [12].	18
1.3	(a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango formado pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representa a célula unitária do grafeno. (a) Estrutura do grafeno no espaço recíproco, mostrando os vetores unitário \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e a zona de Brillouin.	19
1.4	Célula unitária de um nanotubo de carbono (6, 3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e cinza representam os átomos A e B, respectivamente [16].	20
1.5	Densidade de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b) [19].	24
1.6	Energias de transições óticas em função do diâmetro dos nanotubos (a) usando o modelo de <i>tight binding</i> de primeiros vizinhos e (b) usando o modelo <i>tight binding</i> estendido [16].	25
1.7	Processo de espalhamento Raman.	26
1.8	Diagrama de níveis de energia para espalhamento Raman (a) Stokes e (b) Anti-Stokes. Linhas pontilhada representa níveis virtuais e linhas contínuas representam níveis vibracionais.	27
1.9	Vibração dos átomos de carbono na direção radial [24].	28
1.10	Vibrações longitudinais e transversais dos átomos de carbono [24].	29
2.1	Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.	41
2.2	Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração diminui com a intensidade.	42
2.3	Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível de energia virtual.	43
2.4	Arranjo experimental da técnica de varredura Z.	46
2.5	Curva característica da técnica de varredura Z com $n_2 > 0$ linha sólida e $n_2 < 0$ linha pontilhada.	47
2.6	Aparato da técnica de varredura-Z configuração "fenda aberta".	51

2.7	Curvas de transmitância característica para absorção não linear positiva e negativa.	52
2.8	(a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada Δx_{pv} como função do tempo normalizado $\tau = \frac{t}{t_{co}}$, para $q = 1, 2$ e 3 [43].	55
2.9	Aparato experimental da técnica de varredura Z usando lasers de alta taxa de repetição.	57
2.10	Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.	58
2.11	Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) antes e (b) depois do foco.	58
2.12	(Colorido). Curva de varredura Z mostrando a evolução temporal.	59
3.1	(Colorido). Espectro de absorção linear de nanotubos CoMoCat dispersos em a) NaC, b) NaDDBS e c) NMP. A seta indica o comprimento de onda utilizado (791 nm).	64
3.2	(Colorido). Espectro de absorção linear de nanotubos CoNiFe dispersos em a) NaC, b) NaDDBS e c) NMP. A seta indica o comprimento de onda utilizado (791 nm).	65
3.3	(Colorido). Espectro Raman dos nanotubos de carbono a) CoMoCat e b) CoNiFe obtidos com energia de excitação de 2,41 eV.	66
3.4	Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear.	67
3.5	Curvas de varredura Z na configuração "fenda aberta". a) CoMoCat_NaC e b) CoNiFe_NaC. As duas medidas foram realizadas com potência de pico de $2,6 \cdot 10^4 W$	68
3.6	Arranjo experimental da técnica de varredura Z dependente do tempo utilizada nas medidas das propriedades óticas não lineares.	69
3.7	(Colorido). Curvas experimentais típicas de varredura Z para amostras CoMoCat_NaDDBS em diferentes concentrações a) 0,002 mg/ml e Pm = 500 mW; b) 0,02 mg/ml e Pm = 80 mW; c) 0,2 mg/ml e Pm = 40 mW.	71
3.8	(Colorido). Gráficos da variação pico-vale em função do tempo para todas as amostra CoMoCat, mostrando o aumento do índice de refração não linear em relação ao aumento da concentração de nanotubos.	72
3.9	(Colorido). Curvas experimentais típicas de varredura Z para amostras CoNiFe_NaDDBS em diferentes concentrações a) 0,002 mg/ml e Pm = 500 mW; b) 0,02 mg/ml e Pm = 400 mW; c) 0,2 mg/ml e Pm = 300 mW.	75
3.10	(Colorido). Gráficos da variação pico-vale em função do tempo para todas as amostras CoNiFe, mostrando o aumento do índice de refração em relação ao aumento da concentração de nanotubos.	76

Lista de Tabelas

3.1	Relação de potências e pontas utilizadas no ultrassom.	62
3.2	Relação das amostras e suas respectivas representações.	63
3.3	Relação dos dados obtidos para as amostras contendo CoMoCat.	73
3.4	Relação dos dados obtidos para as amostras contendo CoNiFe.	77

Sumário

INTRODUÇÃO	13
1 NANOTUBOS DE CARBONO	16
1.1 Estruturas de carbono	16
1.2 Estrutura dos nanotubos de carbono	18
1.2.1 Propriedades eletrônicas	22
1.2.2 Propriedades óticas	24
1.3 Espectroscopia Raman	25
1.3.1 Raman em nanotubos de carbono	28
1.4 Síntese e dispersão de nanotubos de carbono	30
1.5 Conclusão	32
2 ÓTICA NÃO LINEAR E MEDIDAS DE NÃO LINEARIDADES ÓTI- CAS PELO MÉTODO DE VARREDURA Z	33
2.1 Noções básicas de ótica não linear	33
2.2 Efeitos óticos não lineares	37
2.2.1 Refração	38
2.2.2 Efeitos de autofocalização	41
2.2.3 Absorção	43
2.3 A técnica de varredura Z	44
2.3.1 Varredura Z: não linearidades termo-óticas	53
2.3.2 Varredura Z com <i>laser</i> de alta taxa de repetição	56
2.4 Conclusão	59
3 CARACTERIZAÇÃO NÃO LINEAR DE COMPÓSITOS COM NANO- TUBOS DE CARBONO	60
3.1 Procedimentos de preparação das amostras	61
3.2 Medidas de espectroscopia UV-VIS	63
3.3 Medidas de espectroscopia Raman	66
3.4 Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem	66
3.4.1 Medidas do coeficiente de absorção α_2	66
3.4.2 Medidas do índice de refração não linear n_2	68
3.5 Conclusão	77
4 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	79
REFERÊNCIAS	81

Introdução

A ótica é um ramo da física que estuda a radiação eletromagnética, visível ou não. Refração, reflexão, dentre outros, são fenômenos óticos muito conhecidos desde o século XVII. Os estudos destes fenômenos consolidaram o que hoje chamamos de ótica linear. A partir do desenvolvimento do *laser* por Maiman em 1960 [1] foi possível o estudo de fenômenos óticos não lineares. Estes ocorrem quando uma radiação luminosa intensa incide em um material, obtendo como resposta a esta incidência efeitos não lineares. O marco inicial da ótica não linear foi a descoberta da geração de segundo harmônico realizada por Franken e colaboradores em 1961 [2]. Nesta experiência, Franken e colaboradores incidiram luz de um *laser* de Rubi ($694,2 \text{ nm}$) em um cristal de quartzo e observaram que havia emissão de luz ultravioleta ($347,1 \text{ nm}$). O desenvolvimento da ótica não linear possibilitou um maior conhecimento de fenômenos advindos da interação da luz com a matéria bem como o desenvolvimento de técnicas de caracterização de materiais. Sendo esta última de particular importância para o desenvolvimento da nova tecnologia de dispositivos não lineares.

Dentre as áreas de pesquisa que mais crescem em importância nos últimos anos, a nanotecnologia ocupa uma posição de destaque. Esta concentra-se, em particular, na criação de novas estruturas de dimensões nanométricas controláveis com arquiteturas e propriedades especiais. Vale ressaltar também que apenas devido ao avanço tecnológico de equipamentos capazes de interagir com essas nanoestruturas é que vem sendo possível estudar suas propriedades e aplicações. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar

envolvendo diferentes áreas do conhecimento, abrangendo as áreas da saúde, passando pelas ciências exatas, até a engenharia. De fato, estima-se que haverá uma nova revolução tecnológica baseada no desenvolvimento de estruturas nanométricas.

Entre a grande variedade de nanomateriais existente, temos os materiais a base de carbono. Os fulerenos, uma forma de bloco de construção de carbono também chamada de *buckminster*, foi descoberto em 1985 por Kroto e colaboradores [5], levando posteriormente à descoberta dos nanotubos de carbono em 1991, por Sumio Iijima [13]. Estes são constituídos basicamente por uma folha de carbono enrolada, com suas extremidades conectadas formando um tubo. Dependendo da forma com que os nanotubos são enrolados, eles podem ser metálicos ou semicondutores [15]. Devido às suas propriedades extraordinárias, os nanotubos de carbono podem ser utilizados para diversas aplicações nanotecnológicas, por exemplo como nanodiodos [7].

Uma aplicação que seguramente poderá ser implementada em curto prazo é a aglomeração texturizada de nanotubos para a composição de materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além de capazes de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas [4]. Podem ser utilizados, dentre outras aplicações, para fabricação de diodos [9, 10] e transistores [8, 10], sensores de gases [11] e podem ser misturados a polímeros ou cerâmicas para aumentar a resistência mecânica [6]. Em se tratando de propriedades óticas os nanotubos de carbono vêm sendo muito estudados. Eles apresentam propriedades que propicia seu uso como limitador ótico [47–49, 53, 55, 56] para proteção de instrumentos óticos delicados, bem como propriedade de absorvedor saturável [50, 52, 55], utilizado como elemento *mode-locking* para ser empregados na geração de pulsos ultra curtos.

Embora já existam um certo número de trabalhos tratando das propriedades não lineares de compósitos com nanotubos de carbono, existe ainda uma lacuna no que se refere distinguir se a não linearidade é de origem térmica ou eletrônica. Esta dissertação

tem como objetivo caracterizar, através da técnica de varredura Z , as propriedades óticas não lineares de terceira ordem de origem eletrônica e térmica dos compósitos.

No capítulo 1, apresentaremos aspectos teóricos relacionados aos nanotubos. Abordaremos sua estrutura e suas propriedades eletrônicas. Também faremos uma pequena abordagem sobre espectroscopia Raman, bem como alguns processos de síntese e dispersão dos nanotubos.

No capítulo 2, faremos uma breve introdução teórica sobre ótica não linear. Discorreremos a respeito de alguns fenômenos óticos não lineares de terceira ordem e apresentamos a técnica de medida utilizada na caracterização das propriedades óticas não lineares dos compósitos.

No capítulo 3, discutiremos os resultados das medidas de caracterização das propriedades óticas não lineares dos compósitos estudados. Por fim, no capítulo 4, apresentaremos as conclusões gerais e as perspectivas deste trabalho.

1 Nanotubos de Carbono

Neste capítulo descrevemos a respeito da estrutura dos nanotubos de carbono e suas propriedades eletrônicas, além de uma breve discussão de espectroscopia Raman e os procedimentos de síntese dos nanotubos usados neste trabalho.

1.1 Estruturas de carbono

O carbono é um elemento que possui especificidades em relação às suas ligações químicas. Ele tem a capacidade de fazer ligações de diferentes formas para criar estruturas com propriedades completamente diferentes, como por exemplo, o grafite, o diamante, os fulerenos e os nanotubos. Isto ocorre porque no átomo de carbono, com uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem misturar-se para formar três orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 , como pode ser visto na Figura 1.1.

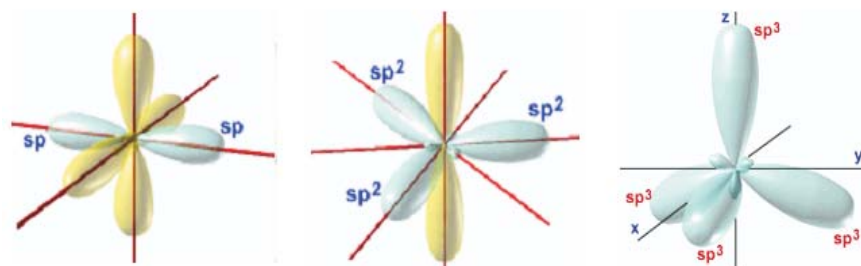


Figura 1.1: Representação esquemática de possíveis hibridações do átomo de carbono.

As diferentes hibridizações mostradas na Figura 1.1 são as responsáveis pelas diferentes estruturas formadas de carbono. O diamante possui hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono forma quatro ligações covalentes σ e é rodeado por quatro vizinhos mais próximos, ocupando o vértice de um tetraedro. Este tipo de configuração fornece ao diamante uma estrutura cúbica como mostrado na Figura 1.2(a) [3]. É interessante mencionar que devido as ligações σ , o diamante é considerado o material mais duro da natureza e um bom isolante elétrico. No grafite, por outro lado, a hibridização é sp^2 e cada átomo de carbono forma três ligações covalentes σ no plano e uma ligação π originada dos orbitais p perpendiculares ao plano. Isso fornece ao grafite uma estrutura de camadas como mostrado na Figura 1.2(b) [3], estrutura esta parecida com uma colméia de abelha, com distância de 1,42 Å entre os átomos de carbono mais próximos e separação de 3,35 Å entre as camadas. O grafite é extremamente rígido no plano, mas as camadas são facilmente separadas, pois são mantidas apenas por força de Van der Waals. Diferentemente do diamante, o grafite é um semi-metal devido a presença dos elétrons π . Quando consideramos apenas uma folha de grafite temos o grafeno, que também é um alótropo do carbono. Durante algum tempo, o diamante e o grafite foram as únicas estruturas de carbono conhecidas, até que em 1985 foi feita a primeira observação experimental da molécula de fulereno C_{60} [5] que possui uma estrutura fechada semelhante a de uma bola de futebol. A molécula de C_{60} é formada por 12 pentágonos e 20 hexágonos e possui estrutura de icosaedro [16], representado na Figura 1.2(c). Estes são considerados estruturas 0-dimensionais. Já os nanotubos de carbono são considerados estruturas unidimensionais e foram descobertos em 1991 por Iijima e colaboradores [13], na forma de múltiplas paredes (*multi wall nanotubes* – MWNT). Na forma de única parede (*single wall nanotubes*) (Figura 1.2(d)), foram identificados posteriormente em 1993 [14]. Tais tubos vêm despertando grande interesse devido suas propriedades físicas singulares. É importante salientar que, devido seu pequeno diâmetro ($\sim 1 \text{ nm}$) e sua alta razão entre

comprimento e diâmetro ($> 10^4$), os nanotubos são de grande importância no estudo das propriedades dos materiais unidimensionais (1D).

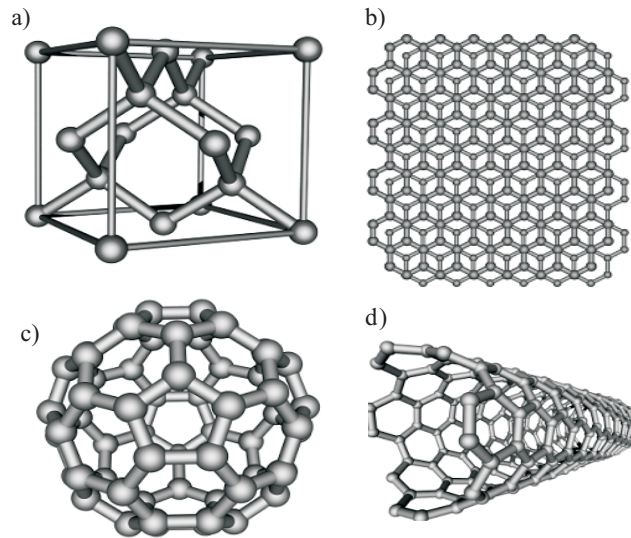


Figura 1.2: Estrutura de diferentes materiais de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) fulereno e (d) nanotubo [12].

1.2 Estrutura dos nanotubos de carbono

Vamos descrever as propriedades dos nanotubos de carbono a partir das propriedades do grafeno. Os nanotubos de carbono podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada em forma de um cilindro de modo que sua estrutura é unidimensional com simetria axial e, em geral, exibe uma configuração chamada quiralidade [15].

A Figura 1.3 mostra a estrutura do grafeno no espaço real (a) e no espaço recíproco (b). A célula unitária do grafeno é composta por dois átomos de carbono A e B, como ilustrado na Figura 1.3(a). Os vetores de rede do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno podem ser usados para construir sua estrutura bi-dimensional a partir de quaisquer dois átomos A e B. A célula unitária pode ser então definida como a região losangular delimitada por

esses dois vetores, que são descritos como:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (1.1)$$

onde a constante de rede $a = a_{c-c}\sqrt{3}$ e $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância carbono-carbono entre os primeiros vizinhos.

Já os vetores da rede do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são definidos de modo que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde δ_{ij} é a delta de Kronecker. A zona de Brillouin do grafeno pode então ser definida como o losango delimitado pelos vetores de rede do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . No entanto, é comum definir a zona de Brillouin como sendo um dos hexágonos da rede recíproca. Nos vértices dos hexágonos estão dois pontos não equivalentes denominados K e K'.

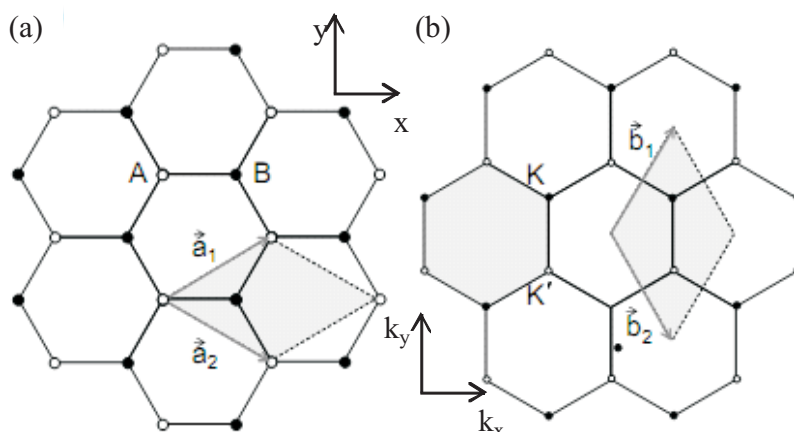


Figura 1.3: (a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango formado pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representa a célula unitária do grafeno. (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco, mostrando os vetores unitário \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e a zona de Brillouin.

Uma vez que os nanotubos de carbono podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada em forma de um cilindro, vamos definir a célula unitária de um nanotubo de carbono, usando um vetor na direção em que a folha de grafeno deve ser enrolada para formar o nanotubo, como podemos ver na Figura 1.4.

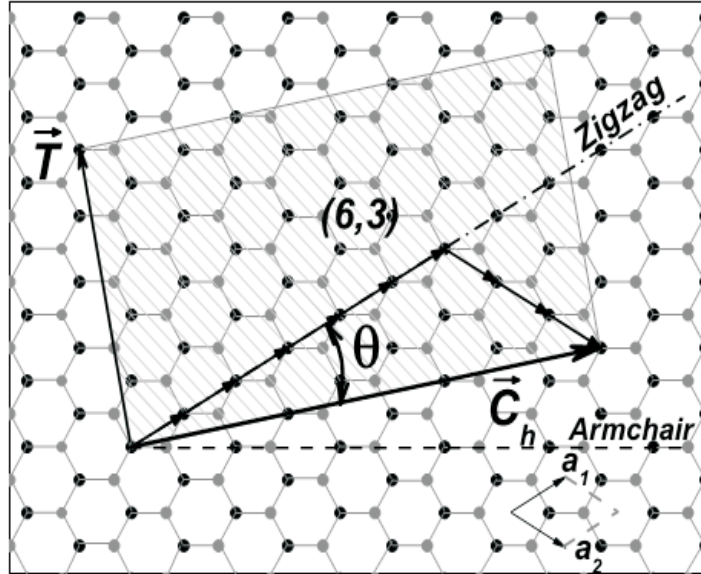


Figura 1.4: Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e cinza representam os átomos A e B, respectivamente [16].

A estrutura de um nanotubo de carbono de única parede é especificada pelo vetor quiral \vec{C}_h , correspondendo a uma seção do nanotubo perpendicular ao eixo do tubo que é a circunferência do nanotubo, definido como:

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2. \quad (1.2)$$

Com \vec{a}_1 e \vec{a}_2 sendo vetores da base no espaço real da rede hexagonal bi-dimensional do grafeno; n e m são números inteiros. Os nanotubos de carbono são definidos pelos pares de inteiros (n, m) . Para $n = m$, temos nanotubos *armchair* com vetor quiral dado por $\vec{C}_h = (n, n)$. Já para $m = 0$, temos nanotubo *zigzag* com $\vec{C}_h = (n, 0)$. Os outros vetores quirais (n, m) correspondem aos nanotubos quirais.

O nanotubo também pode ser caracterizado por seu diâmetro e ângulo quiral. O diâmetro de um nanotubo de carbono, d_t , é dado por:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (1.3)$$

O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 , com valores de θ na faixa $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, por causa da simetria hexagonal da rede. O ângulo quiral denota o ângulo de inclinação dos hexágonos com respeito à direção do eixo do nanotubo. O ângulo quiral θ especifica a simetria espiral, este é dado por:

$$\tan \theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \implies \theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n+m} \right), \quad (1.4)$$

relacionando θ aos inteiros (n, m) . Em particular, nanotubos *zigzag* e *armchair* correspondem a $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$, respectivamente. Os demais são quirais.

Os vetores \vec{C}_h e \vec{T} definem a célula unitária do nanotubo de carbono. O vetor translação \vec{T} é definido como um vetor unitário de um nanotubo de carbono, paralelo ao eixo do nanotubo e é normal ao vetor quiral \vec{C}_h . O vetor \vec{T} une o átomo de origem até o primeiro átomo cristalograficamente idêntico. Este vetor pode ser expresso em termos dos vetores da base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2. \quad (1.5)$$

Admitindo que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e o fato que t_1 e t_2 não tem divisores comum, exceto a unidade, temos que t_1 e t_2 podem ser expressos por:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}, \quad (1.6)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$.

Quando a área da célula unitária do nanotubo é dividida pela área de um hexágono, o número de hexágonos por célula unitária N é obtido como função de n e m , dado por:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R}. \quad (1.7)$$

Assim, existem $2N$ átomos de carbono em cada célula unitária de um nanotubo de carbono, onde, cada célula unitária do grafeno possui 2 átomos.

A rede recíproca unidimensional do nanotubo pode se mapeada em duas dimensões através do par de vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 que satisfazem as relações: $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ e $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0$. Onde escrevemos \vec{K}_1 e \vec{K}_2 como:

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} \left(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2 \right) \quad \text{e} \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} \left(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2 \right), \quad (1.8)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são vetores base da rede recíproca do grafeno. Usando $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ obtemos os módulos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , ou seja:

$$\left| \vec{K}_1 \right| = \frac{2}{d_t} \quad \text{e} \quad \left| \vec{K}_2 \right| = \frac{2\pi}{\left| \vec{T} \right|}. \quad (1.9)$$

Em sistemas de baixa dimensionalidade temos a quantização dos vetores de onda \vec{k} . Para os nanotubos de carbono temos que os vetores de onda são quantizados na direção circunferencial \vec{K}_1 . Em razão da quantização dos vetores de onda, os valores permitidos de \vec{k} na zona de Brillouin formam linhas discretas, que chamamos de linhas de corte. Podemos observar que a separação entre as linhas de corte $\left(\left| \vec{K}_1 \right| \right)$ aumenta com a diminuição do diâmetro dos nanotubos. Para nanotubos infinitamente longos ($L \gg d_t$) os vetores de onda na direção \vec{K}_2 assumem valores contínuos [16].

1.2.1 Propriedades eletrônicas

Vamos recordar as definições da célula unitária e da zona de Brillouin da folha de grafeno e, a partir de sua estrutura eletrônica definir a estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono. O carbono tem a configuração $1s^2 2s^2 2p^2$, como base para os estados s e p da folha de grafeno. Apesar de ser esperado fortes ligações σ , são os elétrons π que formando uma banda de energia contínua, governam o espectro eletrônico ao redor dos níveis de Fermi [18].

Cálculos teóricos mostram que as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono são muito sensíveis a sua estrutura geométrica. Embora o grafeno seja um semicondutor

com *gap* zero, a teoria prevê que os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semicondutores com diferentes tamanhos de *gaps* de energia, dependendo muito sensivelmente do diâmetro e da helicidade dos tubos, ou seja, dos índices (n, m) . É possível mostrar que $2/3$ dos nanotubos de carbono são semicondutores e $1/3$ são metálicos [15], a regra geral para a metalicidade dos nanotubos de carbono de única parede é: tubos (n, m) com $n - m = 3p$, ou equivalente, $2n + m = 3p$, onde p é um inteiro, são metálicos e todos os outros são semicondutores. A partir destas relação verifica-se que todos os nanotubos *armchair* (n, n) são metálicos e que os *zigzag* $(n, 0)$ são metálicos sempre que n for múltiplo de 3. Já os nanotubos quirais podem ser metálicos ou semicondutores. Este resultado só é exato para nanotubos de diâmetros grandes. Para os nanotubos de diâmetros pequenos ($d_t < 1, 2 \text{ nm}$) efeitos de curvatura implicam modificações nessa estrutura.

Além da metalicidade dos nanotubos, outra propriedade muito importante no estudo experimental e aplicações das propriedades eletrônicas é a densidade de estados eletrônicos, que corresponde ao número de estados eletrônicos em um dado intervalo de energia, por unidade de comprimento. A densidade de estados dos nanotubos possui as chamadas singularidades de Van Hove. Tais singularidades surgem devido a quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do tubo e apresentam picos que representam uma alta densidade de estado. As densidades de estados para nanotubos semicondutores e metálicos são mostradas na Figura 1.5, respectivamente, onde podemos observar a presença das singularidades de Van Hove [19].

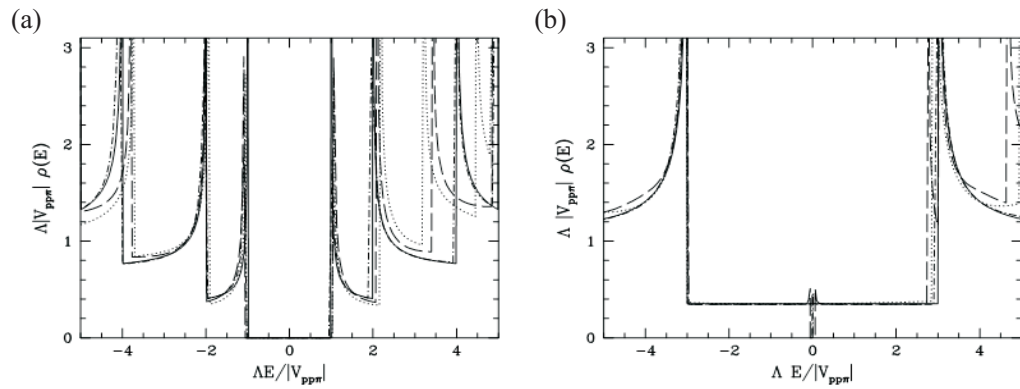


Figura 1.5: Densidade de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores (a) e metálicos (b) [19].

A partir das curvas de densidade de estados observa-se que em nanotubos semicondutores a densidade de estado é zero no nível de Fermi, existindo um *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução. Para nanotubos metálicos a densidade de estados é constante no nível de Fermi [16]. O número de singularidades de Van Hove na densidade de estados eletrônicos de um nanotubo é proporcional ao diâmetro do tubo [17].

1.2.2 Propriedades óticas

A presença das singularidades de Van Hove na densidade de estados eletrônicos dos nanotubos de carbono tem grande impacto em suas propriedades físicas, tais como processos de transporte, absorção ótica, interação elétron-fonon [17], entre outras. Como exemplo, a absorção ótica é fortemente aumentada quando a energia do fóton é ressonante com as transições permitidas entre as duas singularidades de Van Hove na banda de valência e de condução. Isto ocorre tanto para nanotubos metálicos como para nanotubos semicondutores. A Figura 1.6 mostra as energias das transições óticas em função do diâmetro dos nanotubos (a) usando o modelo *tight binding* de primeiros vizinhos e (b) usando o modelo *tight binding* estendido [16].

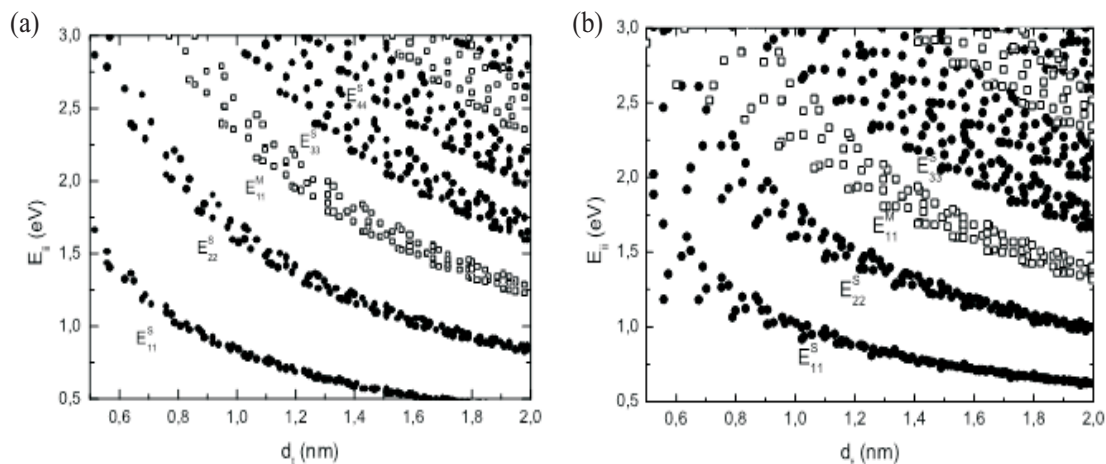


Figura 1.6: Energias de transições óticas em função do diâmetro dos nanotubos (a) usando o modelo de *tight binding* de primeiros vizinhos e (b) usando o modelo *tight binding* estendido [16].

Estes gráficos são usados para a interpretação de resultados experimentais associados às propriedades óticas dos nanotubos [16].

As propriedades óticas dos nanotubos de carbono podem ser discutidas em termos de éxcitons, as transições óticas estão associadas a criação deles e transições entre seus níveis [20,21]. Éxciton é um estado ligado de um elétron e um buraco que são atraídos por força coulombiana. Devido à sua energia de ligação, cria níveis de energia discretos no interior do *gap* entre as bandas de valência e de condução. Devido à estrutura quase unidimensional dos nanotubos, efeitos excitônicos tornam-se muito mais fortes nestes do que em semicondutores 3D, fazendo com que as energias de ligação dos éxcitons em nanotubos sejam grandes [16].

1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica espectroscópica usada para estudar os modos de vibração, rotação e outros modos de baixa frequência em um sistema. Em 1923, C. V. Raman [26] observou pela primeira vez que, quando um feixe de luz monocromática intenso

de frequência ν atravessa um meio, a luz espalhada mostra além da radiação Rayleigh de mesma frequência que a luz incidente, uma série de novas linhas extremamente fracas com frequências maiores ou menores, como pode ser visto na Figura 3.3. Os primeiros experimentos foram realizados tendo como fonte a luz do sol para excitar o material estudado e uma rede de difração para selecionar a fonte de excitação monocromática.

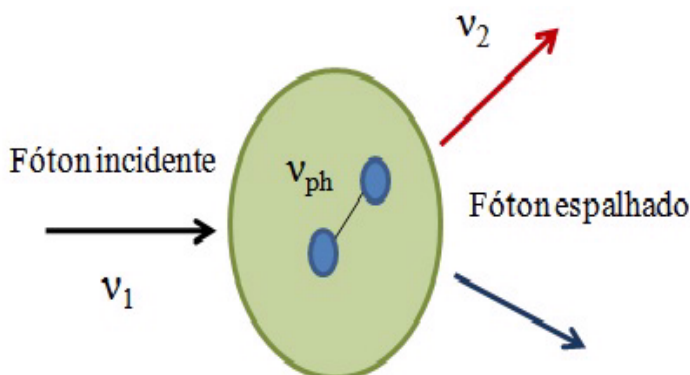


Figura 1.7: Processo de espalhamento Raman.

Efeito Raman consiste no espalhamento inelástico da luz: o fóton incidente ora perde energia para o material ora ganha energia do material no processo de espalhamento. Quando o fóton espalhado tem energia inferior ao fóton incidente temos o processo *Stokes*, Figura 1.8(a). Quando o fóton espalhado tem energia superior à energia do fóton incidente temos o processo *anti-Stokes*, Figura 1.8(b). As diferenças de energia entre a luz incidente e a luz espalhada estão relacionadas com as diversas propriedades vibracionais de cada material, o que consolida esta técnica como uma importante ferramenta para o estudo de diversos materiais.

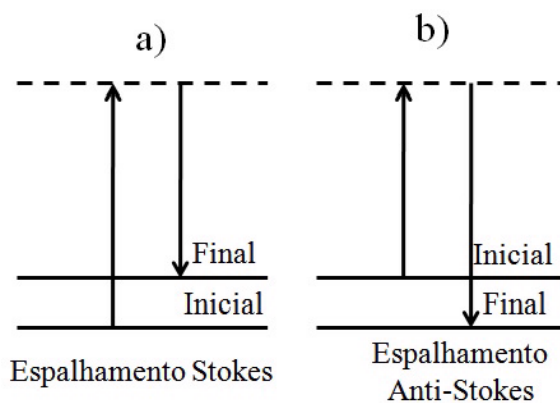


Figura 1.8: Diagrama de níveis de energia para espalhamento Raman (a) Stokes e (b) Anti-Stokes. Linhas pontilhada representa níveis virtuais e linhas contínuas representam níveis vibracionais.

Do ponto de vista da mecânica quântica, o processo de espalhamento Raman pode ser descrito em três etapas. Primeiro, um fóton, com energia $h\nu$, incide no material criando um par elétron buraco. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon. Durante esse processo um fônon pode ser criado (processo *Stokes*) ou aniquilado (processo *anti-Stokes*). Então, o elétron se recombina com o buraco, emitindo o fóton espalhado. A diferença entre as energias incidente e espalhada correspondem a níveis distintos de energia vibracional para a substância que se estuda, possibilitando um entendimento de sua estrutura eletrônica.

Quando a energia do fóton incidente atinge a diferença de energia entre um estado eletrônico na banda de valência e outro na banda de condução, a probabilidade do processo Raman ocorrer aumenta ($\sim 10^3$ vezes). Neste caso, chamamos o processo de espalhamento Raman ressonante. O processo ressonante pode ocorrer não só na absorção de um fóton incidente, mas também na emissão de um fóton espalhado, ou na criação ou destruição de um fônon. Dependendo da configuração de energias, mais de um destes processos de espalhamento podem ser ressonantes ao mesmo tempo.

1.3.1 Raman em nanotubos de carbono

A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta experimental que fornece resultados importantes no estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais de nanotubos. O espectro Raman dos nanotubos é composto de 4 contribuições principais: Os modos de respiração radial RBM (*Radial Breathing mode*), a banda D, a banda G e a banda G'. Além desses, existem outros picos de menor intensidade que se originam de combinações entre os diversos fônons da rede cristalina do grafite.

Modos de respiração radial

O modo de respiração radial corresponde aos átomos de carbono vibrando radialmente em relação ao eixo do nanotubo, como ilustrado na Figura 1.9.

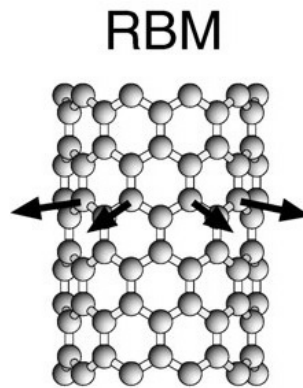


Figura 1.9: Vibração dos átomos de carbono na direção radial [24].

Cálculos teóricos e resultados experimentais mostram que a frequência do RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo [22] onde a relação entre a frequência e o diâmetro é dada por:

$$w_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (1.10)$$

sendo A e B constantes supostamente relacionadas ao tipo de ambiente onde os nanotubos se encontram. O valor das constantes A e B para nanotubos de carbono dispersos em

solução é $A = 223,5$ e $B = 12,5$ [25].

É observado que o espectro do RBM em uma amostra contendo nanotubos de carbono de quiralidades diferentes apresenta uma forte dependência com a frequência do laser, uma vez que, para cada energia do laser, nanotubos com diâmetros diferentes vão estar em ressonância. Assim, as medidas dos espectros Raman dos modos RBM com diferentes energia do laser fornecem um bom método para caracterizar a distribuição de diâmetros de uma determinada amostra contendo nanotubos.

Banda G

A banda G dos nanotubos de carbono tem a mesma energia da banda G do grafite, que é originada das vibrações transversais e longitudinais óticas no plano de grafeno.

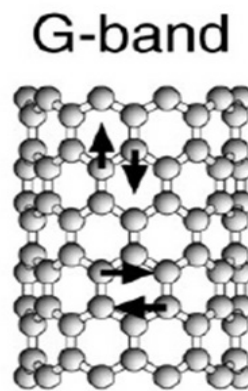


Figura 1.10: Vibrações longitudinais e transversais dos átomos de carbono [24].

No caso dos nanotubos de carbono, a curvatura da folha de grafeno quebra a simetria entre os modos transversais e longitudinais dando origem a duas bandas principais, denominadas G^+ e G^- . Essas bandas são geralmente formadas por vários picos, cujas frequências e intensidades relativas variam com o diâmetro e a quiralidade. Uma característica marcante da banda G é o fato de sua forma de linha ser fortemente dependente da metalicidade do nanotubo. No caso dos nanotubos semicondutores, a banda G é ca-

racterizada por dois picos mais intensos e finos, um relativo a banda G^+ e um relativo a banda G^- . No caso de nanotubos metálicos, a interação entre os elétrons próximos ao nível de Fermi e os fônons óticos dá origem a uma banda G^- muito mais intensa, larga e assimétrica, enquanto a banda G^+ permanece com a mesma forma de linha.

Bandas D e G'

A banda D está presente em vários materiais a base de carbono e está associada a desordem estrutural do cristal. Esta banda origina-se de um processo de espalhamento Raman com dupla ressonância, onde um fônon e um defeito participam do processo.

A banda G' é um sobretom da banda D e é originada de um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons. Esta banda não está associada a presença de defeitos.

1.4 Síntese e dispersão de nanotubos de carbono

Existe um conjunto de técnicas para síntese de nanotubos, tais como ablação por laser [15], deposição química de vapor [15], arco elétrico [27], HiPco [29] e CoMoCat [28]. Essas técnicas produzem tanto nanotubos de única parede quanto de múltiplas paredes, dependendo das condições experimentais. Dentre elas abordaremos as duas pelas quais foram produzidas as amostras utilizadas no presente trabalho.

O método conhecido como descarga por arco elétrico [27] é bastante utilizado na preparação de nanotubos de carbono. O princípio deste método é baseado em uma descarga por arco elétrico, gerado entre dois eletrodos cilíndricos de grafite (diâmetro entre 6 – 10 mm), em uma câmara de aço contendo, geralmente, um gás inerte. Os dois eletrodos de grafite (cátodo e ânodo) são mantidos a uma distância suficientemente pequena um do outro ($< 1 mm$) para que a corrente passe e, desta maneira, gere um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é extremamente alta ($\sim 3500^\circ C$). O grafite sublimado do eletrodo positivo (ânodo) é depositado no cátodo ou nas paredes

da câmara. Tais depósitos contêm os nanotubos. Para manter o arco entre os eletrodos, o ânodo deve ser movimentado continuamente, no sentido do cátodo, para conservar uma distância constante entre eles e evitar flutuações no plasma. Geralmente, o diâmetro do ânodo é menor do que do cátodo. Esse método produz nanotubos de paredes simples com diâmetros de 1,2 a 1,4 *nm*. Foram usados neste trabalho nanotubos de única parede crescidos por este método utilizando como catalizador partículas de cobalto, níquel e ferro. Estes nanotubos serão chamados daqui para a frente neste texto de CoNiFe.

Um processo mais recente, conhecido como CoMoCat [28], envolve a dissociação de monóxido de carbono, formando partículas de carbono e CO₂. Em uma atmosfera de CO puro sob pressão 1 a 10 *atm*, bombeia-se um aerossol de catalisador à base de cobalto e molibdênio através de uma rede de quartzo pulverizado, armada em um forno vertical mantido entre 700 °C e 950 °C. No topo do forno há um filtro para captura dos nanotubos formados e um sistema para reformar o CO₂ em CO e reabastecer o ciclo. Este método gera nanotubos de paredes simples com diâmetro entre 0,7 e 1,1 *nm*.

Um dos maiores obstáculos para a utilização de nanotubos de carbono é sua má solubilização, uma vez que são insolúveis em quase todos os solventes orgânicos e em água. Entretanto podem ser dispersos em diversos solventes por uma intensa sonicação, mas o tempo de vida dessas soluções é muito curto, além de criar defeitos nos nanotubos [30]. Também faz-se a dispersão dos nanotubos em surfactantes. Os surfactantes são substâncias tensoativas, isto é, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre dois líquidos. Quando surfactantes são dissolvidos em água, em concentração adequada, formam-se micelas. Quando os nanotubos são adicionados na solução água-surfactante, eles são incorporados ao interior da micela, fazendo com que nanotubos em feixes sejam individualizados.

1.5 Conclusão

Aqui estudamos as estruturas formadas unicamente por átomos de carbono. Discorremos a respeito da estrutura dos nanotubos, da dependência de seus diâmetros com os índices quirais e da sua estrutura eletrônica. Também fizemos uma pequena abordagem da espectroscopia Raman, além dos processos de síntese dos nanotubos CoMoCat e CoNiFe.

2 Ótica Não Linear e Medidas de Não Linearidades Óticas pelo Método de Varredura Z

Além de uma breve introdução sobre a ótica não linear, neste capítulo abordaremos as técnicas de medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem e termo-óticas utilizadas para a caracterização dos materiais estudados.

2.1 Noções básicas de ótica não linear

Quando a luz se propaga através de um material, o campo eletromagnético oscilante exerce uma força sobre os elétrons do meio. A resposta a este estímulo vem, sobretudo, dos elétrons de valência, uma vez que os elétrons mais internos estão fortemente ligados ao núcleo. Com fontes de luz usual (por exemplo, uma lâmpada) o campo de radiação é muito menor que o campo interatômico (cerca de 10^8 V/cm) e a radiação age como uma pequena perturbação. Essa perturbação é tal que as cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida $P(t)$ varia linearmente com a amplitude do campo elétrico $E(t)$.

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(t) E(t), \quad (2.1)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear do material.

Agora, quando a intensidade de luz é alta suficiente, tal que o campo da radiação é comparável com os campos interatômico, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização do meio tem uma resposta não linear em função da amplitude do campo. Essa resposta resulta da mudança de alguma propriedade do meio. Como a não harmonicidade é muito pequena, comparada com a harmonicidade, a polarização pode ser expandida em uma série de potências do campo elétrico.

$$P(t) = \varepsilon_0[\chi^{(1)}(t) E(t) + \chi^{(2)}(t) E(t)^2 + \chi^{(3)}(t) E(t)^3 + \dots], \quad (2.2)$$

onde as quantidades $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são conhecidas como susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Por simplicidade, consideraremos aqui que $E(t)$ e $P(t)$ são grandezas escalares. A equação da polarização dada descreve somente as interações óticas não lineares que ocorrem em um meio material sem perda e sem dispersão, sendo $\chi^{(n)}(t)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) grandezas reais, escalares e constantes.

Admitindo um meio sem perdas e sem dispersão para uma descrição mais geral e levando em conta a natureza vetorial dos campos, as susceptibilidades são grandezas tensoriais, que dependem da estrutura eletrônica e molecular do meio e suas componentes são quantidades complexas dependentes das frequências dos campos elétricos aplicados. O campo elétrico atuando sobre o material pode ser descrito por uma somatória de diversas componentes de frequências, como segue:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + cc, \quad (2.3)$$

onde $\vec{E}_n(\vec{r}) = \vec{A}_n e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ é o vetor amplitude do campo elétrico, com \vec{A}_n sendo a parte que varia lentamente no espaço. Considerando $\vec{E}_n = \vec{E}(\omega_n)$ e $\vec{A}_n = \vec{A}(\omega_n)$, podemos reescrever a Eq. (2.3) como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \sum_n \vec{A}(\omega_n) e^{i[\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega_n t]}. \quad (2.4)$$

Logo, podemos representar o vetor polarização como:

$$\begin{aligned}\vec{P}(\vec{r}, t) &= \sum_n \vec{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \\ &= \underbrace{\vec{P}(\omega_1) e^{-i\omega_1 t}}_{P^{(L)}} + \underbrace{\vec{P}(\omega_2) e^{-i\omega_2 t} + \vec{P}(\omega_3) e^{-i\omega_3 t} + \dots}_{P^{(NL)}},\end{aligned}\quad (2.5)$$

onde $\vec{P}^{(L)}$ e $\vec{P}^{(NL)}$ são as contribuições linear e não linear da polarização, respectivamente. A partir desta representação é possível verificar que a polarização depende das frequências dos campos elétricos envolvidos.

A propagação da luz no vácuo ou em meios materiais é explicada pela teoria eletromagnética da luz, desenvolvida por Maxwell. Os fenômenos eletromagnéticos são descritos por quatro leis fundamentais que são as Equações de Maxwell [31].

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f, \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}, \quad (2.7)$$

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

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \vec{J}_f. \quad (2.9)$$

A Eq. (2.6), denominada Lei de Gauss, descreve a origem do vetor deslocamento elétrico devido a presença de cargas livres. A Eq. (2.7) é a Lei da Indução de Faraday (Esta quantifica a indução eletromagnética). A Eq. (2.8) reflete a ausência de monopolos magnéticos. A Eq. (2.9), conhecida como Lei de Ampère, expressa o surgimento do campo magnético por correntes e pela variação temporal do campo elétrico (corrente de deslocamento). Nas equações de Maxwell, \vec{E} e \vec{H} são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente, \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, \vec{B} é o vetor densidade de fluxo magnético, \vec{J}_f é a densidade de corrente livre e ρ_f é a densidade de carga livre.

As equações que relacionam os campos elétricos e magnéticos e descrevem sua interação com a matéria são:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (2.11)$$

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

A equação da onda que descreve a propagação da luz num meio não linear é obtida usando as equações de Maxwell. A situação mais simples envolvendo ondas eletromagnéticas consiste em considerar uma onda propagando-se em um meio cuja densidade de carga é nula $\rho_f = 0$, bem como densidade de correntes $\vec{J}_f = 0$ e que seja não magnético $\vec{M} = 0$. Considerando o rotacional da Eq. (2.7), trocando a ordem das derivadas espacial e temporal e usando as Eqs. (2.9) e (2.11), obtemos a equação:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} = 0. \quad (2.12)$$

Considerando também que a não linearidade do material está inclusa na Eq. (2.10), com $\vec{P} = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)}$, podemos reescrever o vetor deslocamento elétrico como:

$$\vec{D} = \vec{D}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)}, \quad (2.13)$$

onde $\vec{D}^{(L)} = \varepsilon \vec{E}$ é a parte linear do vetor deslocamento elétrico, com $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})$ sendo o tensor permissividade linear do meio. Fazendo uso da propriedade vetorial $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$, temos que a Eq. (2.12) é dada por:

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{D}^{(L)} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{(NL)}. \quad (2.14)$$

O termo $\nabla(\nabla \cdot \vec{E})$ foi desprezado considerando que na maioria dos casos em ótica não linear ele se anula, pois da equação de Maxwell $\nabla \cdot \vec{D} = 0$, isto implica $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. A velocidade da luz no vácuo é $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$.

Considerando o meio não linear sem perda, sem dispersão e isotrópico, temos a equação da onda dada por:

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}^{(NL)}, \quad (2.15)$$

com a permissividade linear do meio sendo uma grandeza escalar real e independente da frequência. Esta equação é uma equação de onda não homogênea com a resposta não linear do meio atuando como um termo de fonte de novas componentes de frequência do campo eletromagnético. Este termo é conhecido como polarização não linear.

2.2 Efeitos óticos não lineares

Os fenômenos óticos não lineares podem ser descritos através de um formalismo no qual a dependência da polarização não linear com o campo elétrico pode ser expressa empregando tensores de susceptibilidade de ordem superior. Aqui estamos interessados nos efeitos óticos não lineares de terceira ordem ligados ao índice de refração e absorção. Temos que a parte real da susceptibilidade leva a uma mudança de fase da onda incidente, sendo esta responsável pelo índice de refração. A parte imaginária da susceptibilidade representa a parte da polarização induzida que está defasada de 90° com o campo aplicado representando a atenuação (absorção) do campo incidente [36].

Se o material for centrossimétrico, ou seja, admite simetria de inversão, a susceptibilidade de segunda ordem será nula e o termo mais importante será o de terceira ordem. Este tipo de material é chamado meio Kerr. Este meio responde a campos óticos com geração de terceiro harmônico e soma e diferença de frequências, quando temos mais de uma frequência envolvida [33]. Considerando uma onda monocromática de frequência ω se propagando em um meio não linear, o campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(t) = Ee^{-i\omega t} + cc. \quad (2.16)$$

A polarização total do sistema nesta frequência, levando em conta os termos de primeira e terceira ordem, é dada por:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2] E. \quad (2.17)$$

Substituindo esta equação na Eq. (2.10), temos a seguinte expressão:

$$D = \varepsilon_0 E \left[1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \right]. \quad (2.18)$$

O termo entre colchetes nesta equação representa a constante dielétrica envolvendo as contribuições lineares e não lineares, logo:

$$\epsilon_T(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2. \quad (2.19)$$

A constante dielétrica ϵ_T pode ser usada para definir os índices de refração e absorção pela seguinte expressão [35]:

$$\epsilon_T(\omega) = \left(n + \frac{i\alpha c}{2\omega} \right)^2. \quad (2.20)$$

onde a refração n está relacionada a parte real de ϵ_T e a absorção α está relacionada à parte imaginária. Nas próximas seções serão desenvolvidos os termos da refração e absorção.

2.2.1 Refração

A refração não linear pode ser originada da polarização eletrônica, reorientação molecular, redistribuição de população, efeito térmico, etc. A polarização eletrônica ocorre em escalas de tempos curtos, enquanto que os efeitos térmicos ocorrem em escalas de tempos maiores. Iremos discutir a respeito da polarização eletrônica e o efeito térmico por referirem-se aos mecanismos que deram origem as não linearidades observadas nos materiais caracterizados neste trabalho.

Polarização eletrônica

A mudança do índice de refração por polarização eletrônica ocorre quando a frequência da onda incidente está fora da ressonância do material (dielétrico transparente), mas tem uma amplitude grande o suficiente para distorcer a distribuição eletrônica do material [45]. Esta mudança é essencialmente instantânea, com tempo de resposta da ordem de 10^{-15}

s [32]. A origem do índice de refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica.

Usando as Eqs. (2.19) e (2.20), podemos deduzir o índice de refração do material igualando suas partes reais, assim:

$$n = \sqrt{\text{Re}(\epsilon_T)}, \quad (2.21)$$

logo,

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + 3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}. \quad (2.22)$$

Admitindo $n_0^2 = 1 + \text{Re}(\chi^{(1)})$, temos:

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{n_0^2 + 3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2} \\ n &= n_0 \sqrt{1 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{n_0^2}}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Considerando o termo não linear menor que o termo linear, podemos fazer uma expansão binomial e assim o índice de refração total é dado por:

$$n = n_0 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) I}{4n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (2.24)$$

Sendo que $I = \frac{n_0 \epsilon_0 c}{2} |E|^2$ é a intensidade da onda incidente e n_0 é o índice de refração linear. A mudança no índice de refração é proporcional à intensidade ótica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com:

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

Onde $n_2 I$ é a mudança no índice de refração induzido pelo feixe ótico. O índice de refração não linear é:

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

A mudança no índice de refração proporcional a intensidade do feixe incidente é conhecido como efeito Kerr ótico. O efeito Kerr ótico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda [33].

Efeito térmico

É possível o índice de refração não linear do material mudar devido ao aquecimento. A mudança da temperatura do material ocorre quando este, por exemplo, é submetido a um *laser* de alta potência e parte da energia da radiação do *laser* é absorvida. A temperatura da porção iluminada do material conseqüentemente aumenta, levando a uma mudança no índice de refração do material [32]. As mudanças de temperatura no material podem ser longas (da ordem de segundos), assim o efeito térmico é fortemente dependente do tempo.

Efeitos térmicos podem ser descritos matematicamente, assumindo que o índice de refração varia de acordo com a temperatura,

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

A quantidade $\frac{dn}{dT}$ é um parâmetro característico do meio que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura, sendo designado como coeficiente termo-ótico, e $\Delta T(r, t)$ designa a mudança de temperatura do material induzida pelo feixe do *laser*. Assumindo que a mudança de temperatura obedece a equação de transporte de calor, temos:

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

onde ρ_0 é a densidade, C é o calor específico, κ é a condutividade térmica, α é o coeficiente de absorção do meio e $I(r, t)$ é o perfil de intensidade do feixe de *laser*.

O termo $\kappa \nabla_{\perp}^2 \Delta T(r, t)$ descreve o processo de difusão de calor e o termo do lado direito da equação é o termo de fonte de energia térmica fornecida ao meio pelo feixe de *laser*. A Eq. (2.28) pode ser resolvida como um problema de condição de contorno para alguma circunstância física, considerando a distribuição de temperatura, assim o índice de refração em qualquer ponto no espaço pode ser encontrado usando a Eq. (2.27) [32].

Efeitos óticos não lineares de origem térmica são não locais porque a mudança no índice de refração não linear em um dado ponto será geralmente dependente da intensidade do

laser em outros pontos vizinhos [32].

2.2.2 Efeitos de autofocalização

A autofocalização da luz é um processo ótico não linear induzido pela mudança no índice de refração de materiais submetidos a intensa radiação eletromagnética. A autofocalização provoca o confinamento do feixe e o focaliza em um ponto pequeno, dentro ou fora do material, por isso é considerado um efeito de lente induzida. A autofocalização é o resultado de uma distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante sua propagação no material [45].

Considere um feixe gaussiano de perfil transversal propagando em um meio com um índice de refração n dado por $n = n_0 + n_2 I$, onde Δn é a mudança no índice de refração induzido pelo feixe ótico. Se Δn é positivo, a parte central do feixe, tendo maior intensidade, deverá experimentar um maior índice de refração que as bordas e, portanto, viajar com menor velocidade. Conseqüentemente, como o feixe viaja em um meio, o plano de onda original do feixe fica progressivamente mais distorcido, como vemos na Figura 2.1. Esta distorção é similar ao imposto a um feixe por uma lente positiva, ou seja, convergente. Desde que a propagação do raio ótico esteja na direção perpendicular da frente de onda, o feixe aparentará ser focalizado por ele mesmo, isto é, o feixe se autofocaliza.

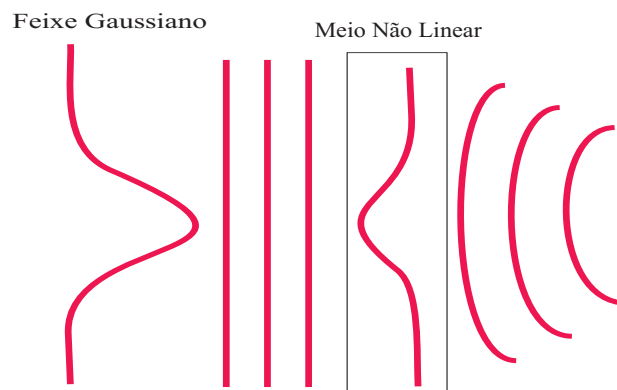


Figura 2.1: Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.

Considerando meios não lineares onde a mudança no diâmetro do feixe dentro do mesmo possa ser desprezada, isto é, meios ditos finos, temos que o efeito de autofocalização é chamado auto-ação externa. Em casos contrários ao descrito anteriormente, temos que o efeito é de auto-ação interna, ou seja, ele focaliza no meio. Se o Δn é positivo, o índice de refração aumenta com a intensidade do feixe ótico e o meio se comporta como uma lente fina convergente. De maneira oposta, se Δn é negativo, a distorção na frente de onda do feixe é oposta a aquela causada pela autofocalização e o feixe diverge, como pode ser visto na Figura 2.2. Neste caso, o meio se comporta como uma lente divergente e o efeito é chamado de autodesfocalização.

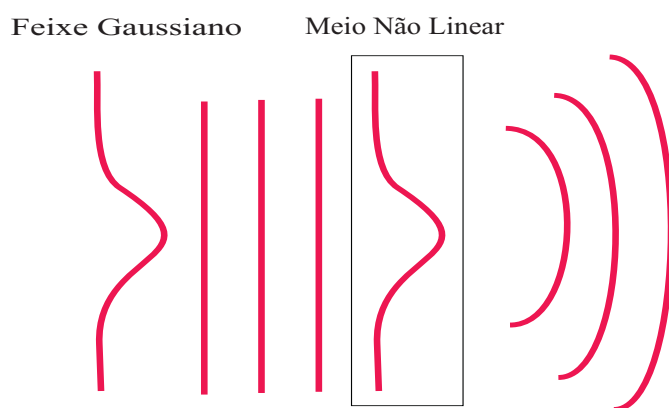


Figura 2.2: Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração diminui com a intensidade.

Além da autofocalização existem outros fenômenos de auto-ação, tais como auto modulação de fase, auto aprisionamento, etc [34]. Em geral, o efeito de autofocalização é responsável por danos óticos em materiais [34]. Se o mecanismo que origina a refração não linear é o efeito Kerr ótico, a lente induzida é referida como lente tipo Kerr, contudo, se o efeito é térmico a lente induzida é referida como lente térmica. Os efeitos de auto-ação (autofocalização e autodesfocalização) são empregados, na técnica de varredura Z, para medir a variação do índice de refração do material com a intensidade. Discutiremos

detalhes desta técnica em seções posteriores.

2.2.3 Absorção

A absorção não linear refere-se a mudança na transmitância de um material como função da intensidade do feixe incidente. Basicamente a absorção não linear pode estar associada a mecanismos físicos de diferentes naturezas, tais como a absorção de dois fótons, a absorção de estado excitado (absorção saturada e absorção saturada reversa), etc.

Absorção de estado excitado é a absorção da luz por átomos ou íons em um estado eletrônico excitado, em vez do estado eletrônico fundamental. A absorção de dois fótons envolve a transição do estado fundamental de um sistema para um estado em um nível acima, que se dá por meio da absorção simultânea de dois fótons ocasionada pela radiação de um campo incidente. Na Figura 2.3 temos uma descrição deste processo em um diagrama de energias, onde a absorção de um fóton do campo incidente promove um elétron do seu estado fundamental para um estado virtual intermediário, seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para seu estado excitado. O estado intermediário não é real, isto é, não envolve um estado estacionário real do sistema.

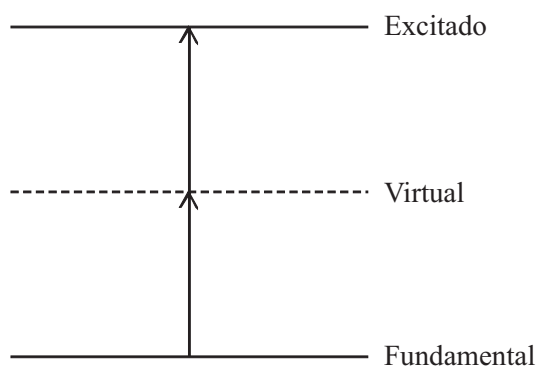


Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível de energia virtual.

A absorção não linear está relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem. A partir das partes imaginárias das Eqs. (2.19) e (2.20), usando os mesmos procedimentos para o cálculo da refração não linear, temos que o coeficiente de absorção total é dado por:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) I, \quad (2.29)$$

onde consideramos $n \approx n_0$. O coeficiente de absorção total pode ser expresso da forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$, assim o coeficiente de absorção linear é $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)})$ e o coeficiente de absorção não linear é:

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (2.30)$$

2.3 A técnica de varredura Z

Várias técnicas têm sido usadas para medir as propriedades óticas não lineares de terceira ordem de diversos materiais. Entre elas podemos destacar: interferometria não linear, mistura de quatro ondas degeneradas, mistura de duas ondas quase degeneradas e medidas de distorção do feixe [37]. As três primeiras técnicas são potencialmente sensíveis, mas requerem um aparato experimental complexo. Já a técnica de medidas de distorção do feixe é relativamente insensível e requer uma análise detalhada da propagação da onda.

Em 1989, Sheik-Bahae et al. [37] desenvolveram uma técnica para determinar o sinal e magnitude do índice de refração não linear. Esta técnica, denominada de varredura Z ou Z-scan, está baseada em princípios de distorção espacial do feixe e proporciona tanto sensibilidade da medida quanto simplicidade experimental. Uma de suas principais características é permitir que se estime o índice de refração não linear n_2 , através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada e a distorção de fase induzida. A transmitância normalizada é a quantidade obtida de um experimento de varredura Z. Ela é dada pela razão entre as potências transmitida por uma abertura quando o meio

manifesta e quando não manifesta efeitos não lineares.

Desde que esta técnica foi criada, ela vem sendo modificada, tanto para aumentar sua sensibilidade quanto para adequar o experimento às diversas situações físicas. Podemos citar algumas variantes dessa técnica. Por exemplo, Z-scan de duas cores [40], eclipse Z-scan [39], Z-scan com feixe *top hat* [41], etc.

Neste capítulo faremos uma descrição geral da técnica de varredura Z convencional, mostrando os processos de refração e absorção não lineares. Também abordaremos a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição.

A técnica de varredura Z é um método usado para medir as propriedades óticas de refração e absorção não lineares de terceira ordem de uma variedade de materiais. Esta técnica é baseada no efeito não linear de autofocalização, ou autodesfocalização, induzido por um feixe de *laser* quando se propaga através de um meio não linear dito fino. Com este método é possível determinar a magnitude do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , bem como seus respectivos sinais.

Inicialmente, descreveremos o princípio básico do funcionamento da técnica de varredura Z na configuração de “fenda fechada”. Esta configuração é utilizada para medir o índice de refração não linear. Esta técnica utiliza um feixe de *laser* com perfil gaussiano focalizado numa região do espaço em torno do qual a amostra translada, como mostra a Figura 2.4. Medimos a luz transmitida por uma amostra através de uma abertura circular parcialmente fechada colocada no campo distante. A transmitância é determinada como uma função da posição da amostra (z), medida com relação ao plano focal da lente ($z = 0$).

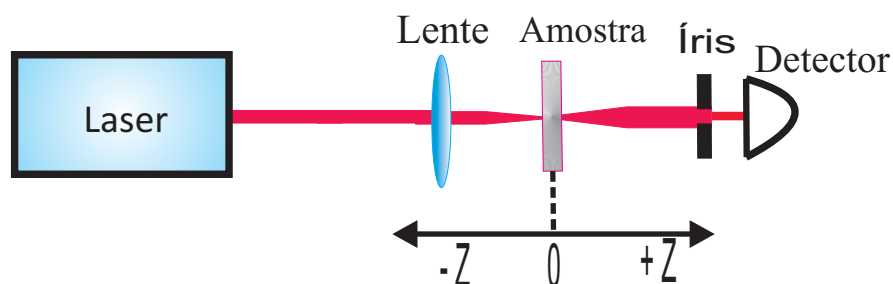


Figura 2.4: Arranjo experimental da técnica de varredura Z.

Considere um meio tipo Kerr com um índice de refração não linear positivo, $n_2 > 0$, inicialmente distante do foco ($-z$). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa, consequentemente a refração não linear é desprezível e a transmitância permanece relativamente constante. Movendo a amostra em direção ao foco, o aumento da intensidade devido a lente, induz o efeito não linear de autofocalização. Assim, a refração não linear positiva moverá o ponto focal efetivo para mais perto da amostra causando uma grande divergência do feixe no campo distante e uma consequente redução da luz detectada após a abertura. Quando a amostra se encontra no foco da lente ($z = 0$), a amostra se comporta como uma lente fina, o que resulta numa mínima mudança no perfil inicial do feixe observado no campo distante. Com a amostra do lado positivo do foco da lente ($+z$), a autofocalização colima o feixe resultando no aumento da intensidade da luz detectada através da abertura. Para finalizar a varredura, a amostra é levada muito distante do foco e a transmitância retorna ao valor inicial, pois a intensidade do feixe é novamente reduzida.

A Figura 2.5 mostra uma curva típica de varredura Z para uma amostra que apresenta refração não linear positiva (linhas contínuas) e negativa (linhas pontilhadas). Um mínimo de transmitância pré-focal (vale), seguido de um máximo de transmitância pós-focal (pico) é um indicativo de uma refração não linear positiva. Para refração não linear negativa, o comportamento é completamente análogo ao anterior, fornecendo configuração pico-vale invertida. Assim, verificamos que o sinal do índice de refração não linear de um material

pode ser inferido do perfil da curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura Z na configuração "fenda fechada".

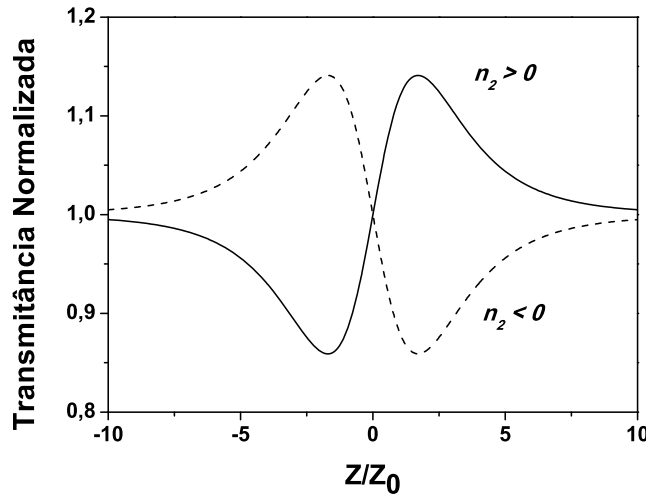


Figura 2.5: Curva característica da técnica de varredura Z com $n_2 > 0$ linha sólida e $n_2 < 0$ linha pontilhada.

De acordo do Sheik-Bahae e colaboradores [37], o índice de refração total é expresso em termos do índice não linear n_2 através da relação:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.31)$$

onde n_0 é o índice de refração não linear, I é a intensidade do feixe dentro da amostra. Assumindo um feixe de luz com perfil espacial gaussiano, operando no modo fundamental TEM_{00} e viajando na direção $+z$, temos que o campo elétrico E pode ser escrito como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)}, \quad (2.32)$$

onde $w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ é o raio do feixe, w_0 é o raio na cintura do feixe, $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right)$ é o raio de curvatura da frente de onda em z , $z_0 = \frac{kw_0}{2}$ é o comprimento de difração do feixe (parâmetro de Rayleigh), $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o módulo do vetor de onda e λ é o comprimento de onda do *laser*. Essas suposições são válidas para um feixe viajando no espaço livre. $E_0(t)$

é denominado de intensidade do campo elétrico no foco e contém o envelope temporal do pulso do *laser*. O termo $e^{-i\phi(z,t)}$ contém todas as variações de fase radialmente uniforme. A intensidade do feixe gaussiano é dada pela expressão:

$$I(z, r) = \frac{w_0^2}{w^2(z)} I_0 \exp \left[-\frac{2r^2}{w^2(z)} \right]. \quad (2.33)$$

Com I_0 representando a intensidade do feixe no foco ($z = 0$).

Como o interesse é calcular a variação de fase radial $\Delta\phi(r)$, a aproximação do envelope variando lentamente (do inglês SVEA – *slowly varying envelope approximation*) é então aplicada e todas as outras mudanças de fase que são uniformes em r são desprezadas. Se a espessura da amostra L é pequena o bastante para que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear possam ser desprezadas, o meio é considerado como fino. Para difração linear isto implica $L \ll z_0$, enquanto que para refração não linear $L \ll \frac{z_0}{\Delta\phi(0)}$. Esta segunda suposição é automaticamente atendida desde que a variação de fase seja pequena. Tais suposições simplificam consideravelmente o problema e com isto a amplitude e a fase do campo elétrico como função de z' são agora governadas pela SVEA por um par de equações dadas por:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k, \quad (2.34)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I, \quad (2.35)$$

onde z' é a profundidade de propagação na amostra e $\alpha(I)$ inclui os termos de absorção linear e não linear e $\Delta n(I)$ é a variação do índice de refração.

No caso de não linearidades cúbicas, desprezando termos de absorção não linear, as Eqs. (2.34) e (2.35) podem ser resolvidas e fornecem a mudança de fase na superfície de saída da amostra dada pela expressão:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp \left[-\frac{2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (2.36)$$

com $\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}$, onde $\Delta\Phi_0(t)$ é a mudança de fase no foco e é definida pela expressão:

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0 L_{eff}, \quad (2.37)$$

onde $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$, sendo L a espessura da amostra e α_0 o coeficiente de absorção linear.

O campo elétrico complexo na saída da amostra E_s agora contém a distorção de fase não linear dada pela expressão:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (2.38)$$

Pode-se obter o modelo do campo distante do feixe no plano de abertura através da transformada de ordem zero de Hankel sobre E_s . Porém, seguindo um tratamento mais conveniente aplicado para feixes gaussianos, Sheik-Bahae e colaboradores [37] utilizaram o método de decomposição Gaussiana [42], onde se decompõe o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra, em uma somatória de feixes gaussianos através de uma expansão em série de Taylor do termo da fase não linear $e^{i\Delta\phi(z, r, t)}$ (distorção de fase pequena), como pode ser visto na Eq. (2.38). Assim, esta série é representada de acordo com a relação:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{\frac{2mr^2}{w(z)^2}}. \quad (2.39)$$

Cada feixe gaussiano pode agora ser simplesmente propagado para o plano de abertura onde eles serão somados para reconstruir o feixe. Incluindo a curvatura inicial do feixe para o feixe focalizado, deriva-se o modelo do campo elétrico na abertura resultando na expressão:

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp \left[-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right]. \quad (2.40)$$

Definindo d como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano

de abertura e sendo $g = 1 + \frac{d}{R(z)}$, os parâmetros restantes na Eq. (2.40) são dados por:

$$w_{m0}^2 = \frac{w(z)^2}{2m+1}, \quad (2.41)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}, \quad (2.42)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g + \frac{d^2}{d_m^2} \right], \quad (2.43)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g + \frac{d^2}{d_m^2}} \right]^{-1}, \quad (2.44)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{\frac{d}{d_m}}{g} \right]. \quad (2.45)$$

Seguindo estes passos, Sheik-Bahae e colaboradores [38] determinaram a seguinte expressão para a transmitância normalizada:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.46)$$

onde $x = \frac{z}{z_0}$ é a coordenada de posição normalizada.

Ainda, segundo Sheik-Bahae e colaboradores [38], para todos os tamanhos de abertura, a variação entre o pico e o vale ΔT_{pv} é linearmente dependente de $|\Delta\Phi_0|$. Para distorção de fase e abertura pequenas temos a seguinte expressão:

$$\Delta T_{pv} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0| \quad (2.47)$$

A variação de transmitância entre o pico e o vale está relacionada com o índice de refração não linear. Logo, substituindo a Eq. (2.47) na Eq. (2.46), temos que a expressão para n_2 é dada por:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}}{0,406(1 - S)^{0,25} k L_{eff} I_0}, \quad (2.48)$$

onde $S = 1 - e^{-\frac{2r_a^2}{w_a^2}}$ é a transmitância da abertura, sendo r_a o raio da abertura, w_a é a cintura do feixe no plano da abertura quando nenhum efeito não linear está presente, k é o vetor de onda, L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, α_0 é o coeficiente de absorção

linear do material e I_0 é a intensidade do feixe em $z = 0$. O fator $\sqrt{2}$ é obtido da média temporal da variação do índice de refração não linear, considerando um *laser* pulsado com pulso de perfil temporal gaussiano [45].

A distância entre o pico e o vale ΔZ_{pv} é um parâmetro útil da curva de transmitância normalizada de uma medida de varredura Z. Ela dá uma medida direta do comprimento de Rayleigh, z_0 , do feixe incidente para uma dada não linearidade. Para não linearidades cúbicas temos que $\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0$.

Podemos também realizar medidas de absorção não linear usando a técnica de varredura Z. Uma medida de varredura Z sem abertura ($S = 1$) (Figura 2.6) determinará o coeficiente de absorção não linear da amostra já que esta configuração é insensível à refração não linear.

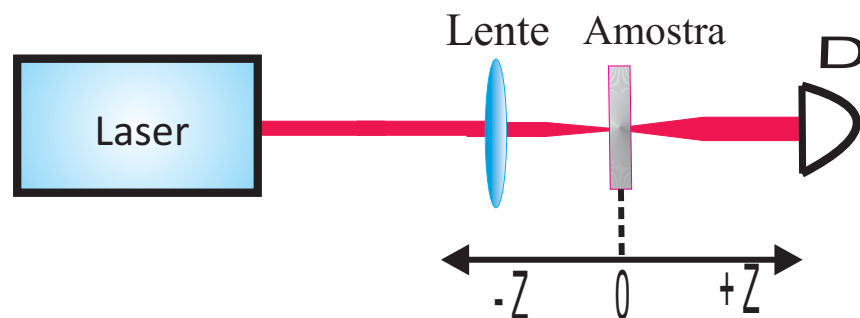


Figura 2.6: Aparato da técnica de varredura-Z configuração "fenda aberta".

Espera-se que as curvas obtidas com esta configuração sejam simétricas com respeito ao plano focal ($z = 0$), onde a curva possui a transmitância mínima (no caso de absorção de vários fótons), ou ainda transmitância máxima (no caso de absorção saturada), como mostrado na Figura 2.7.

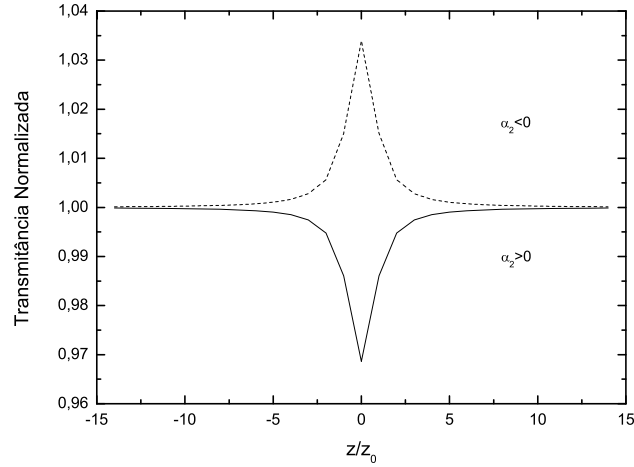


Figura 2.7: Curvas de transmitância característica para absorção não linear positiva e negativa.

O coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser determinado pela curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura Z sem abertura (configuração "fenda aberta") através de um ajuste teórico usando a seguinte equação [38]:

$$T(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(q_0)^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}(x^2+1)^m}. \quad (2.49)$$

Onde o parâmetro $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}$ é um parâmetro de ajuste que contém a informação do coeficiente de absorção não linear.

A técnica de varredura Z pode ser usada para determinar ambas não linearidades de terceira ordem (refração e absorção), em materiais que apresentem tais não linearidades simultaneamente. Neste caso, o método consiste em realizarmos medidas de varredura Z com e sem abertura. Em seguida dividimos as respectivas curvas de transmitância normalizadas obtidas das duas medidas. A curva de transmitância normalizada resultante tem informações somente da refração não linear.

A descrição teórica que fizemos da técnica de varredura Z foi para medidas de não linearidades de terceira ordem de origem eletrônica. No entanto, tem outros mecanismos

físicos que levam a refração não linear, tais como reorientação molecular, efeito térmico, redistribuição de população, etc. A técnica de varredura Z é sensível a estes mecanismos e também a não linearidades de ordem superior.

Na próxima seção discutiremos em detalhes as medidas das propriedades termo-ópticas.

2.3.1 Varredura Z: não linearidades termo-ópticas

Efeitos termo-ópticos podem ser compreendidos como a interação da energia do *laser* com o material, resultando em um aquecimento da amostra. Este aumento da temperatura segue o perfil do feixe de *laser*. O tempo necessário para a formação da lente térmica é conhecido como tempo de subida da lente térmica e é determinado pelo tempo de trânsito de uma onda acústica através da cintura do feixe $t_a = \frac{w_0}{v_s}$, onde v_s é a velocidade do som no meio [43]. Em experimentos típicos de varredura Z, este tempo é da ordem de alguns nanosegundos [43].

Os efeitos térmicos aumentam sempre que o intervalo de tempo entre pulsos de *laser* consecutivos é menor que a constante de tempo térmica característica $t_c = \frac{w_0^2}{4D}$, onde w_0 é a cintura do feixe na posição da amostra e D é a difusividade térmica no material. Se o intervalo entre pulsos é menor que t_c , temos a formação da lente térmica induzida do tipo Kerr (lente local), isto é, segue o perfil do feixe incidente. Para pulsos de *laser* da ordem ou maior que t_c , a difusão de calor fará a lente térmica não Kerr (lente não local), ou seja, não seguindo o perfil do feixe [45].

Para *lasers* operando em alta taxa de repetição, a lente térmica será formada se o intervalo entre pulsos consecutivos é muito menor que t_c , pois, neste regime a amostra não retorna ao equilíbrio térmico, ocorrendo o acréscimo da quantidade de calor. A propagação do feixe de *laser* é afetada pela lente térmica formada, resultando na convergência ou divergência no campo distante, dependendo das propriedades do material. Para este caso as medidas de varredura Z mostram efeitos de não linearidades termo-ópticas.

Falconieri [43] obteve a seguinte expressão para a variação de intensidade (transmissão normalizada) no centro do feixe no campo distante, considerando a formação da lente térmica como algum processo de absorção de q fótons:

$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1 + x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2qx}{[(2q + 1)^2 + x^2] (1 + x^2) \frac{1}{2q\tau} + 2q + 1 + x^2} \right), \quad (2.50)$$

onde $I(x, t)$ é a intensidade do sinal medida no instante t com a amostra posicionada a distância $x = \frac{z}{z_0}$ do plano focal, $I(x, 0)$ é a intensidade medida quando t ou $\theta(q)$ for zero (não há geração de lente térmica), $\tau = \frac{t}{t_c}$ é o tempo de observação normalizado, onde $t_c = \frac{w_0^2}{4D}$ é a constante de tempo característica de formação da lente térmica, com w_0 sendo o raio mínimo do feixe na posição da amostra no plano focal ($x = 0$).

Considerando que a lente térmica é formada a partir do processo de absorção linear ($q = 1$), a equação acima é dada da seguinte forma:

$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left(\frac{2x}{(9 + x^2) (1 + x^2) \frac{1}{2\tau} + (3 + x^2)} \right). \quad (2.51)$$

Onde θ é definido como a intensidade da lente térmica e representa, aproximadamente, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre o centro e a borda do feixe. Sua representação é dada por:

$$\theta = \frac{P\alpha_0 L_{eff}}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT}, \quad (2.52)$$

onde κ é a condutividade térmica, dado por $\kappa = \rho CD$, com ρ sendo a densidade, C o calor específico da amostra e D a difusividade térmica. $\frac{dn}{dT}$ é 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 λ , P é a potência média do *laser* e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra.

A partir das Eqs. (2.50) e (2.51) podemos ver que os efeitos termo-ópticos são dependentes do tempo. Para ilustrar a dependência temporal, Falconieri [43] propôs um

estudo da dinâmica temporal das curvas de varredura Z, geradas por efeitos termo-ópticos dependentes do tempo. Falconieri discutiu as características destas curvas em função dos parâmetros ΔT_{pv} e Δx_{pv} , como pode ser visto na Figura 2.8.

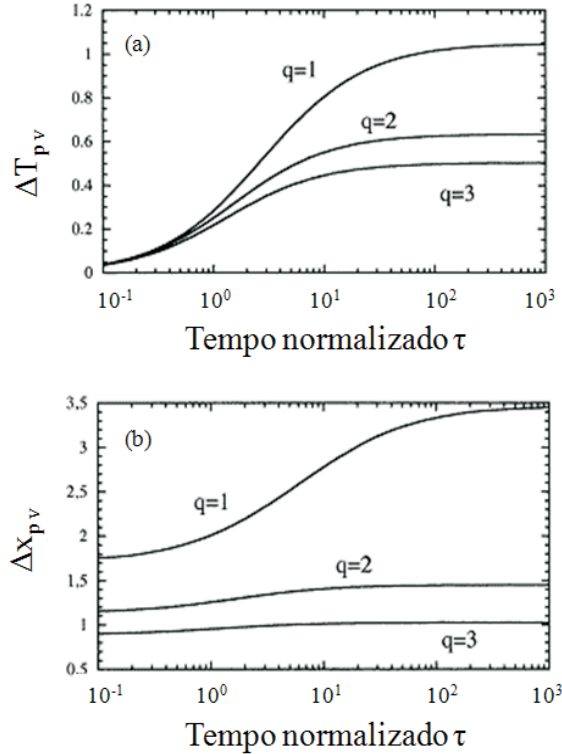


Figura 2.8: (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada Δx_{pv} como função do tempo normalizado $\tau = \frac{t}{t_{c0}}$, para $q = 1, 2$ e 3 [43].

Na Figura 2.8(a) temos que a diferença da transmitância normalizada entre o pico e o vale aumenta com o tempo de observação e que para um tempo 10 vezes maior que t_c , a maior parte da não linearidade térmica já está desenvolvida, porém 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 . Por outro lado, a distância normalizada Δx_{pv} (Figura 2.8(b)) é uma função monotônica do tempo que diminui quando a ordem do processo de

absorção q aumenta.

Estes parâmetros podem ajudar na interpretação dos resultados quando consideramos seus valores limites para tempos de observação muito curtos e muito longos. Para tempos muito curtos ΔT_{pv} vai a zero, mas Δx_{pv} tende para um valor que depende do processo de absorção. Por exemplo, para $q = 1$ (absorção linear) $\Delta x_{pv} = 1,7$, o que indica uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear [38]. Para tempos longos tanto ΔT_{pv} quanto Δx_{pv} atingem seus valores máximos, correspondendo ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, sendo $\Delta x_{pv} = 3,4$, quando $q = 1$ [43].

Usaremos a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição, com o objetivo de separar a não linearidade ocasionada pelos efeitos eletrônicos, da não linearidade ocorrida devido aos efeitos térmicos. Esta será descrita na próxima seção.

2.3.2 Varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição

Podemos perceber a importância de uma técnica que possa separar os efeitos não lineares de origem térmica e eletrônica. É possível, através da técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição separar esses efeitos.

A técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição consiste em usar uma montagem típica de varredura Z usando um *laser* de alta taxa de repetição modulado por um *chopper*. Diferentemente da técnica de varredura Z convencional, onde a curva de transmitância é obtida em função da posição da amostra, nesta podemos determinar sua evolução temporal. Na Figura 2.9 temos o aparato experimental desta técnica.

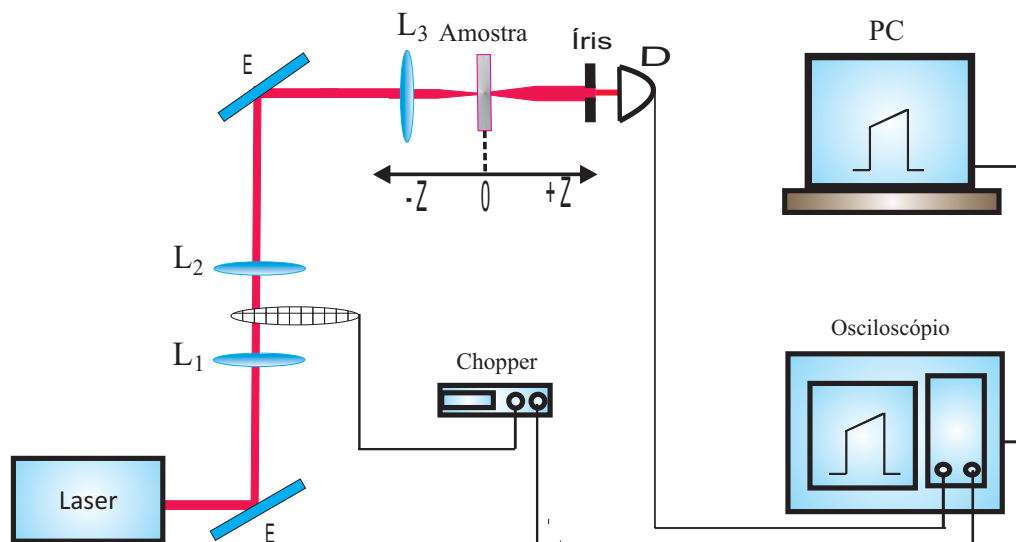


Figura 2.9: Aparato experimental da técnica de varredura Z usando lasers de alta taxa de repetição.

Neste aparato, a luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 na configuração de um telescópio. As lentes L_1 e L_2 estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais. Entre as duas lentes é posicionado um *chopper* que permite controlar o tempo de subida do envelope (*rise time*). O gráfico mostrado na Figura 2.10 é uma curva obtida pelo osciloscópio da medida de varredura Z em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra, onde o efeito não linear é irrelevante. A curva apresentada mostra o efeito da modulação do feixe de *laser* pelo *chopper*. Ela é formada por 5000 pontos, com distância de $2 \mu\text{s}$ entre cada ponto. No tempo entre os pontos A – B e E – F a amostra não está exposta ao feixe de *laser*. No tempo entre os pontos B – C o feixe começa incidir na amostra, tendo ainda seu perfil transversal cortado pelo *chopper*. Esse tempo é chamado de subida do envelope (*rise time*). No tempo entre os pontos C – D o feixe de *laser* incide completamente na amostra. Podemos definir o *duty cycle*, que é a razão entre o tempo de exposição da amostra e o tempo de bloqueio do feixe. A Figura 2.11 apresenta o sinal adquirido pelo osciloscópio (a) antes e (b) depois do foco. Claramente observa-se uma forte distorção devido ao efeito de auto-ação. A lente

L_3 focaliza o feixe na amostra.

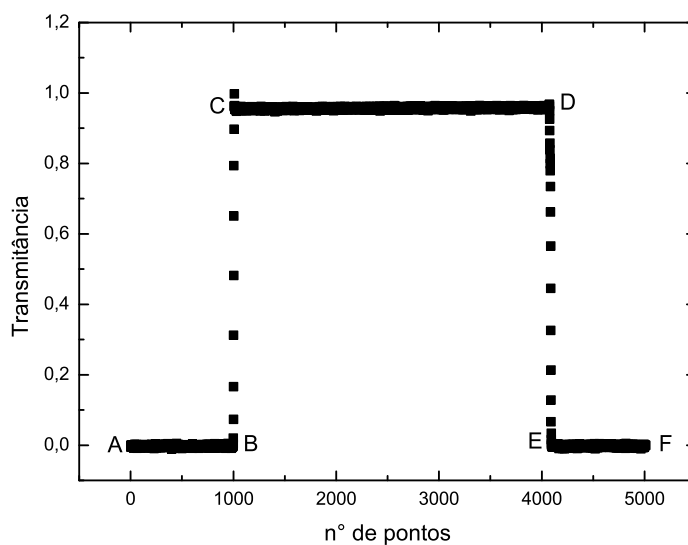


Figura 2.10: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.

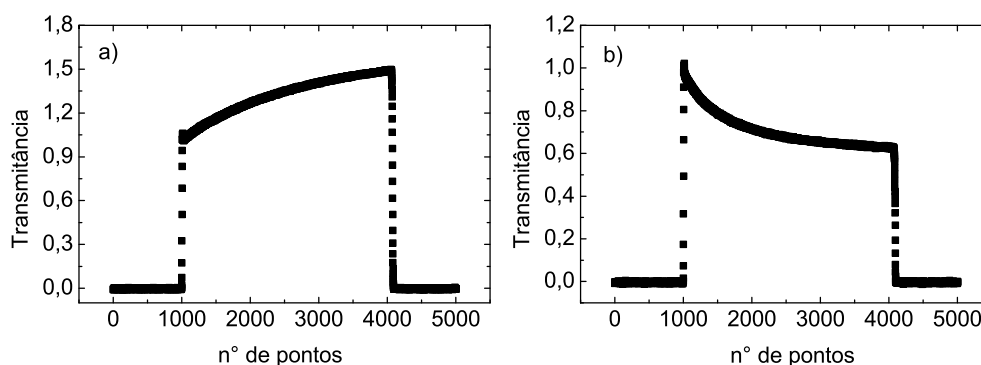


Figura 2.11: Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) antes e (b) depois do foco.

Detectando o sinal para cada posição da amostra teremos a variação da curva Z em função do tempo, que será uma curva tridimensional como a mostrada na Figura 2.12, onde o eixo z representa a transmittância normalizada, o eixo x representa a evolução temporal e o eixo y a posição normalizada da amostra em torno do ponto focal da lente.

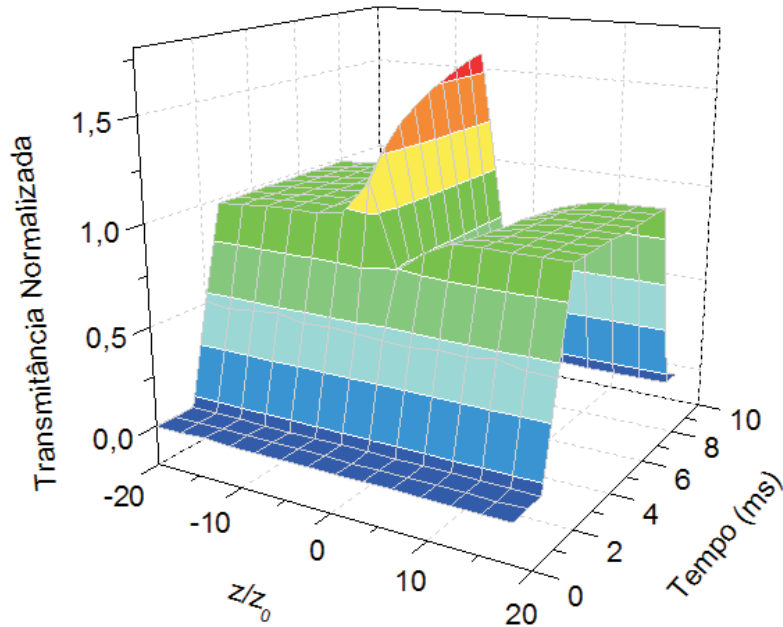


Figura 2.12: (Colorido). Curva de varredura Z mostrando a evolução temporal.

O sinal detectado em função da posição para um dado tempo da amostra é obtido pela Eq. (2.51). Podemos plotar uma curva da variação pico-vale em função do tempo de exposição da amostra e conhecendo a evolução temporal do sinal extrapolar a curva para $t = 0$ e separar as contribuições térmicas das não térmicas. Note a importância desta técnica uma vez que é possível utilizar *lasers* de alta taxa de repetição para medir simultaneamente não linearidades de origem térmica e eletrônica [44].

2.4 Conclusão

Neste capítulo fizemos uma discussão sobre a interação da luz com a matéria e alguns processos óticos não lineares, além de descrevermos a técnica de varredura Z que será utilizada para a caracterização das propriedades óticas não lineares dos compósitos estudados.

3 Caracterização Não Linear de Compósitos com Nanotubos de Carbono

Dentre as áreas de pesquisa que mais crescem em importância nos últimos anos, a nanotecnologia ocupa uma posição de destaque. Em especial, os nanotubos de carbono vêm se apresentando como nanoestruturas com grande potencial de aplicação.

As propriedades óticas não lineares de muitos materiais vêm sendo estudadas visando aplicações em diversas áreas da ótica, como fotônica e optoeletrônica. Em particular, um considerável número de trabalhos mostram que os nanotubos podem ser utilizados para dispositivos óticos não lineares. Quanto à caracterização ótica não linear, os nanotubos apresentam-se como um material que pode ser utilizado, por exemplo, como limitador ótico [47–49, 53, 55, 56] para proteção de instrumentos óticos delicados. A limitação ótica ocorre devido ao espalhamento ou absorção da luz. Não linearidades termicamente induzidas são geralmente aceitas como principal mecanismo de limitação ótica. A limitação ótica em materiais utilizando nanotubos de carbono tem basicamente duas origens: a formação e o crescimento de bolhas de solvente que ocorre devido a energia térmica transferida dos nanotubos para o solvente; e a formação e expansão de microplasmas oriundos da ionização dos nanotubos [55]. Nanotubos de carbono podem também ser utilizados como absorvedor saturável [50, 52, 55]. Absorvedores saturáveis são utilizados como elementos

mode-locking para ser empregados na geração de pulsos ultra curtos (*ps* e *fs*). Foram também encontrados grandes valores para o índice de refração não linear em amostras contendo nanotubos de carbono usando *lasers* de femtosegundos, comprimentos de onda em torno de 800 *nm* e intensidades do feixe da ordem de *GW* [51, 54]. E ainda, outros trabalhos relatam não linearidades de origem térmica no regime de nanosegundos [48, 53].

É importante notar que os efeitos não lineares de origem eletrônica, reportados nos artigos citados, não foram observados usando as condições experimentais semelhante às deste trabalho. Neste trabalho foi possível separar os efeitos de origem eletrônica dos de origem térmica.

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais das medidas de caracterização das propriedades óticas lineares e não lineares de nanotubos de carbono em diferentes agentes dispersantes e com diferentes concentrações. A caracterização linear foi realizada com medidas de espectroscopia UV-VIS-NIR. A caracterização de propriedades óticas não lineares foi realizada usando a técnica de varredura *Z* com *laser* de alta taxa de repetição, com *laser* de Titânio Safira no regime de femtosegundos, operando no comprimento de onda de 791 *nm*.

3.1 Procedimentos de preparação das amostras

Utilizamos nanotubos de carbono de parede única (SWNT) produzidos nos laboratórios da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) através de método de descarga de arco elétrico [27], denominados CoNiFe (diâmetros de 1,2 a 1,4 *nm*). Além desses utilizamos também nanotubos de parede única produzidos através da decomposição catalítica de cobalto e molibidênio [28], denominados CoMoCat (diâmetros de 0,7 a 1,3 *nm*), comprados da SouthWest NanoTechnologies, Inc.. Esses dois tipos de nanotubos foram dispersos em dois surfactantes, NaC (sódio colato) e NaDDBS (dodecil benzeno sulfonato de sódio) e um solvente orgânico NMP (N-Metil-2-pirrolidona). Para cada agente dispersante usu-

mos três concentrações iniciais diferentes de nanotubos, sendo 0.2 mg/ml , 0.02 mg/ml e 0.002 mg/ml . As dispersões consistiam de água deionizada acrescida de 1% de surfactante e algumas microgramas de nanotubos. A quantidade de nanotubos colocados na dispersão variou de acordo com as concentrações desejadas. Em um recente trabalho [46] foi observado através do estudo da fotoluminescência, utilizando diferentes nanotubos com diferentes concentrações, que a melhor concentração de nanotubos em uma dispersão está entre $0,01$ e $0,05 \text{ mg/ml}$, sem que haja aglomeração. Por isso escolhemos a concentração de $0,02 \text{ mg/ml}$ e as concentrações de $0,2 \text{ mg/ml}$ (10% maior) e $0,002 \text{ mg/ml}$ (10% menor). Estas foram escolhidas para verificar se haveria alguma mudança no índice de refração não linear devido a mudança de concentração.

As dispersões foram realizadas misturando surfactantes em uma quantidade de água deionizada de modo que o surfactante representasse 1% da solução. Utilizando um processador ultrasônico de alta potência (Vibra Cell CVX; 750 W) foi feita a sonicação para que os nanotubos que estavam em feixes se separassem, ver Tabela 3.1. Após a sonicação, as soluções foram centrifugadas utilizando uma centrífuga (Eppendorf, centrifuge 5417 C) para separar os agregados durante 60 min , com rotação de $13\,900 \text{ rpm}$. Em seguida foi retirado o sobrenadante e armazenado em um recipiente de vidro para posterior análise.

Volume (ml)	Diâmetro da ponta (mm)	Potência (W)
100	13	50
25	6	20
5	3	5

Tabela 3.1: Relação de potências e pontas utilizadas no ultrassom.

Como resultado tivemos um total de 21 amostras, onde houve a variação na concentração, tipo de nanotubos, tipo de agentes dispersantes e agentes dispersantes puros. A Tabela 3.2 relaciona as amostras utilizadas com letras representativas. Portanto, quando nos referirmos a amostra A estaremos falando do surfactante NaC e assim sucessivamente.

Amostra	Representação
NaC	A
CoNiFe _ NaC _ 0.2 mg/ml	B
CoNiFe _ NaC _ 0.02 mg/ml	C
CoNiFe _ NaC _ 0.002 mg/ml	D
CoMoCat _ NaC _ 0.2 mg/ml	E
CoMoCat _ NaC _ 0.02 mg/ml	F
CoMoCat _ NaC _ 0.002 mg/ml	G
NaDDBS	H
CoNiFe _ NaDDBS _ 0.2 mg/ml	I
CoNiFe _ NaDDBS _ 0.02 mg/ml	J
CoNiFe _ NaDDBS _ 0.002 mg/ml	K
CoMoCat _ NaDDBS _ 0.2 mg/ml	L
CoMoCat _ NaDDBS _ 0.02 mg/ml	M
CoMoCat _ NaDDBS _ 0.002 mg/ml	N
NMP	O
CoNiFe _ NMP _ 0.2 mg/ml	P
CoNiFe _ NMP _ 0.02 mg/ml	Q
CoNiFe _ NMP _ 0.002 mg/ml	R
CoMoCat _ NMP _ 0.2 mg/ml	S
CoMoCat _ NMP _ 0.02 mg/ml	T
CoMoCat _ NMP _ 0.002 mg/ml	U

Tabela 3.2: Relação das amostras e suas respectivas representações.

3.2 Medidas de espectroscopia UV-VIS

As medidas espectroscópicas na região do infravermelho próximo e visível foram realizadas usando um espectrômetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3600. As medidas foram realizadas colocando as amostras em uma cubeta de quartzo, na região entre 300 a 900 nm. Podemos ver nas Figuras 3.1 e 3.2 os resultados dessas medidas.

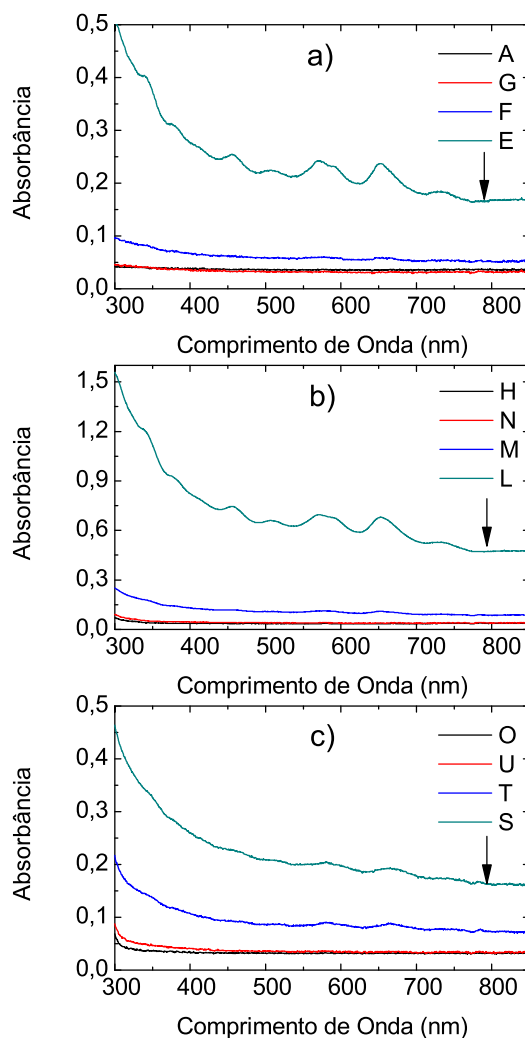


Figura 3.1: (Colorido). Espectro de absorção linear de nanotubos CoMoCat dispersos em a) NaC, b) NaDDBS e c) NMP. A seta indica o comprimento de onda utilizado (791 nm).

Para as amostras contendo nanotubos tipo CoMoCat, mostrados na Figura 3.1, podemos visualizar o aumento da absorção com o aumento das concentrações de nanotubos. Além disso surgem bandas de absorção mais definidas. Esses picos representam as bandas de absorção dos nanotubos de acordo com sua quiralidade.

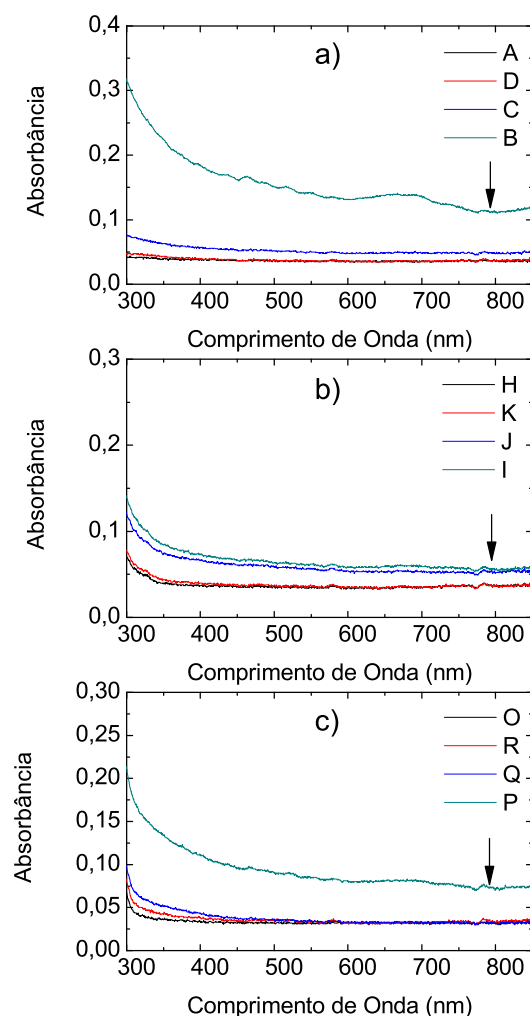


Figura 3.2: (Colorido). Espectro de absorção linear de nanotubos CoNiFe dispersos em a) NaC, b) NaDDBS e c) NMP. A seta indica o comprimento de onda utilizado (791 nm).

Para as amostras contendo nanotubos tipo CoNiFe, mostradas na Figura 3.2, podemos verificar que estes também podem dispersar-se nos agentes dispersantes. Podemos observar também que as amostras apresentadas nessa figura não apresentam picos bem definidos, isso ocorre pois esses nanotubos possuem diâmetros maiores. Verificamos o aumento da absorção com o aumento das concentrações dos nanotubos.

3.3 Medidas de espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman dessas amostras foram realizadas e cedidas pelo grupo de pesquisa do Professor Marcos Pimenta da Universidade Federal de Minas Gerais. O espectro Raman das amostras estudadas pode ser visto na Figura 3.3. Este é um espectro característico de nanotubos de carbono de única parede e mostra os modos de respiração radial (RBM) e as bandas D e G.

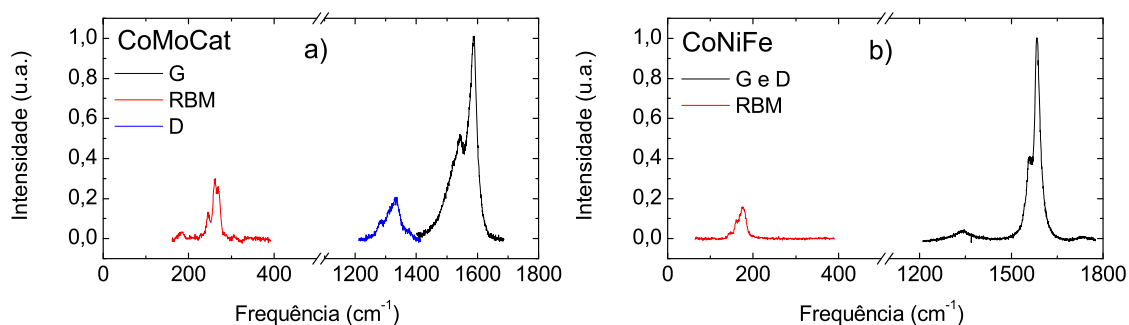


Figura 3.3: (Colorido). Espectro Raman dos nanotubos de carbono a) CoMoCat e b) CoNiFe obtidos com energia de excitação de 2,41 eV.

3.4 Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem

A caracterização das propriedades óticas não lineares de terceira ordem dos nanotubos de carbono dispersos em surfactantes foram feitas realizando medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 e do índice de refração não linear n_2 através da técnica de varredura Z na configuração "fenda aberta" e "fenda fechada", respectivamente, descrita no capítulo 2 desta dissertação.

3.4.1 Medidas do coeficiente de absorção α_2

As medidas de absorção foram feitas usando um arranjo experimental com "fenda aberta", onde o sinal foi capturado por um detector colocado no campo distante, amplificado por

um *lock-in* e depois processado por um computador. O arranjo experimental utilizado pode ser visto na Figura 3.4.

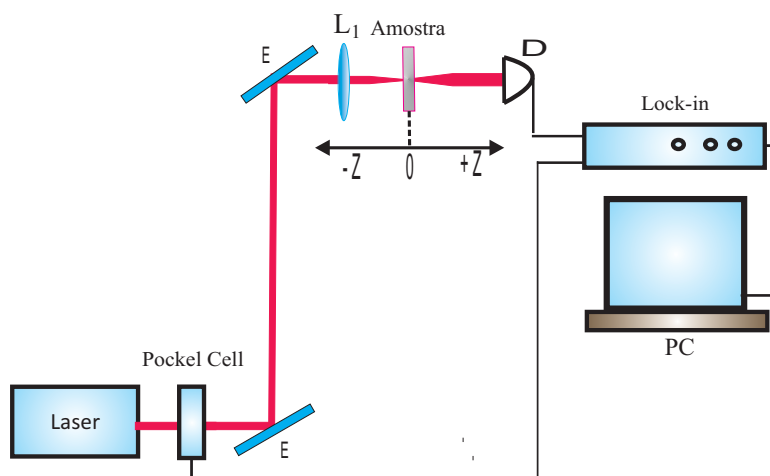


Figura 3.4: Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear.

Nas medidas de absorção não linear utilizamos como fonte de luz um *laser* de Titânio Safira operando no regime pulsado, sintonizado em 791 nm , produzindo pulsos de 200 fs de duração, numa taxa de repetição de 76 MHz . O feixe de luz foi modulado usando um seletor de pulsos (*Pockel Cell*), que nos proporcionou reduzir a taxa de repetição dos pulsos de bombeamento para 1 KHz . O feixe foi focalizado na amostra usando uma lente convergente de $7,5\text{ cm}$ de comprimento focal. A amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura e a sua posição foi controlada por um motor de passo em torno do foco da lente ($z = 0$). A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector, colocado na região de campo distante, em função da posição da amostra. O sinal detectado foi amplificado por um amplificador *lock-in* e depois processado por um computador.

Nenhuma das amostras estudadas nesta dissertação apresentaram absorção não linear no comprimento de onda estudado. A Figura 3.5 mostra resultados padrões da absorção não linear encontrados para as amostras contendo nanotubos de carbono.

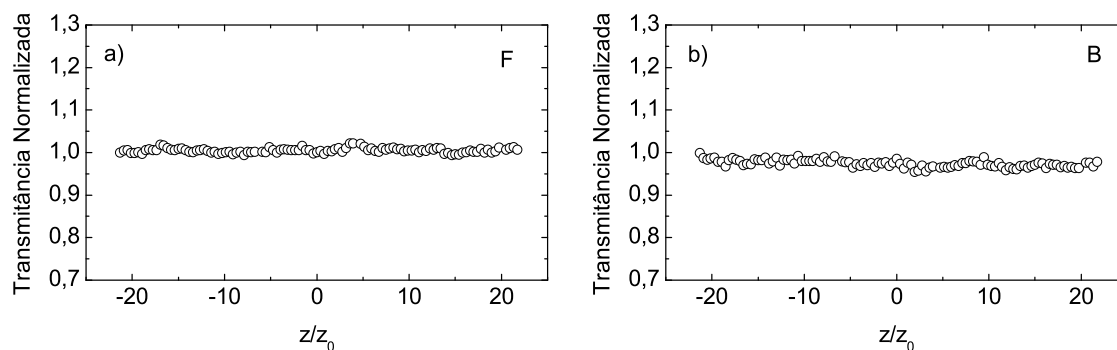


Figura 3.5: Curvas de varredura Z na configuração "fenda aberta". a) CoMoCat_NaC e b) CoNiFe_NaC. As duas medidas foram realizadas com potência de pico de $2,6 \cdot 10^4 W$.

3.4.2 Medidas do índice de refração não linear n_2

Para as medidas das propriedades óticas não lineares dos compósitos no regime pulsado de femtosegundos, utilizamos um laser de Titânio Safira com pulsos de $200 fs$, linearmente polarizados, com taxa de repetição $76 MHz$ e comprimento de onda de $791 nm$. A amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo de $1 mm$ de espessura e a sua posição foi controlada por um motor de passo em torno do foco da lente ($z = 0$). A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector, colocado na região de campo distante, em função da posição da amostra. O arranjo experimental utilizado para as medidas de n_2 pode ser visto na Figura 3.6.

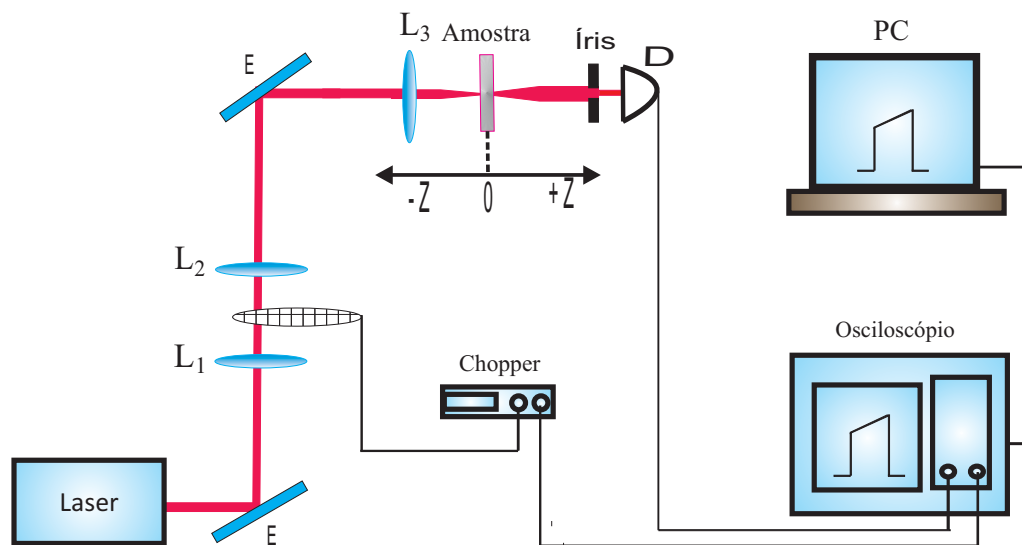


Figura 3.6: Arranjo experimental da técnica de varredura Z dependente do tempo utilizada nas medidas das propriedades óticas não lineares.

Nesta montagem a luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 na configuração de um telescópio. As lentes L_1 e L_2 estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais. Entre estas duas lentes é posicionado um *chopper*, operando em 14 Hz , que permite controlar o tempo de subida do envelope (*rise time*). A razão entre o tempo de exposição da amostra e o tempo de bloqueio do feixe (*duty cycle*) é de $0,09$, o que indica que a amostra não teria influência dos efeitos térmicos sobre os efeitos eletrônicos. O tempo de subida do envelope é de aproximadamente $24\ \mu\text{s}$. A lente L_3 focaliza o feixe na amostra. A amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura montada em um estágio de translação de precisão micrométrica. Este sistema permite que a amostra seja movida em torno do ponto focal da lente com ajuda de um motor de passo controlado por um computador. O sinal coletado depois da íris, onde $S = 0,06$, é enviado para o osciloscópio. Detectando o sinal para cada posição da amostra teremos a variação da curva Z em função do tempo. A partir da curva que relaciona a variação da transmitância pico-vale e o tempo é possível obter a evolução temporal do sinal e extrapolar a curva para $t = 0$, separando as contribuições térmicas das

não térmicas. Os comprimentos focais das lentes L_1 , L_2 e L_3 utilizadas neste experimento são, respectivamente, de 7,5 cm, 5 cm e 7,5 cm.

Medidas de n_2 com nanotubos CoMoCat

Na Figura 3.7 mostramos as curvas típicas de varredura Z, com "fenda fechada", das amostras de CoMoCat em NaDDBS, como função da posição normalizada z/z_0 . Estas são curvas típicas de varredura Z para as amostras N, M e L medidas com diferentes potências médias. As potências foram variadas, pois nas amostras menos concentradas não foi possível obter o sinal com potências menores e nas amostras mais concentradas o uso de potências mais altas saturava o sinal. As curvas mostradas em preto são para tempos curtos (80 μs) e em vermelho para tempos longos (300 μs), podemos observar que há um aumento, em módulo, do índice de refração devido aos efeitos de origem térmica. As curvas mostradas em azul são os ajustes teóricos destas curvas. O perfil pico-vale destas curvas é um indicativo que os nanotubos de carbono apresentam uma não linearidade auto desfocalizadora ($n_2 < 0$), tanto para efeito de origem eletrônica quanto para efeito de origem térmica.

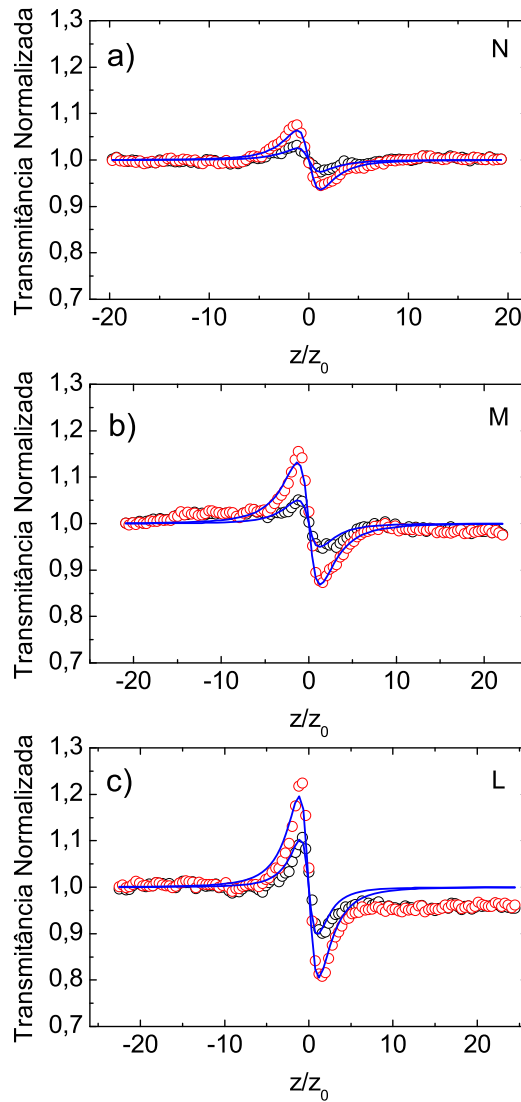


Figura 3.7: (Colorido). Curvas experimentais típicas de varredura Z para amostras Co-MoCat_NaDDBS em diferentes concentrações a) $0,002 \text{ mg/ml}$ e $P_m = 500 \text{ mW}$; b) $0,02 \text{ mg/ml}$ e $P_m = 80 \text{ mW}$; c) $0,2 \text{ mg/ml}$ e $P_m = 40 \text{ mW}$.

Nas medidas realizadas consideramos somente os resultados para tempos após o tempo de subida do envelope (*rise time*), uma vez que em qualquer tempo anterior a esse tempo a luz incidente na amostra não apresenta um perfil gaussiano. As amostras E, F, G e U apresentam o mesmo comportamento descrito para as amostras N, M e L. Na Figura 3.8 mostramos as curvas $\Delta T_{pv} \times t$ que são usadas para separar as contribuições eletrônicas

das contribuições térmicas.

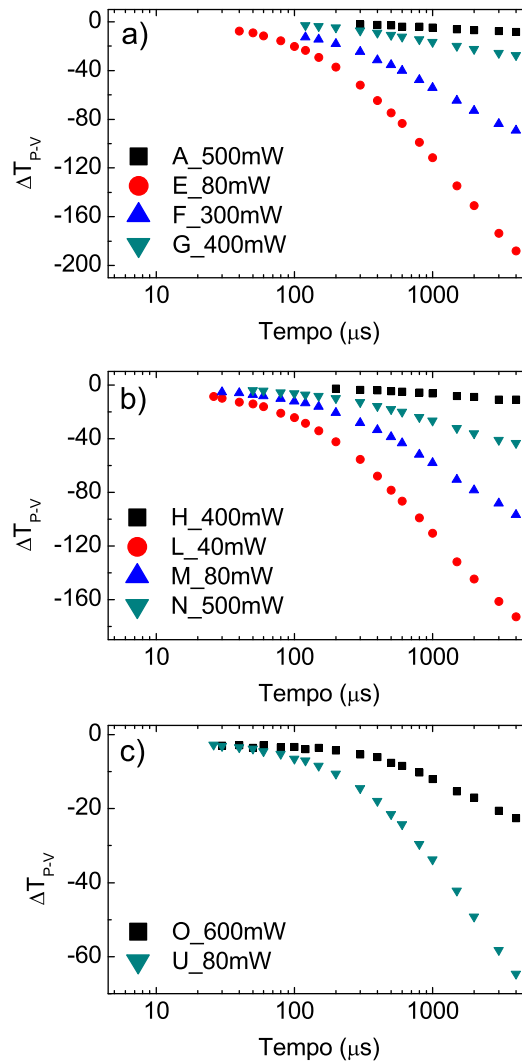


Figura 3.8: (Colorido). Gráficos da variação pico-vaie em função do tempo para todas as amostra CoMoCat, mostrando o aumento do índice de refração não linear em relação ao aumento da concentração de nanotubos.

Através da Figura 3.8 podemos observar que tanto os efeitos térmicos quanto os efeitos eletrônicos são influenciados pela adição de nanotubos, uma vez que temos um aumento da transmitância pico-vaie quando aumentamos a concentração de nanotubos na amostra. Na Figura 3.8(c) as amostras S e T não são mostradas pois houve a reagregação dos nanotubos e impossibilitou as medidas de varredura Z devido o grande espalhamento.

Na figura acima referida temos que A, H e O representam os agentes dispersantes e E - G, L - N e U as concentrações (ver Tabela 3.2). Podemos, através das curvas, perceber que a não linearidade é evidenciada para concentrações maiores de nanotubos consequentemente possibilitando obter sinal em tempos mais curtos.

Efeitos de origem térmica ocorrem quando uma porção da potência do laser é absorvida pela amostra fazendo com que ocorra um aquecimento da mesma. O índice de refração do meio é variado devido a esse aumento de temperatura. A mudança no índice de refração faz com que a amostra tenha um comportamento análogo ao de uma lente, focalizando ou desfocalizando o feixe. A Tabela 3.3 mostra os valores da absorção linear α_0 , a difusividade D , a razão θ/P que é proporcional ao índice de refração não linear de origem térmica e n_2 que é o índice de refração não linear de origem eletrônica. Os valores de θ e D foram obtidos por meio do ajuste teórico das curvas experimentais, tais como mostradas na Figura 3.7, utilizando a Eq. (2.51), para cada amostra. A contribuição eletrônica foi obtida através da extrapolação das curvas mostradas na Figura 3.8 para tempos curtos ($1 \mu s$) durante o tempo de subida do envelope.

Amostra	$\alpha_0(cm^{-1})$	$D(cm^2/s)$	θ/P	$n_2(cm^2/W)$
A	0,85	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,12	$- 2,2 \cdot 10^{-16}$
E	3,01	0,00911	10,6	$- 2,7 \cdot 10^{-14}$
F	0,34	0,00338	2,97	$- 6,2 \cdot 10^{-15}$
G	0,04	0,00118	0,85	$- 3,4 \cdot 10^{-16}$
H	0,85	0,00125	0,24	$- 1,3 \cdot 10^{-15}$
L	10,0	0,00974	17,2	$- 2,9 \cdot 10^{-14}$
M	1,24	0,00740	6,80	$- 7,9 \cdot 10^{-15}$
N	0,14	0,00282	0,75	$- 1,5 \cdot 10^{-15}$
O	0,76	0,00111	0,28	$- 1,4 \cdot 10^{-15}$
U	0,09	0,00311	6,04	$- 2,0 \cdot 10^{-15}$

Tabela 3.3: Relação dos dados obtidos para as amostras contendo CoMoCat.

O índice de refração não linear de origem eletrônica é obtido a partir da equação 2.48. Para o índice de refração de origem eletrônica podemos ver na Tabela 3.3 que houve um

aumento de n_2 , em módulo, para os nanotubos dispersos em NaC. Já para os nanotubos dispersos em NaDDBS houve um aumento significativo apenas quando comparamos o surfactante e a amostra com maior concentração. Para as amostras com NMP a variação no índice de refração não foi tão evidente. Para todos os conjuntos de amostras os valores da difusividade D e da razão θ/P aumentaram para maiores concentrações, indicando o aumento dos efeitos de origem térmica.

Medidas de n_2 com nanotubos CoNiFe

Os mesmos procedimentos experimentais e de cálculos foram usados para as amostras contendo nanotubos do tipo CoNiFe. A Figura 3.9 mostra as curvas típicas de varredura Z , na configuração "fenda fechada", dessas amostras em NaDDBS, como função da posição normalizada z/z_0 . As curvas mostradas em preto são para tempos curtos ($80 \mu s$) e em vermelho para tempos longos ($300 \mu s$), podemos observar que há um aumento do índice de refração devido aos efeitos de origem térmica. As curvas mostradas em azul são os ajustes teóricos destas curvas. O perfil pico-vale destas curvas é um indicativo que os nanotubos de carbono apresentam uma não linearidade auto desfocalizadora ($n_2 < 0$), tanto para o efeito de origem eletrônica quanto para o efeito de origem térmica.

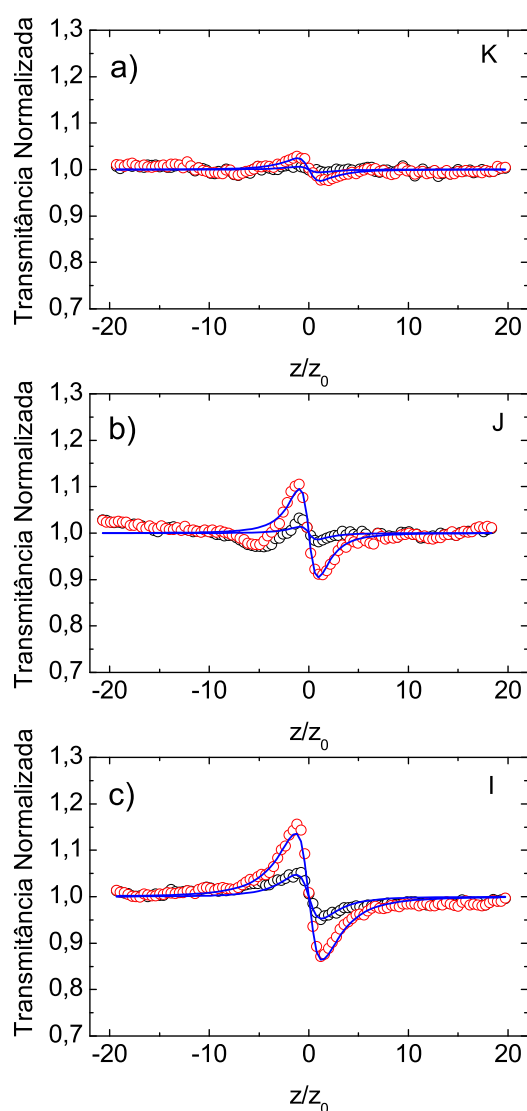


Figura 3.9: (Colorido). Curvas experimentais típicas de varredura Z para amostras CoNiFe_NaDDBS em diferentes concentrações a) 0,002 mg/ml e $P_m = 500$ mW; b) 0,02 mg/ml e $P_m = 400$ mW; c) 0,2 mg/ml e $P_m = 300$ mW.

As amostras B, C, D, P, Q e R apresentaram o mesmo comportamento descrito para as amostras K, J, I. Os gráficos $\Delta T_{pv} \times t$ para as amostras de CoNiFe são mostrados na Figura 3.10. Através desse gráfico podemos observar o aumento da transmitância normalizada com o aumento da concentração de nanotubos.

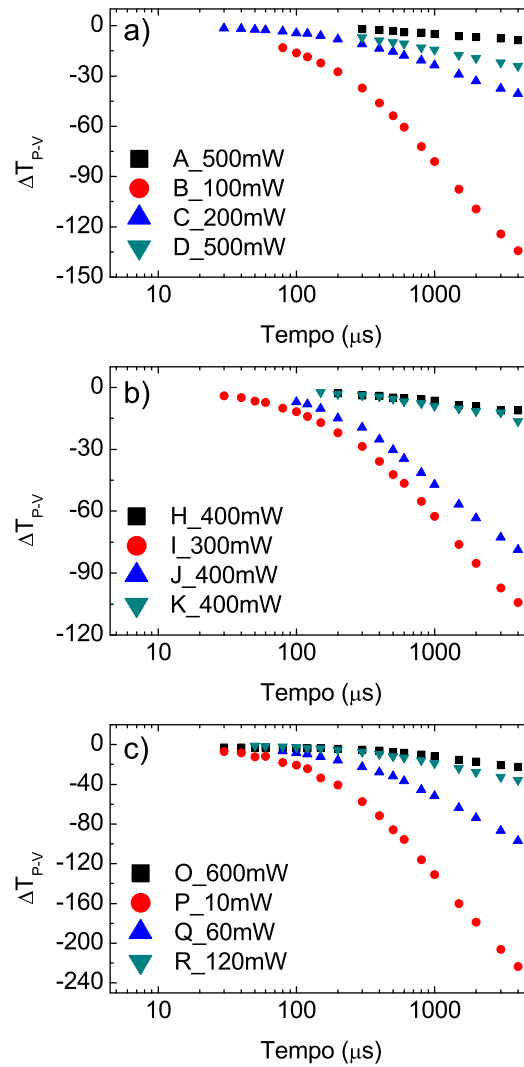


Figura 3.10: (Colorido). Gráficos da variação pico-vale em função do tempo para todas as amostras CoNiFe, mostrando o aumento do índice de refração em relação ao aumento da concentração de nanotubos.

Da mesma forma que descrito para as amostras de CoMoCat a Tabela 3.4 mostra, para os nanotubos do tipo CoNiFe, os valores da absorção linear α_0 , a difusividade D , a razão θ/P que é relativo ao índice de refração térmico e n_2 que é o índice de refração não linear de origem eletrônica.

Amostra	$\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	$D(\text{cm}^2/\text{s})$	θ/P	$n_2(\text{cm}^2/W)$
A	0,85	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,12	$- 2,20 \cdot 10^{-16}$
B	1,75	0,00989	5,58	$- 2,53 \cdot 10^{-15}$
C	0,34	0,00467	1,56	$- 1,97 \cdot 10^{-15}$
D	0,046	0,0042	0,38	$- 1,30 \cdot 10^{-15}$
H	0,85	0,00125	0,24	$- 1,35 \cdot 10^{-15}$
I	0,5	0,01721	1,43	$- 1,18 \cdot 10^{-15}$
J	0,37	0,00128	2,29	$- 7,59 \cdot 10^{-16}$
K	0,09	0,00248	0,29	$- 9,82 \cdot 10^{-16}$
O	0,76	0,00111	0,28	$- 1,45 \cdot 10^{-15}$
P	1,68	0,00211	59,2	$- 2,39 \cdot 10^{-14}$
Q	0,73	0,00953	7,31	$- 3,80 \cdot 10^{-15}$
R	0,80	0,00175	3,17	$- 6,00 \cdot 10^{-15}$

Tabela 3.4: Relação dos dados obtidos para as amostras contendo CoNiFe.

Para as amostras contendo nanotubos CoNiFe apenas os nanotubos dispersos em NaC e NMP tiveram seus índices de refração não linear de origem eletrônica aumentados quando comparamos o agente dispersante puro e a amostra com maior concentração. Esses nanotubos não apresentaram mudanças significativas quando dispersos em NaDDBS. A razão θ/P para CoNiFe dispersos em NaC e NMP teve um aumento com o aumento da concentração. Já para os nanotubos dispersos em NaDDBS não apresentou o mesmo comportamento.

3.5 Conclusão

Neste capítulo estudamos os métodos de preparação das amostras, onde foi produzido um conjunto de 21 amostras diferenciadas pela concentração e tipo de nanotubos e agentes dispersantes. Posteriormente realizamos medidas espectroscópicas. Através das medidas de UV-Vis foi possível visualizar as bandas de absorção dos nanotubos e avaliar a dispersão destes. Já a espectroscopia Raman foi realizada com o objetivo de visualizar os picos característicos de nanotubos de carbono de única parede.

Fizemos também a caracterização ótica não linear com o uso da técnica de Z-scan,

com o objetivo de obter o índice de refração e o coeficiente de absorção não lineares. Para tal, foi usado um *laser* de Titânio Safira operando em 791 nm no regime pulsado de femtosegundos. Os resultados obtidos indicam que as amostras possuem índices de refração de origem térmica e eletrônica. Da análise dos resultados vimos que o módulo do índice de refração, tanto de origem térmica quanto de origem eletrônica, aumentam quando há um acréscimo na concentração de nanotubos na amostra. Dentro das configurações experimentais utilizadas as amostras não apresentaram absorção não linear.

4 Conclusão e Perspectivas

Nesta dissertação investigamos as propriedades óticas não lineares de amostras contendo nanotubos de carbono dispersos em diferentes agentes de dispersão, identificando sua origem (térmica ou eletrônica) e avaliando suas possíveis aplicações em ótica não linear. A técnica utilizada para a caracterização do índice de refração, da razão θ/P e da difusividade foi a técnica de varredura Z resolvida no tempo, permitindo distinguir os efeitos de variação no índice de refração de origem eletrônica daqueles oriundos dos efeitos térmicos.

O comportamento do índice de refração não linear, da razão θ/P e da difusividade térmica das amostras foram analisadas em função da concentração para um comprimento de onda de 791 nm.

- As amostras estudadas apresentaram não linearidade autodesfocalizadora e não apresentaram absorção não linear nestas condições experimentais.
- A presença de nanotubos de carbono aumentou os módulos da absorção linear, da difusividade, da razão θ/P e do índice de refração não linear.
- A concentração de nanotubos, em alguns casos, afeta tanto os efeitos de variação no índice de refração não linear de origem eletrônica quanto o de origem térmica, sendo muito relevante para o desenvolvimento de novos materiais.

Trabalhos futuros podem ser desenvolvidos com a perspectiva de:

- Caracterizar amostras contendo nanotubos de carbono separados por metalicidade, ou seja, amostras com nanotubos semicondutores ou metálicos. Esta área desponta como promissora nos estudos de não linearidades dos compósitos de nanotubos de carbono.
- Realizar medidas variando os comprimentos de onda do *laser* para encontrar não linearidades mais próximas da ressonância do material;
- Usar o mesmo procedimento experimental para caracterizar amostra com grafeno.

Referências

- [1] T. H. Maiman. *Optical e Mircrowave-optical experiments in Ruby*. Nature **187**, 493 (1960).
- [2] P. A. Franken, et al. *Generation of Optical Harmonics*. Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961).
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press (1995).
- [4] A. Chaves. “Nanociência e Nanotecnologia. Nanociência e Nanotecnologia”. Disponível em <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.html> (último acesso em: 03/02/2009).
- [5] H. W. Kroto, et al. *C₆₀: Buckminsterfullerene*. Nature **318**, 162 (1985).
- [6] M. Meyyappan. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. CRC Press, (2005).
- [7] S. Bellucci. *Carbon nanotubes: physics and applications*. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 34 (2005).
- [8] N. Chopra. *Multifunctional and multicomponent heterostructured one-dimensional nanostructures: advances in growth, characterisation and applications*. Mater. Technology **25**, 212 (2010).

-
- [9] H. M. Manohara, et al. *Carbon nanotubes schottky diodes using Ti-schottky and Pt-ohmic contacts for high frequency applications*. Nano Lett. **5**, 1469 (2005).
- [10] V. N. Popov. *Carbon nanotubes: properties and applications*. Mater. Sci. Eng. R **43**, 61 (2004).
- [11] A. Modi, et al. *Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes*. Nature **424**, 171 (2003).
- [12] E. J. F. de Carvalho. *Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico*. USP, dissertação mestrado (2009).
- [13] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, 56 (1991).
- [14] S. Iijima and T. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature **363**, 603 (1993).
- [15] R. Saito, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, Londres (1998).
- [16] C. Fantini. *Estudo de Elétrons e Fônons em Nanotubos de Carbono por Espalhamento Raman Ressonante*. UFMG, tese doutorado (2005).
- [17] Ge. G. Samsonidze, et al. *The Concept of Cutting Lines in Carbon Nanotube Science*. J. Nanosci. Nanotech. **3**, 431 (2003).
- [18] A. Loiseau, et al. *Understanding Carbon Nanotubes*. Springer, (2006).
- [19] J.W. Mintmire and C. T. White. *Universal Density of States for Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **81**, 2506 (1998).
- [20] C. D. Spataru, et al. *Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **92**, 077402 (2004).

-
- [21] V. Perebeinos, J. Tersoff and Ph. Avouris. *Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **94**, 027402 (2005).
- [22] A. Jorio, et al. *Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering*. Phys. Rev. Lett. **86**, (6) 1118 (2001).
- [23] M. S. Dresselhaus, et al. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Phys. Lett. **409**, 47 (2005).
- [24] A. G. Souza Filho, et al. *Raman Spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes*. Nanotechnology **14**, 1130 (2003).
- [25] S. M. Bachilo, et al. *Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **298**, 2361 (2002).
- [26] C. V. Raman, K. S. Krishnan. *A new type of secondary radiation*. Nature **121**, 501 (1928).
- [27] C. Journet and P. Bernier. *Production of carbon nanotubes*. Appl. Phys. A **67**, 1 (1998).
- [28] B. Kitiyanan, et al. *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts*. Chem. Phys. Lett. **317**, 497 (2000).
- [29] P. Nikolaev, et al. *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chem. Phys. Lett. **313**, 91 (1999).
- [30] D. Tasis, et al. *Chemistry of Carbon Nanotubes*. Chem. Rev. **106**, 1105 (2006).

-
- [31] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. 3^a Ed. John Wiley & Sons, Nova York, (1999).
- [32] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. 2^a Ed. Academic Press. Nova York, (2003).
- [33] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, (1991).
- [34] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, Nova York, (1984).
- [35] G. P. Agrawal. *Nonlinear Fiber Optics*. 3^a Ed. Academic Press, (2001).
- [36] R. L. Swofford and A. C. Albrecht. *Nonlinear Spectroscopy*. Ann. Rev. Phys. Chem. **29**, 421 (1978).
- [37] M. Sheik-Bahae, A. A. Said and E. W. Van Stryland. *High-Sensitivity, single-beam n_2 measurements*. Opt. Lett., **14**, 955, (1989).
- [38] M. Sheik-Bahae, et al. *Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*. IEEE J. Quantum Electronics, QE-**26**, 760, (1990).
- [39] T. Xia, et al. *Eclipsing Z-Scan measurements of $\lambda/10^4$ wavefront distortion*. Opt. Lett. **19**, 317 (1994).
- [40] M. Sheik-Bahae, et al. *Measurements of nondegenerate nonlinearities using 2-color Z-Scan*. Opt. Lett. **17**, 258 (1992).
- [41] W. Zhao and p. Palfy-Muhoray. *Z-Scan measurements of χ^3 using top-hat beams*. Appl. Phys. Lett. **65**, 673 (1994).
- [42] D. Weaire, et al. *Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb*. Opt. Lett. **4**, 331, (1979).
-

- [43] M. Falconieri. *Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers*. J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **1**, 662 (1999).
- [44] M. Falconieri and G. Salvetti. *Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂*. Appl. Phys. B **69**, 133 (1999).
- [45] R. F. Souza. *Caracterização das Propriedades Óticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro*. Maceio: UFAL, 2008. Tese (Doutorado).
- [46] C. Fantini, et al. *Investigation of the light emission efficiency of single-wall carbon nanotubes wrapped with different surfactants*. Chem. Phys. Lett. **473**, 96-101, (2009).
- [47] O. Muller, et. al. *Optical limiting behavior of carbon nanotubes exposed to infrared laser irradiations studied by the Z-scan technique*. Appl. Opt. **49**, 1097 (2010).
- [48] L. Vivien, et. al. *Nonlinear scattering origin in carbon nanotube suspensions*. J. Non-linear Opt. Phys. Mater. **9**, 297 (2000).
- [49] L. Vivien, et. al. *Carbon nanotubes for optical limiting*. Carbon **40**, 1789 (2002).
- [50] D. V. Khudyakov, A. S. Lobach and V. A. Nadtochenko. *Nonlinear optical absorption of single-wall carbon nanotubes in carboxymethylcellulose thin polymer film and its applications as a saturable absorber for mode-locking in pulsed Nd:glass laser*. Appl. Opt. **48**, 1624 (2004).
- [51] S. Wang, et al. *Large and ultrafast third-order optical non-linearity of single-wall carbon nanotubes at 820 nm*. Chem. Phys. Lett. **320**, 411 (2000).
- [52] A. Maeda, et. al. *Nonlinear and ultrafast optical response in single-walled carbon nanotubes*. J. Phys.: Conf. Ser. **21**, 177 (2005).

-
- [53] L. Vivien, et. al. *Optical limiting properties of singlewall carbon nanotubes*. Opt. Commun. **174**, 271 (2000).
- [54] N. Kamaraju, S. Kumar and A. K. Sood. *Large nonlinear absorption and refraction coefficients of carbon nanotubes estimated from femtosecond z-scan measurements*. Appl. Phys. Lett. **91**, 251103 (2007).
- [55] Jun Wang, Yu Chen and W. J. Blau. *Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices*. J. Mater. Chem. **19**, 7425 (2009).
- [56] Jun Wang et. al. *Control for optical limiting of carbon nanotubes dispersions by changing solvents parameters*. J. Phys. Chem. C **114**, 6148 (2010).