



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



NIVEA FERNANDA CORRÊA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE COLÓIDES DE NANOPARTÍCULAS
DE PRATA DISPERSAS EM BMI.BF₄**

**Alagoas
2015**

NIVEA FERNANDA CORRÊA

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE COLÓIDES DE NANOPARTÍCULAS
DE PRATA DISPERSAS EM BML.BF₄**

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

Orientador: Prof. Dr. Jandir M. Hickmann.

Co-orientador: Prof. Dr. Márcio A. R. C. Alencar

Alagoas

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

C824e Corrêa, Nivea Fernanda.
Estudo de propriedades ópticas de colóides de nanopartículas de prata dispersa em BMI.BF₄ / Nivea Fernanda Corrêa. – 2017.
60 f. : il.

Orientador: Jandir Miguel Hickmann.

Coorientador: André Rodrigues Cavalcante Alencar.

Tese (doutorado em Materiais) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Materiais. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 51-60.

1. Colóides – Propriedades ópticas. 2. Nanopartículas de prata.
3. Varredura Z. I. Título.

CDU: 544.77:535

NÍVEA FERNANDA CORRÊA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE COLÓIDES DE
NANOPARTÍCULAS DE PRATA DISPERSAS EM BMI.BF₄

Tese apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Materiais da Universidade
Federal de Alagoas e aprovada em 25 de
Novembro de 2015.

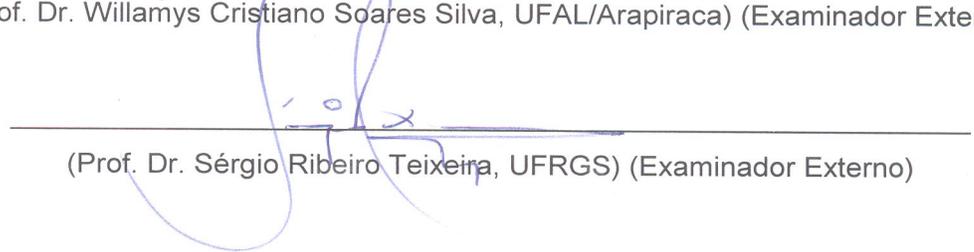

(Prof. Dr. Marcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar - PPGMateriais/Coorientador)

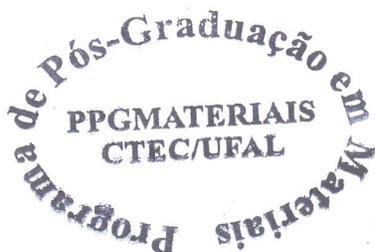
BANCA EXAMINADORA


(Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva, PPGMateriais/UFAL) (Examinador Interno)


(Prof. Dr. Rogério Fernandes de Souza, IFAL) (Examinador Externo)


(Prof. Dr. Willamys Cristiano Soares Silva, UFAL/Arapiraca) (Examinador Externo)


(Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, UFRGS) (Examinador Externo)



Dedico este trabalho a toda minha família e especialmente à memória do meu irmão Luiz Fernando Corrêa Pestana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero agradecer a Deus por ter me presenteado com a vida, por sempre está ao meu lado, proporcionando-me momentos maravilhosos.

Agradeço a toda minha família pelo apoio constante na minha formação pessoal e profissional.

Em especial, o meu mais sincero agradecimento ao Prof. Dr. Marcio A. R. C. Alencar, pela oportunidade de tê-lo como meu co-orientador, por sua competência, paciência e sobretudo pelo incentivo.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann por todos os ensinamentos e apoio.

Agradeço a todos os meus professores que foram fundamentais na minha formação, pois com vocês obtive o conhecimento necessário para ir em busca de novos horizontes.

Aos colegas de turma do programa de Pós-Graduação em Materiais (PPGM). Em especial ao meu amigo Geraldo Sobral.

A todos os colegas do grupo OPTMA, em especial ao Cássio, Amadeu, Alcenisio e Patrícia que sempre me ajudaram, obrigado pela amizade.

Agradeço aos meus amigos, Ana Maria Medeiros, Luza, Edjania, Benjamim, Átila pela amizade, compreensão, cumplicidade e apoio em todas as horas. Em especial, quero agradecer a Luana Monteiro pelo carinho, incentivo, apoio e por pegar no “meu pé” para finalização deste trabalho.

Agradeço ao secretário Davi pela competência e profissionalismo.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização do meu sonho.

Ao apoio das instituições de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

Os colóides híbridos orgânico-metal, nanoestruturados, estão entre os sistemas mais promissores para o desenvolvimento de dispositivos ópticos e fotônicos. Isso se deve ao fato de que podem apresentar melhores características físicas e químicas, em comparação com os constituintes orgânicos ou metálicos separados. No entanto, a escolha do dispersante, estabilizador e partículas é ainda uma questão de pesquisa, a fim de se obter materiais híbridos mais estáveis com propriedades ópticas apropriadas. Neste trabalho investigamos as propriedades ópticas de colóides híbridos, compreendendo nanopartículas de prata dispersas em tetrafluoroborato de 1-n-butil-metilimidazólio (BMI.BF₄). A morfologia das partículas produzidas e sua interação com a luz foram caracterizadas usando microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia de absorção óptica na região compreendida entre o ultravioleta e o infravermelho próximo do espectro eletromagnético. Usando a técnica de Z-scan com gerenciamento térmico, a contribuição eletrônica para os índices de refração não linear do BMI.BF₄ e dos colóides com nanopartículas de diferentes fatores de preenchimentos foram medidos. Medidas de Z-scan com fenda aberta também foram realizadas e revelaram uma absorção saturada fraca para o colóide com a maior concentração de prata. O potencial desses sistemas para o desenvolvimento de chaves ópticas ultra-rápidas também foi avaliado. Os resultados obtidos indicam que estes sistemas são candidatos promissores para o desenvolvimento de aplicações ópticas não lineares.

Palavras-chaves: Colóides. Nanopartículas de prata. Z-scan.

ABSTRACT

Hybrid nanostructured organic-metallic colloidal systems are among the most promising systems for the development of optical and photonic devices due to the fact that can present improved physical and chemical characteristics in comparison with the separated organic or metallic constituents. However, the optimal choice of the dispersant, stabilizer and particles is still a matter of research in order to obtain more stable hybrid materials with suitable optical properties. In this work we investigate the optical properties of hybrid organic-metallic colloids consisting of silver nanoparticles dispersed in tetrafluoroborate 1-n-butyl-methylimidazolium (BMI.BF₄). The morphology of the particles produced and their interaction with light were characterized using transmission electron microscopy and UV-VIS absorption spectroscopy. Using the thermally managed Z-scan technique, the electronic contributions to the nonlinear refractive indexes of the BMI.BF₄ and colloids with two different nanoparticles filling factors were measured. Open aperture Z-scan measurements were also performed and revealed a weak saturated absorption for the colloid with the highest silver concentration. The potential of these systems for the development of ultra-fast optical switches was also evaluated. The obtained results indicate that these systems are promising candidates to the development nonlinear optical applications.

Word-keys: Colloids. Silver Nanoparticles. Z-scan.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação de células unitárias cúbicas. (a) célula cúbica, (b) célula cúbica de corpo centrado e (c) célula cúbica de face centrada	16
Figura 2: Líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio	18
Figura 3: Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula	21
Figura 4: Diagrama do TEM nos modos de operação (a) imagem e (b) difração	31
Figura 5: Montagem experimental da técnica de Z-scan para medidas do índice de refração não linear	34
Figura 6: Curva característica da técnica de Z-scan, representada para $n_2 > 0$ (linha contínua) e $n_2 < 0$ (linha tracejada)	35
Figura 7: Montagem experimental da técnica de Z-scan para medidas do coeficiente de absorção não linear	36
Figura 8: Montagem experimental da técnica de Z-scan com gerenciamento térmico para medidas do índice de refração não linear.	36
Figura 9: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto, distante do foco ($z=0$), ao longo do deslocamento da amostra AG1.	37
Figura 10: Evolução temporal do sinal de Z-scan da amostra AG1, obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) antes e (b) depois do foco	38
Figura 11: (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} . (b) Distância normalizada entre o pico e o vale Δx_{pv} , em função do tempo normalizado $\tau = t/t_c$ para $q=1, 2$ e 3	40
Figura 12: Micrografia TEM e histograma que mostra a distribuição do tamanho das partículas de Ag-BMI.BF ₄	42
Figura 13: (a) Espectro de absorção UV-VIS-NIR para solução mãe (linha preta) e BMI.BF ₄ puro (linha vermelha). (b) Coeficiente linear de absorção investigado em função do fator de preenchimento.	43
Figura 14: Cálculo numérico dos espectros de absorbância de colóides de nanopartículas esféricas de prata, com diferentes diâmetros, dispersas em BMI.BF ₄ . Nos cálculos, utilizamos o mesmo fator de preenchimento para as partículas.....	44

Figura 15: (a) Curva de Z-scan para tempos diferentes da amostra AG1 e (b) Variação de transmitância de pico-vale em função do tempo para AG1 (triângulos), AG2 (círculos) e BMI.BF ₄ puro (quadrados). Para os colóides, a potência média do laser utilizado foi de 30 mW, enquanto que para o BMI.BF ₄ puro era igual a 160 mW.	45
Figura 16: Curvas de evolução temporal para a transmitância normalizada medidas em duas posições simétricas em relação ao plano focal. Os quadrados pretos correspondem a uma posição pré-focal, os vermelhos uma posição pós-focal e as linhas azuis são as curvas usadas na extrapolação.....	46
Figura 17: Curvas de Z-scan fenda fechada extrapoladas para o instante de tempo $t = 0$ para as amostras (a) BMI.BF ₄ puro, (b) AG2 e (c) AG1. Os círculos pretos são os pontos experimentais, enquanto que a curva sólida vermelha é o ajuste obtido usando a Eq. 10... ..	47
Figura 18: Curva do Z-scan com fenda aberta para (a) AG1 e (b) AG2. Os quadrados pretos são os pontos experimentais enquanto que a curva sólida vermelha é o ajuste obtido usando a Equação 11	48

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF ₆ , BMI.BF ₄ e BMI.CF ₃ SO ₃	19
Tabela 2: Propriedades ópticas não lineares das amostras investigadas.	49

LISTA DE SÍMBOLOS

BMI.BF ₄	– Tetrafluoroborato de 1-n-butil-metilimidazólio
BMI.PF ₆	– Hexafluorofosfato de 1-n-butil-metilimidazólio
LIs	– Líquido Iônico
FCC	– Cúbica de face centrada (FCC)
$\chi^{(1)}$	– Susceptibilidade de primeira ordem
n_2	– Índice de refração não linear
n_0	– Índice de refração linear
I	– Intensidade da luz
$\chi^{(3)}$	– Susceptibilidade de terceira ordem
ε_0	– Permissividade elétrica no vácuo
c	– Velocidade da luz no vácuo
dn/dT	– Coeficiente termo-óptico
$\Delta T(r, t)$	– Mudança de temperatura
SPM	– Auto modulação de fase
α_2	– Coeficiente de absorção não linear
NPM	– Nanopartículas metálicas
W e T	– Figura de mérito
NP	– Nanopartículas
AgNP	– Nanopartículas de prata
TEM	– Microscopia de transmissão de elétrons
I_0	– Intensidade da luz para a lei de Beer-Lambert
ε	– Coeficiente de absorção molar
$[X]$	– Concentração molar das espécies que absorvem radiação
ℓ	– Comprimento da amostra
SPR	– Ressonância de plasmon de superfície
α	– Coeficiente de absorção
α_0	– Coeficiente de absorção linear
w_0	– Cintura mínima do feixe
λ	– Comprimento de onda

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	14
2 –REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 –Nanopartículas Metálicas (NPM)	16
2.2 – Sistemas híbridos coloidais	17
2.2.1 – Líquidos iônicos	18
2.2.2 – Colóides em líquidos iônicos	19
2.3 –Propriedades ópticas de sistemas coloidais de NPM	20
2.3.1 – Efeitos Lineares	20
2.3.2 –Efeitos não Lineares	22
2.3.2.1 – Introdução à óptica não linear	22
2.3.2.2– Óptica não Linear em colóides com NPM	27
2.4 – Chaveamento totalmente óptico	27
3 – OBJETIVOS	29
4 – METODOLOGIA	30
4.1 - Síntese das nanopartículas	30
4.2 – Microscopia de transmissão de elétrons	31
4.3 - Absorção Óptica	32
4.4 - Medidas de não linearidades ópticas pelo método de Z-scan	33
4.5 – Avaliação de desempenho para chaveamento totalmente óptico	41
5 – RESULTADOS	42
6– CONCLUSÕES	50
7– REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

Sistemas coloidais híbridos orgânico-metálicos nanoestruturados estão entre os materiais mais promissores para o desenvolvimento de dispositivos ópticos e fotônicos. Isso se deve, em grande parte, ao fato de que o colóide formado pode apresentar propriedades físicas e químicas superiores quando comparado aos seus constituintes metálicos e orgânicos individualmente. São muitos os trabalhos encontrados na literatura que reportam a influência da presença de nanopartículas metálicas em sistemas coloidais sobre diferentes propriedades e fenômenos ópticos, dentre estes podemos destacar o aumento significativas das respostas ópticas não lineares [1-9], do efeito termo-óptico [6, 10-11], da emissão Raman [12-13] e de outros tipos de emissões luminescentes [14-15]. No entanto, a escolha adequada do dispersante, estabilizador e partículas é ainda um importante tópico de pesquisa, a fim de se obter materiais híbridos mais estáveis que apresentem propriedades ópticas apropriadas para determinados fins.

Entre vários materiais orgânicos, os líquidos iônicos (LIs) são de uma classe de sais fundidos que contém apenas os íons que fundem a temperaturas abaixo de 100 °C. Em particular os derivados de imidazólio cátions possuem várias propriedades físico-químicas interessantes [16-18]. Essas propriedades incluem alta estabilidade química e térmica, baixa inflamabilidade, uma pressão de vapor negligenciável, sendo líquido sobre uma ampla faixa de temperatura, amplas janelas eletroquímicas, excelente condutividade iônica e reciclagem fácil. Os LIs são utilizados em diversas aplicações, tais como eletrólitos para bateria [19-20], sensores eletroquímicos [16], solventes para a síntese orgânica e catálise [21] e aplicações ópticas [22-24]. Além disso, líquidos iônicos constituem um excelente meio para a formação e estabilização de nanopartículas de metais de transição sem haver a necessidade da utilização de moléculas estabilizantes adicionais [18, 25-27].

Embora exista um enorme potencial para a melhoria das propriedades ópticas dos LIs com a presença de nanopartículas metálicas, nenhuma investigação sobre as propriedades ópticas dos colóides híbridos de tais meios foi relatada, tampouco nenhuma aplicação óptica explorando este tipo de material composto foi proposta até este momento.

Nesse trabalho de tese, foi realizada uma investigação das propriedades ópticas lineares e não-lineares de terceira ordem de colóides constituídos por nanopartículas de prata dispersas no líquido iônico, tetrafluoroborato de 1-n-butil-metilimidazólio (BMI.BF₄). A contribuição eletrônica para a refração não linear destes meios foi medida e a potencialidade deste sistema coloidal para o desenvolvimento de aplicações em comutação totalmente óptica

foi analisada. Os resultados obtidos demonstram que os sistemas híbridos compostos por nanopartículas metálicas e líquidos iônicos são materiais promissores para aplicações de óptica não linear.

Para uma melhor compreensão do trabalho realizado, essa tese foi estruturada da seguinte maneira: no Capítulo 2 é realizada uma revisão bibliográfica acerca das propriedades físicas e aplicações de sistemas coloidais em nanopartículas metálicas; os objetivos e metodologia empregados nesse trabalho são descritos nos capítulos 3 e 4 respectivamente; os resultados obtidos no presente estudo, bem como a discussão sobre estes são apresentados no Capítulo 5, enquanto que no Capítulo 6 as principais conclusões desse estudo são sumarizadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Nanopartículas Metálicas

Nos últimos anos, nanopartículas metálicas têm sido investigadas com grande interesse devido às suas características peculiares, tais como, tamanho, cristalinidade, forma e distribuição espacial na amostra [28]. Devido a tais características, materiais compostos por nanopartículas metálicas exibem propriedades físicas, químicas e biológicas ímpares, que vêm sendo exploradas no desenvolvimento de diferentes tipos de aplicações.

As nanopartículas metálicas possuem uma estrutura cristalina, onde os átomos estão dispostos regularmente e de forma ordenada [28]. Em geral, elas se cristalizam em três estruturas cristalinas diferentes, que possuem arranjo tridimensional como mostrado na Figura 1[28].

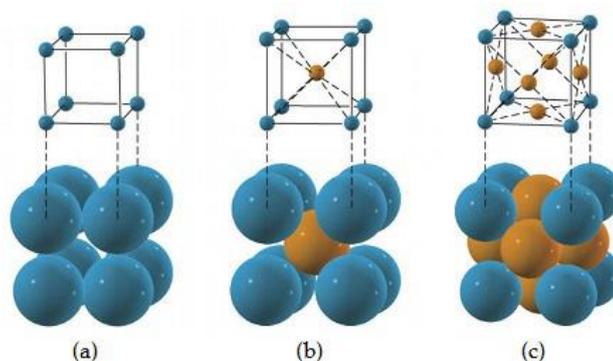


Figura 1: Representação de células unitárias cúbicas. (a) célula cúbica, (b) célula cúbica de corpo centrado e (c) célula cúbica de face centrada [28].

Na escala nanométrica, a maioria das nanopartículas metálicas possui estrutura cúbica de face centrada (FCC) [28]. O efeito de cristalinidade de nanopartículas esféricas de prata foi estudado por Tang e Ouyang, os quais demonstraram que os defeitos cristalinos modificam a reatividade, o módulo de elasticidade e as propriedades fotofísicas destas nanopartículas [29-30].

Recentemente as propriedades físicas, químicas e biológicas de diversas nanopartículas metálicas causaram grande interesse devido a diversas aplicações, como catalisadores [31], sensores [31, 32], dispositivos opto-eletrônicos e fotônicos [31-34], bem como em medicina e produtos farmacêuticos [31, 35-40]. Algumas destas aplicações estão relacionadas à excitação de plasmons de superfície nas nanoestruturas metálicas, que ocorre em decorrência do acoplamento de ondas eletromagnéticas e os elétrons na superfície do metal [30, 41].

Entre os metais mais estudados estão, Au, Pt, Pd, Ag, onde Au e Ag apresentam destaque. Devido aos plasmons uma característica marcante de nanopartículas coloidais metálicas é a forte coloração da solução. Enquanto soluções de nanopartículas esféricas de ouro variam do vermelho-vinho ao violeta quando as partículas constituintes aumentam de tamanho, soluções de prata apresentam uma variação do amarelo ao marrom. As cores das soluções coloidais tem sido objeto de interesse por séculos e a pesquisa científica remonta as investigações de Faraday [42]. Essas variações de coloração devem-se a extinção da luz incidente (absorção e/ou espalhamento) em faixas de comprimentos de onda específicas, que dependem fortemente do tamanho, forma, e vizinhança química das nanopartículas.

2.2. Sistemas Híbridos Coloidais

Os sistemas coloidais de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos orgânicos apresentam propriedades físicas e químicas bastante interessantes para o desenvolvimento de diversas aplicações. De uma maneira simplificada, busca-se desenvolver um sistema composto que explore os pontos fortes de cada componente individual, potencializando seu uso, enquanto que as propriedades indesejadas são controladas.

Por exemplo, em óptica, durante muito tempo, o uso de metais foi limitado devido a forte absorção de luz que tais sistemas apresentam. No entanto, com o emprego de sistemas nanoestruturados a absorção óptica pode ser controlada, e seu estudo e uso deram origem a pesquisa na área de plasmônica [41].

Em particular, materiais orgânicos podem apresentar efeitos ópticos intensos, tais como luminescência, refração e absorção não lineares, porém, são facilmente danificados quando submetidos a feixes de luz intensos [43]. A presença de nanopartículas dispersas em líquidos orgânicos pode potencializar a resposta óptica do hospedeiro, propiciando a observação e utilização do efeito desejado, mesmo com feixes de luz pouco intensos, garantindo a estabilidade e durabilidade do material explorado.

A diversidade de métodos de síntese, estabilizantes, metais e hospedeiros é gigantesca atualmente. Por esse motivo, delimitaremos o presente estudo a sistemas coloidais de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos. Mais especificamente, apresentaremos, nas seções seguintes, as principais características dos líquidos iônicos e nanopartículas metálicas para o desenvolvimento de colóides visando seu uso em aplicações ópticas.

2.2.1 Líquido Iônico

Líquidos iônicos podem ser definidos como eletrólitos compostos inteiramente de íons, são líquidos próximos a temperatura ambiente, apresentam fraca interação inter-iônicas, baixa energia do retículo cristalino, densidades elevadas, baixa pressão de vapor, miscibilidade parcial com solventes aromáticos e são imiscíveis com alguns solventes orgânicos, tais como alcanos. [21, 44].

Dentre os vários líquidos iônicos destacam-se aqueles derivados da combinação do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio com ânions fracamente coordenantes, representado na Figura 2. São ideais como agentes imobilizantes para vários precursores catalíticos homogêneos de metais de transição clássicos [45-49].

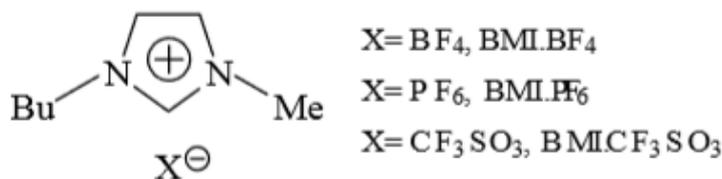


Figura 2: Líquidos iônicos derivados do cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio [49].

Os ânions destes líquidos iônicos apresentam propriedades coordenantes, as quais seguem a ordem $CF_3SO_3^- > PF_6^- > BF_4^-$. Uma característica peculiar destes líquidos iônicos é a grande variação de suas propriedades físico-químicas, tanto em função da natureza do ânion presente, como dos substituintes alquila do anel imidazólio (Tabela 1) [50].

Os líquidos iônicos também vêm se destacando como meio dispersante e estabilizante para colóides de nanopartículas de diferentes tipos de materiais. Isso se deve ao fato de que os líquidos iônicos são solventes compostos por cátions e ânions e, em geral, compostos por grandes moléculas. Dessa forma, eles estabilizam o sistema coloidal ao recobrir a superfície das partículas formadas, evitando a aglomeração de partículas [27, 51, 52].

Os líquidos iônicos têm atraído interesse nas pesquisas nos últimos anos devido às suas propriedades físicas. Estes líquidos apresentam grandes respostas ópticas térmicas na região do infravermelho [23, 24] e violeta [53] do espectro eletromagnético. Além desse fato, os líquidos iônicos podem ser explorados na investigação de fenômenos ópticos não locais [54-56] e em medições de lentes térmicas [22]. Os materiais com propriedades físicas melhoradas, tais como não linearidades não locais, podem ser manipulados por uma escolha apropriada de componentes catiônicos e aniônicos do líquido iônico. Um efeito óptico não

linear pode ser classificado como não-local, se a resposta induzida pela luz em um determinado ponto do material depende também dos valores do campo eletromagnético nas regiões vizinhas. Materiais que apresentam grandes respostas termo-óptica, possuem uma grande resposta não local devido à alteração no índice de refração como uma consequência do processo de condução do calor.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF₆, BMI.BF₄ e BMI.CF₃SO₃ [13].

X	T ^d (°C)	η ₃₀ ^{a)} (P)	ρ ₃₀ ^{b)} (g.mL ⁻¹)	K ₆₀ ^{c)} (Scm ⁻¹) 10 ⁻²
BF ₄ ⁻	-82	2,33	1,15	0,864
PF ₆ ⁻	-61 ^e	3,12	1,37	0,656
CF ₃ SO ₃ ⁻	16	0,9 (20°C)	1,29 (20°C)	0,37 (20°C)

a) η₃₀=viscosidade; b) ρ₃₀=densidade a 30°C; c) K₆₀= condutividade elétrica a 60°C; d) transição vítrea;

e) T^d(°C)= -61, mp=10°C.

2.2.2 Colóides em Líquidos Iônicos

Sistemas coloidais de nanopartículas em líquidos iônicos vêm sendo estudados intensamente nos últimos dez anos. Em sua grande maioria, estes estudos têm como objetivo o desenvolvimento de métodos de síntese destes sistemas coloidais e sua aplicação em diversas áreas, tais como, catálise [25, 57-61], sensoriamento [62-63] e saúde [64-66].

A produção de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos pode ser realizada por diferentes métodos [51], químicos [18, 25, 27, 67-69] ou físicos [70-72]. Dentre os métodos químicos destacamos o procedimento proposto por Redel e colaboradores [67]. Neste método, nanopartículas de prata são produzidas por redução de hidrogênio de diferentes precursores inorgânicos de sais de prata dissolvidos em líquidos iônicos, com o uso, ou não, de um *scavenger*. Colóides contendo nanopartículas de prata dispersos em diferentes líquidos iônicos (BMI.BF₄, BMI.PF₆, BMI.OTf, BtMA.NTf₂) foram produzidos. Foi observado que, na ausência de um *scavenger* as partículas de prata produzidas apresentavam uma distribuição larga de tamanho, variando de dezenas a centenas de nanômetros, sendo também pouco estável. Com a utilização do BMI como *sacavenger*, os colóides produzidos eram mais estáveis e apresentavam uma distribuição mais estreita de tamanhos. Também foi observado uma forte correlação entre o tamanho das nanopartículas produzidas e o volume do ânion do líquido iônico utilizado. Foi esse o método utilizado para produzir os colóides estudados nessa tese.

Contudo, apesar do bom potencial que um sistema híbrido composto por nanopartículas metálicas dispersas em líquidos iônicos poderia apresentar para o desenvolvimento de aplicações ópticas não lineares, aliando as excelentes propriedades físico-químicas que estes materiais apresentam, nenhum estudo sistemático acerca de suas respostas ópticas não lineares foi realizado até o presente momento.

2.3. PROPRIEDADES ÓPTICAS DE SISTEMAS COLOIDAIS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A óptica é atualmente uma das áreas mais ativas da física, devido principalmente à invenção do laser que hoje é aplicado em praticamente todas as áreas da ciência e da tecnologia. Os processos ópticos não lineares se destacam pela grande variedade de aplicações tecnológicas que são desenvolvidas baseadas nestes. Suas características únicas foram responsáveis pelo surgimento da indústria óptico-eletrônica e também ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

A fotônica é uma ciência multidisciplinar que funciona através da interação da luz com a matéria. Dispositivos fotônicos são encontrados hoje em diversas áreas tecnológicas como geração, transmissão, modulação, chaveamento óptico, processamento de sinais de luz, sensores, amplificação e conversão de frequência [73]. A vantagem da fotônica está na rapidez do processamento de sinais ópticos, na maior eficiência na transmissão dos sinais e pela ausência de interferências com outras ondas eletromagnéticas. Assim, com o desenvolvimento de materiais que apresentem propriedades ópticas mais adequadas, poderemos, no futuro, criar dispositivos fotônicos mais eficientes que os eletrônicos já existentes. O uso de sistemas híbridos de nanopartículas metálicas em meios orgânicos é uma das estratégias mais promissoras que vem sendo investigadas para essa finalidade [1-15].

2.3.1 Efeitos Lineares

A susceptibilidade de primeira ordem $\chi^{(1)}$ possui uma parte real e outra imaginária, sendo que a parte real está associada com o fenômeno de refração e a parte imaginária está associada ao fenômeno de absorção.

As propriedades ópticas dos nanomateriais podem ser significativamente diferentes do que o apresentado pelo mesmo tipo de material, porém com dimensões micro e macroscópicas. Por exemplo, a cor das nanopartículas metálicas pode mudar com as suas dimensões devido à ressonância de plasmons de superfície.

NPs metálicas de alguns metais, como ouro, prata e cobre, mostram absorções bem definidas e em regiões distintas do espectro visível, denominadas de banda plasmon. Esta banda é decorrente da alta razão superfície/volume destas NPs, e ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo, como esquematizado na Figura 3, onde temos uma representação da oscilação plasmon para uma esfera, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à NP. O campo elétrico da radiação incidente induz à formação de um dipolo na NP, e uma força de restauração na NP tenta compensar essa formação do dipolo, resultando numa ressonância em um comprimento de onda (λ) único [74-75].

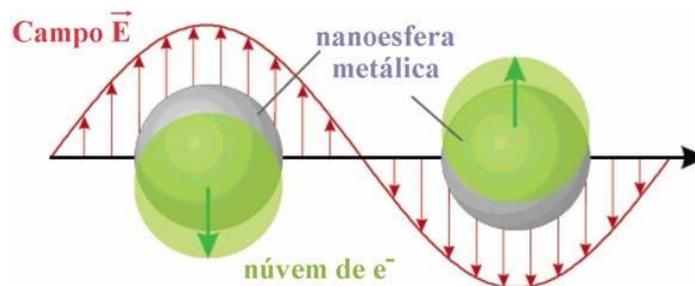


Figura 3 - Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula [74].

O comprimento de onda de oscilação na absorção plasmon depende de um grande número de fatores, entre eles o tamanho médio, a forma e o meio em que as NPs se encontram. Sendo assim, a espectroscopia UV-Vis tornou-se uma maneira rápida de se sondar qualitativamente a ocorrência, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos das NPs metálicas através dos valores de máximo e de largura à meia altura da banda plasmon [74-75].

Para partículas esféricas, em particular, o coeficiente de absorção linear (α_0) de um meio composto, o colóide em nosso estudo, está relacionado às partes reais e imaginárias da susceptibilidade de primeira ordem das inclusões, as nanopartículas e varia linearmente com a concentração destas nanopartículas. No entanto, é mais comum em trabalhos de óptica expressar essa grandeza em termos do fator de preenchimento (filling factor, f) das nanopartículas. Essa grandeza é definida como a fração de volume ocupado pelas partículas em relação ao volume total do colóide. Assim, podemos expressar o coeficiente de absorção do sistema coloidal como [76]

$$\alpha_0(\lambda) = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_h(\lambda)^{3/2} \frac{\varepsilon_m''(\lambda)}{[\varepsilon_m'(\lambda) + 2\varepsilon_h(\lambda)]^2 + \varepsilon_m'(\lambda)}, \quad (1)$$

na qual λ é o comprimento de onda da luz, ε_h é a função dielétrica do hospedeiro, ε_m' e ε_m'' são as partes real e imaginária da função dielétrica das partículas, respectivamente. A dependência dessa grandeza com o tamanho das nanopartículas está contida na sua função dielétrica [77].

A ocorrência da absorção plasmon em nanopartículas metálicas está associada com uma série de aplicações para estes materiais. Uma delas é o seu uso na espectroscopia Raman, uma técnica de caracterização dos modos vibracionais de materiais, que utiliza a radiação espalhada pela matéria para o estudo de características estruturais das amostras. Uma de suas limitações está na concorrência da fluorescência concomitante com o efeito Raman, sendo que o primeiro tem sua intensidade da ordem de 10⁴ vezes maior, o que dificulta a realização de medidas de uma série de compostos. [13-15, 78].

Uma aplicação direta e cada vez mais crescente que faz uso da absorção plasmon de nanopartículas metálicas é na área de sensores e biosensores. Como a intensidade, posição e largura da banda plasmon é sensível ao meio ao redor da nanopartículas, suas alterações podem ser diretamente relacionadas com a concentração de determinada espécie a qual se pretende monitorar. Sensores óticos para glicose, biomoléculas, ácidos nucleicos, DNA, anticorpos em sangue, entre outros, têm sido reportados baseados neste princípio. [79-82].

2.3.2 Efeitos Não Lineares

A investigação de efeitos não lineares vem crescendo devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente óticos de sistemas de comunicação, processamento de informação e chaveamento. Vinculado a esse crescimento, intensificou-se também a procura por novos materiais com propriedades não lineares intensas e tempos de resposta curtos.

2.3.2.1 Introdução à Óptica não Linear

A óptica não linear é o estudo dos fenômenos que ocorrem como consequência das modificações das propriedades óticas de um meio material pelo próprio campo da onda eletromagnética, que propaga nesse meio. A origem da óptica não linear é muitas vezes relacionada com a descoberta da geração do segundo harmônico por Franken em 1961, após o primeiro trabalho com laser, de Maiman, em 1960. A partir do advento e utilização do laser no estudo das propriedades óticas da matéria, um grande número de efeitos passou a ser

observados em laboratórios. Estes efeitos foram denominados de *não lineares* devido à resposta do meio ao estímulo não depender linearmente do campo elétrico gerador do estímulo [83]. Diversos fenômenos foram descobertos dentro de um curto período e como resultado os processos não lineares adquiriram uma crescente importância em óptica. Seu estudo varia desde os fundamentos da interação da luz com a matéria às aplicações tecnológicas.

Fenômenos como a geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas, absorção de dois fótons, refração não linear, entre outros, estão relacionados com contribuições não lineares de terceira ordem. Em nosso trabalho estamos interessados nos efeitos de absorção e de refração não lineares. De particular interesse para o desenvolvimento desse trabalho são os fenômenos de refração não linear e absorção não linear, que estão relacionados com as partes real e imaginária, respectivamente, do tensor susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$ [83-85].

2.3.2.1.1 Índice de refração não linear

Um dos fatores determinantes na interação da luz com a matéria é o índice de refração não linear (n_2). Em um meio não linear o índice de refração depende da intensidade da radiação, definido como [83-85]:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2)$$

onde, n_0 é o índice de refração linear, n_2 é o índice de refração não linear e I é a intensidade da luz propagante. Sendo o termo $n_2 I = \Delta n$ conhecido como a mudança no índice de refração induzido pelo feixe óptico e o índice de refração não linear é definido como [83-85],

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_0^2 \varepsilon_0 c}, \quad (3)$$

onde ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo, $\chi^{(3)}$ é a susceptibilidade de terceira ordem e c representa a velocidade da luz no vácuo.

Os materiais que apresentam este comportamento em seu índice de refração são classificados como meios do tipo Kerr, e são extremamente importantes para o desenvolvimento de alguns tipos de aplicações em fotônica, como por exemplo, o chaveamento totalmente óptico.

O índice de refração não linear pode ser associado a fenômenos físicos diferentes. As contribuições mais importantes são, eletrônica, nuclear e térmica. O termo eletrônico se deve

às deformações dos orbitais eletrônicos e possui uma resposta praticamente instantânea quando comparado ao pulso de luz laser incidente, na ordem de femtosegundos. O termo nuclear é caracterizado pelo tempo de resposta na ordem da escala temporal de movimentos nucleares, na ordem de picosegundos, que pode ser considerada lenta quando comparada com a resposta eletrônica.

O efeito térmico produz uma mudança no índice de refração devido a um aquecimento no local em que a amostra absorve a luz. O tempo de resposta é maior, milissegundo, dependendo das propriedades térmicas do material, dessa forma este efeito é fortemente dependente do tempo. O efeito térmico pode ser descrito matematicamente, como [83-85]

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t), \quad (4)$$

O termo dn/dT é um parâmetro característico do meio que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura, conhecido como coeficiente termo-óptico. $\Delta T(r, t)$ representa a mudança de temperatura do material induzida pelo feixe do laser. Os efeitos ópticos 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.

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

2.3.2.1.2 Efeito Kerr

A mudança no índice de refração de um material, dada na Equação 2, é proporcional à intensidade óptica. Esse efeito é conhecido como efeito Kerr Óptico. A não linearidade presente nesta equação é denominada do tipo Kerr. De acordo com o campo elétrico o efeito Kerr classifica em: efeito Kerr óptico e efeito Kerr eletro-óptico.

O efeito Kerr óptico é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda. Este efeito se manifesta com radiações intensas de luz tais como oriundas de lasers. O campo elétrico produz um índice de refração variável o qual age sobre a própria luz, e devido a esta dependência com a intensidade, efeitos ópticos não lineares como auto-focalização e auto-modulação de fase são obtidos. Enquanto que, o efeito Kerr eletro-óptico é aquele cujo campo elétrico tem uma variação temporal lenta em virtude de um campo elétrico externo aplicado [83-85].

2.3.2.1.3 Auto-modulação de fase

Em meios com simetria de inversão, a não linearidade majoritária é a de terceira ordem, que é a causa do efeito Kerr óptico, associada com a susceptibilidade de terceira ordem, que por sua vez equivale a uma dependência da polarização dielétrica com o campo elétrico ao cubo. O efeito Kerr é caracterizado pela dependência do índice de refração com a intensidade do pulso, onde o parâmetro importante é o índice de refração não linear n_2 , que quantifica o índice de refração em relação à intensidade. Os valores de n_2 podem ser negativos ou positivos. A intensidade de um pulso depende do tempo, logo o índice de refração também dependerá do tempo e essa mesma dependência é repassada para a fase dinâmica do pulso, pois essa fase depende do índice de refração. As frequências do pulso estão associadas à variação temporal da fase, com sinal oposto, logo a variação temporal da intensidade influencia no espectro do pulso, bem como a magnitude e o sinal de n_2 . Essa dependência do espectro com n_2 e a derivada temporal da intensidade do pulso é denominada de auto modulação de fase (SPM) [83-85].

2.3.2.1.4 Auto focalização e desfocalização

Em casos nos quais o feixe de laser pode ser aproximado por um perfil gaussiano, têm-se que para um meio com ($n_2 > 0$) o índice de refração é maior no eixo do que nas bordas do feixe, implicando em uma diferença de caminho óptico que aumenta na região central, com relação às bordas, com isso o meio se comporta como uma lente convergente, focalizando o feixe. Entretanto, quando $n_2 < 0$, a combinação de um valor negativo do índice de refração não linear e um feixe que possui intensidade maior no seu centro, faz com que o meio se comporte como uma lente divergente, ou seja, o índice de refração é menor no centro quando comparado as extremidades. Efeitos de autofocalização ou de autodesfocalização podem ser

induzidos em materiais ópticos que apresentam elevadas não linearidades de terceira ordem, podendo danificar o material ou interromper a propagação da luz.

A observação desses fenômenos foi vista inicialmente apenas como um problema de transmissão de feixes de alta potência em materiais, porém atualmente, estes fenômenos são estudados para aplicações tecnológicas em sistemas de comunicação, processamento de informações e chaveamento óptico [84,85].

Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização são empregados, na técnica de varredura Z, para medir a variação do índice de refração do material com a intensidade.

2.3.2.1.5 Absorção Não Linear

Os processos de absorção não linear estão relacionados com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Altas não linearidades em materiais estão associadas com uma transição ressonante de natureza de um ou vários fótons. A absorção não linear (α_2), matematicamente é definida como,

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (5)$$

A absorção não linear está associada a mecanismos físicos de diferentes naturezas, como absorção de dois fótons, absorção de estado excitado (absorção saturada e absorção saturada reversa) entre outros.

A absorção de dois fótons refere-se ao processo que envolve a absorção simultânea de dois fótons entre dois estados sem que exista uma ressonância real para a transição intermediária de um fóton. Esta absorção ocorre envolvendo estados virtuais e torna-se eficiente quando os fótons são fornecidos numa taxa suficientemente alta, para que exista uma probabilidade razoável de que os dois fótons estejam presentes simultaneamente. Ou seja, o processo de absorção de dois fótons é dependente da intensidade do feixe de laser incidente. Enquanto que a absorção de estado excitado é a absorção da luz por átomos ou íons em um estado eletrônico excitado, em vez do estado eletrônico fundamental.

Absorção saturada é um fenômeno óptico não linear, no qual a absorção óptica do material diminui com o aumento da intensidade da luz. O efeito de absorção saturada reversa ocorre quando a seção de choque de absorção do estado excitado é maior do que a do estado fundamental. Desta forma, o coeficiente de absorção efetivo do material aumenta com a intensidade do feixe de excitação. Materiais que exibem este tipo de comportamento, vem atraindo enorme interesse devido ao seu potencial.

O fenômeno de absorção não linear pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos ópticos de proteção, chamados de limitadores ópticos, que utilizam a fenomenologia ligada à absorção de dois fótons ou absorção saturável reversa no seu princípio de funcionamento [84, 85].

2.3.2.2 Óptica não linear em colóides com nanopartículas metálicas

As nanopartículas de prata têm sido bastante estudadas devido às suas propriedades e aplicações. Os estudos recentes têm mostrado que as nanopartículas de prata são altamente efetivas como agentes antimicrobianas contra bactérias e vírus [36]. As inúmeras técnicas atuais de produção de nanopartículas permitem a obtenção de diferentes tamanhos e formas geométricas.

Além das aplicações médicas e biológicas, colóides e materiais sólidos contendo nanopartículas de prata também têm sido intensamente investigados objetivando o desenvolvimento de dispositivos ópticos não lineares [76,87]. A presença destas nanopartículas invariavelmente aumenta de forma significativa a resposta óptica do sistema coloidal [76], evidenciando o aumento até duas ordens de grandeza nos valores do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção não linear.

2.4. CHAVEAMENTO TOTALMENTE ÓPTICO

As propriedades ópticas não lineares de terceira ordem podem apresentar múltiplas aplicações em telecomunicações, incluindo os dispositivos ópticos fotônicos. Uma aplicação possível está no chaveamento totalmente óptico com resposta ultra-rápida, demanda cada vez mais requerida nos sistemas de telecomunicação. O chaveamento óptico pode ser a solução para um aumento exponencial do fluxo de informações das atuais redes de fibras ópticas.

Um grande problema para os sistemas de comunicações ópticas é a codificação da informação a ser transmitida na portadora óptica. Atualmente isso é realizado a partir de moduladores baseados em efeitos eletro-ópticos. Chaves eletro-ópticas se apresentam como um bom exemplo de uma área importante, na qual ocorre a integração de micro-ondas e fotônica (Microwave Photonics) [88]. No entanto, estas chaves realizam as funções de chaveamento óptico com altos valores de tempos de chaveamento, inferiores à dezenas de picosegundos, o que limita taxa de transmissão de dados.

Uma maneira de se desenvolver o chaveamento totalmente óptico é baseada no efeito Kerr óptico. De acordo com Stegemann para se utilizar um material como chaveador totalmente óptico utilizando óptica não linear, é necessário que o índice de refração não linear

seja em torno de 500 vezes superior ao da sílica. Além disso, é necessário que os efeitos de absorção linear e não linear do meio material utilizado não influencie de forma deletéria no dispositivo.

Para verificar essa característica, foram definidas duas grandezas chamadas de figuras de mérito, para a avaliação do potencial de um material para o desenvolvimento de chaves totalmente ópticas. A primeira delas, proposta por Stegeman, é chamada de figura de mérito, T , e definida pela relação [89],

$$T = \frac{2\alpha_2\lambda}{n_2}, \quad (6)$$

na qual λ é o comprimento de onda do feixe de luz. Em geral, um material com alta não linearidade refrativa e baixa absorção não linear nos comprimentos de onda de interesse, será potencialmente um bom candidato para chaveamento totalmente óptico se $|T| < 1$.

A segunda figura de mérito está relacionada a maior mudança possível induzida no índice de refração do meio e a absorção linear que este apresenta, definida como [89]

$$W = \Delta n_{\max} / \lambda \alpha_0, \quad (7)$$

em que $\Delta n_{\max} = n_2 I_{\max}$, e I_{\max} é a maior intensidade que o feixe óptico que interage com o meio material pode ter sem que ocorra saturação no efeito de refração não linear. Para que o meio seja adequado para chaveamento óptico, o módulo dessa figura de mérito deve ser maior que 0,27.

O chaveamento totalmente óptico se apresenta como uma solução para o futuro. Essas chaves baseiam-se nos efeitos ópticos não lineares presentes em guias de onda ópticos, sendo também chamadas de chaves controladas opticamente, das quais existem dois tipos: chaves baseadas em fibras e baseadas em semicondutores. Os tempos de chaveamento para estes tipos de chaves variam de dezenas a centenas de picossegundos. Estudos de chaves totalmente ópticas baseadas em cristais fotônicos de silício [90], permitiram a obtenção de valores de tempo de chaveamento inferiores a 100 ps [91]. Existem outros estudos baseados em MZI (interferômetro não linear Mach-Zehnder) [92], em fluidos magnéticos [93], em interferências multimodais (Multimode Interference MMI) [94], em dispositivos paramétricos de fibras [95], em cristais fotônicos dopados com nanoestruturas [96] e em outras tecnologias.

Embora no atual estágio de desenvolvimento as chaves totalmente ópticas demonstrem ser caras e complexas, observa-se a grande quantidade de diferentes estudos visando ao melhor desempenho destas chaves, demonstrando ser um tema que está em ascensão, atraindo muitos esforços de pesquisa.

3 OBJETIVOS

Neste trabalho, propomos investigar as propriedades ópticas lineares e não lineares de sistemas coloidais de nanopartículas metálicas de prata (AgNP) em líquidos iônicos, buscando compreender os mecanismos que dão origem a estes efeitos e verificar seu potencial para o desenvolvimento de aplicações em fotônica.

3.1 Objetivos Específicos

- Caracterizar os fenômenos de absorção óptica do colóide produzido, associando a resposta observada ao tamanho, forma e concentração das nanopartículas.
- Investigar os fenômenos de refração e absorção não lineares dos colóides, quando excitados por um laser de pulso curto (200 fs) e taxa de repetição 76 MHz, sintonizado em 793 nm.
- Avaliar o potencial do colóide para o chaveamento totalmente óptico, estimando as figuras de mérito T e W .

4 METODOLOGIA

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada no desenvolvimento deste trabalho. Serão descritos a síntese das nanopartículas, as técnicas de microscopia de transmissão de elétrons, absorção óptica e as medidas de não linearidades ópticas pelo método Z-scan.

Os colóides orgânicos metálicos híbridos, compreendendo nanopartículas de prata dispersas em tetrafluoroborato de 1-n-butil-metilimidazólio (BMI.BF₄) foram sintetizados pelo método químico descrito na literatura [26, 67, 99]. Usando aquele método é possível produzir nanopartículas metálicas em um líquido iônico sem a necessidade da adição de agentes estabilizantes.

Foi realizada a caracterização estrutural usando as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, absorção óptica na região do UV-VIS-NIR e espectroscopia de fluorescência de raios-X.

Usando a técnica de varredura-Z com gerenciamento térmico [97], as contribuições térmica e eletrônica para o índice de refração não linear foram investigadas para colóides com nanopartículas com diferentes fatores de preenchimento. Com a técnica de varredura-Z fenda aberta [98], foi avaliado o efeito de absorção não linear desses sistemas.

4.1. Síntese das Nanopartículas

A síntese de nanomateriais pode ser dividida em dois grupos, através de Métodos Físicos (bulk down), no qual um material em escala maior é manipulado até a escala desejada e através de Métodos Químicos (bottomup), no qual o material é crescido com controle átomo a átomo, e a reação é interrompida quando se atinge o tamanho desejado. O mais utilizado dentre os métodos de síntese química de nanopartículas é o método de precipitação. Este método envolve a ocorrência simultânea de processos como nucleação, crescimento e aglomeração das partículas e uma de suas vantagens é o controle fino dos parâmetros de síntese.

No presente trabalho, os colóides foram fornecidos pelo Prof. Dr. Jairton Dupont da UFRGS. Descrevendo o método de síntese de forma simplificada, em uma garrafa de Fischer-Porter contendo BMI.BF₄ (1 ml), uma mistura de Ag₂O (34,0 mg, 0,15 mmol) e n-butilimidazole (80 ml, 0,61 mmol) foi agitada à temperatura ambiente durante 15 minutos obtendo-se uma dispersão. O sistema foi então aquecido a 85 °C e o hidrogênio (4,0 bar) foi admitido no sistema. Após uma agitação de 2h a “solução” foi obtida. O reator foi evacuado durante 1h a 100 °C para remover o excesso de hidrogênio e n-butylimidazolie [67].

As amostras para a microscopia de transmissão de elétrons (TEM) foram preparadas por dispersão de nanopartículas de Ag-BMI.BF₄ à temperatura ambiente e, em seguida, recolhido num “grid” de cobre revestido com carbono. Espectrofotometria UV-VIS-NIR foi realizada a fim de identificar a ressonância de plasmon de superfície devido à nanopartículas de prata (AgNP). O fator preenchimento foi estimado por uma análise cuidadosa da estequiometria da reação química. Essas medidas foram realizadas pelo grupo do prof. Jairton Dupont na UFRGS.

A análise da morfologia e a difração de elétrons das AgNP foram obtidas em um microscópio JEOL (JEM-2010) equipado com um sistema de espectroscopia de raios-X (EDS) por energia dispersiva e um microscópio de transmissão de elétrons JEOL JEM-1200 EXII, operando a uma voltagem de aceleração de 120 kV. Essas medidas foram realizadas pelo grupo do prof. Jairton Dupont na UFRGS.

4.2. Microscopia de Transmissão de Elétrons

O microscópio de transmissão de elétrons é basicamente constituído por uma fonte de elétrons que são acelerados ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas que definem o caminho, a intensidade, a colimação, etc., de um feixe antes e após atravessar a amostra até atingir o filme fotográfico e a câmera CCD. A partir da configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração), como mostra a Figura 4 [12].

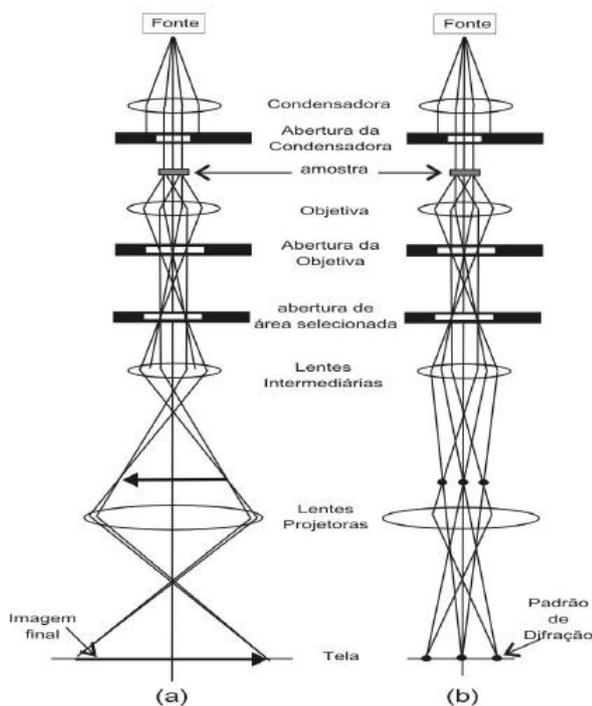


Figura 4: Diagrama do TEM nos modos de operação (a) imagem e (b) difração [12].

O TEM é uma das técnicas mais utilizadas para caracterização de nanopartículas. Com esta técnica é possível obter uma informação visual direta do tamanho, dispersão e morfologia das nanopartículas. O TEM possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia. Ao incidir em uma amostra de espessura de nanômetros, estes elétrons fornecem imagens planas, imensamente ampliadas com capacidade de aumento de até um milhão de vezes, permitindo com isso, a visualização de moléculas orgânicas [12].

O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando que ocasione a erosão do filamento e propiciando a formação da imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem obtida é projetada no anteparo fluorescente, que pode ser direcionada para uma chapa fotográfica para análises futuras. A formação dessa imagem depende basicamente do tipo de interação que o feixe eletrônico sofre ao atravessar um material sólido e de sua espessura [12].

4.3. Absorção Óptica

A espectrofotometria é uma técnica que consiste em obter dados de absorção óptica de uma amostra diluída por meio do feixe de luz que incide com comprimento de onda variando do infravermelho até o ultravioleta.

A espectroscopia por absorção óptica acontece quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de uma molécula por mudança da energia, quando esta é atingida por fótons. Estas transições ocorrem quando a energia do fóton $h\nu$ (onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton) corresponde à diferença de energia entre dois estados eletrônicos da molécula (condição de ressonância) que é da ordem de 1 eV.

O espectro de absorção óptica de uma amostra é o registro obtido da intensidade da luz absorvida em função do comprimento de onda. Ao invés da intensidade da luz absorvida, o que é registrado no espectro é o logaritmo da relação entre a intensidade da luz incidente I_0 e a intensidade da luz transmitida I . Esta grandeza é chamada de absorbância ou densidade óptica e é expressa pela lei empírica de Beer-Lambert,

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon\ell[X] \quad . \quad (8)$$

Onde ℓ é o comprimento da amostra, $[X]$ a concentração molar das espécies que absorvem radiação e ε é o coeficiente de absorção molar, que depende do comprimento de onda. A absorbância, A , é definida como $\log(I_0/I)$, portanto, a absorbância é uma grandeza

adimensional e é usada em medidas de absorção óptica por ser proporcional à concentração na faixa de validade da Lei de Beer- Lambert, isto é, para concentrações baixas.

A lei de Beer-Lambert é a base matemática para medidas de absorção de radiação por amostras no estado sólido, líquido ou gasoso, nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. Expressa da seguinte forma,

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)z}. \quad (9)$$

Onde α é o coeficiente de absorção. Este coeficiente é um parâmetro que mede o quanto a amostra absorve radiação incidente. De acordo com a Equação 9, se $\alpha > 0$, a intensidade da luz decresce ao longo do eixo z . Se $\alpha = 0$, a radiação eletromagnética não é absorvida pelo meio, isto é, $I(z) = I_0$. E se $\alpha < 0$, a intensidade da luz aumenta exponencialmente dando origem ao fenômeno conhecido como amplificação da luz.

Os espectros de absorção são gerados pela medida da atenuação que um feixe de radiação eletromagnética sofre ao atravessar a amostra de um material em função de sua frequência ou do comprimento de onda.

As medidas de absorção óptica foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo (UV-VIS-NIR), instalado no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais na UFAL. A espectrofotometria UV-VIS-NIR foi realizada a fim de identificar a ressonância de plasmon de superfície devido às nanopartículas de prata.

4.4. Medidas de não linearidades ópticas pelo Método Z-scan

A técnica de varredura Z (Z-scan) é utilizada para medidas do índice de refração não linear n_2 , baseada no efeito não linear de autofocalização ou autodesfocalização induzido por um feixe de laser que se propaga através de um meio não linear fino. Com este método é possível medir também o coeficiente de absorção não linear α_2 , determinando tanto a sua magnitude quanto o seu sinal.

Esta técnica fornece uma detecção sensível e direta através de um aparato experimental simples, como mostra a Figura 5. O método consiste em correlacionar a variação de intensidade da luz transmitida através de uma abertura circular com a variação de fase induzida pela incidência do laser [98].

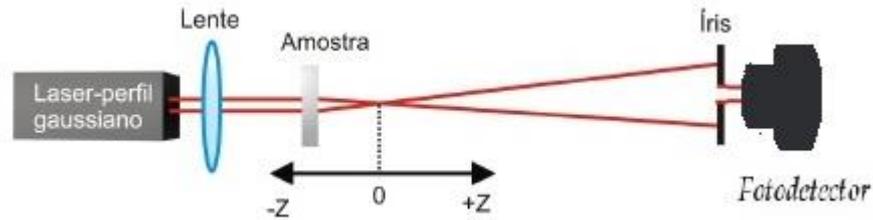


Figura 5: Montagem experimental da técnica de Z-scan para medidas do índice de refração não linear.

Para um melhor entendimento do funcionamento da técnica na configuração de fenda fechada, utilizada para medir o índice de refração não linear, considere que um feixe de laser com perfil transversal de intensidade Gaussiano é focalizado por uma lente convergente, de comprimento focal f . Inicialmente, a amostra é posicionada entre a lente de focalização e seu respectivo plano focal, conforme mostrado na Figura 5. A amostra será transladada ao longo da direção de propagação do feixe, passando pelo plano focal da lente ($z = 0$). Inicia-se a varredura da amostra numa posição $z \ll 0$, ou seja, próximo à lente. Na posição inicial ($-z$) a intensidade do feixe é baixa, o que torna a refração não linear desprezível e a transmitância permanece relativamente constante [98].

Considerando que o material analisado tenha um valor de n_2 positivo, o movimento da amostra em direção ao foco ocasiona aumento da intensidade devido a lente, induzindo o efeito não linear de autofocalização. Por esse motivo, o feixe de luz será focalizado numa posição ligeiramente à esquerda de $z = 0$, de tal forma que, no plano de observação, seu perfil transversal irá aumentar e, conseqüentemente, a intensidade de luz transmitida através da abertura diminui. Quando a amostra está no plano focal da lente ($z=0$), a amostra comporta-se com uma lente fina, o feixe é focalizado em $z=0$ não há mudança no padrão do feixe, em comparação ao início da varredura, quando observado no campo distante do foco.

Na posição ($+z$), o efeito de autofocalização reduz a divergência do feixe, o que aumenta a intensidade da luz detectada pela abertura. A varredura finaliza, quando a amostra se encontra muito distante do foco ($z \gg 0$) logo a transmitância retorna ao seu valor inicial, pois a intensidade do feixe é novamente reduzida [98].

O resultado obtido através desta varredura é mostrado na curva típica do Z-scan, ilustrada na Figura 6. A linha contínua representa a refração não linear positiva e a linha tracejada a refração não linear negativa. Ou seja, a configuração vale -pico para $n_2 > 0$ e pico-vale para $n_2 < 0$. O valor do índice de refração não linear é obtido ajustando a curva experimental pela equação [98],

$$T(z) \cong 1 + \frac{4\Delta\Phi_0(z/z_0)}{\left[\left(\frac{z}{z_0} \right)^2 + 9 \right] \left[\left(\frac{z}{z_0} \right)^2 + 1 \right]} \quad (10)$$

Onde $\Delta\Phi_0 = k n_2 I_0 L_{eff}$ é a variação de fase não linear, $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L}) / \alpha_0$ o comprimento efetivo da amostra, α_0 coeficiente de absorção linear e L o comprimento da amostra [98].

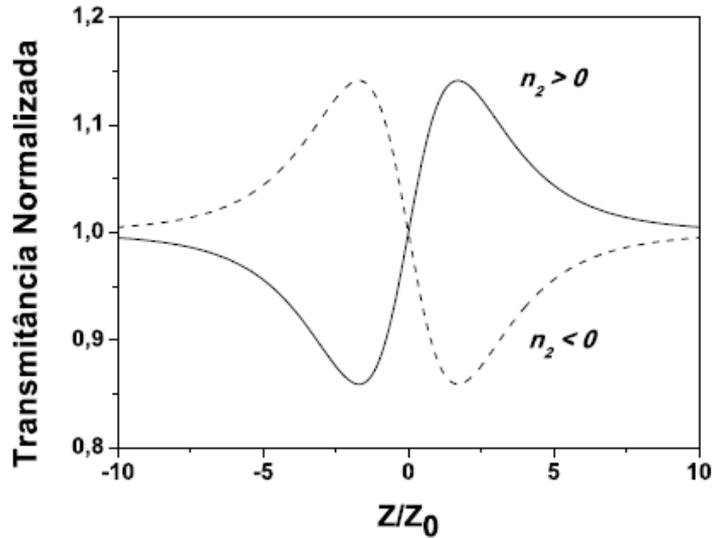


Figura 6: Curva característica da técnica de Z-scan, representada para $n_2 > 0$ (linha contínua) e $n_2 < 0$ (linha tracejada).

Como dito anteriormente, é possível realizar medidas para absorção não linear utilizando a mesma técnica de varredura Z. Neste caso, a abertura no campo distante é removida e o detector coleta toda a luz transmitida pela amostra, como mostra a Figura 7. A curva obtida desta medida está associada ao processo de absorção não linear que o meio material pode apresentar (absorção de dois fótons, absorção saturável, etc.). O coeficiente de absorção não linear é obtido nesse caso ajustando o resultado experimental pela equação,

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z,0)]^m}{(m+1)^{3/2}}. \quad (11)$$

Onde $q_0(z,t) = \alpha_2 I_0(t) L_{eff} / (1 + z^2/z_0^2)$, α_2 é coeficiente não linear do material, $I_0(t)$ é a intensidade do laser em $z=0$, $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ é o comprimento de Rayleigh, w_0 é a cintura mínima do feixe e λ é o comprimento de onda do laser [98].

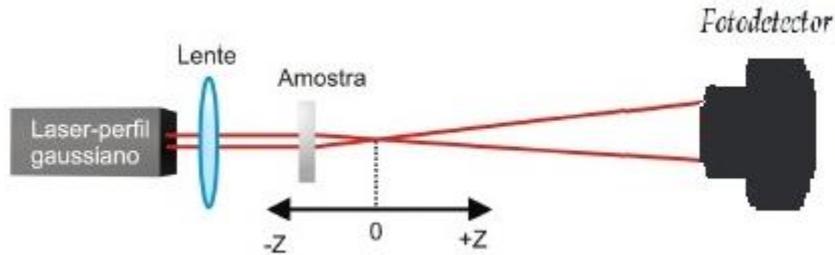


Figura 7: Montagem experimental da técnica de Z-scan para medidas do coeficiente de absorção não linear.

As propriedades ópticas não lineares refrativas dos colóides estudados neste trabalho foram investigadas através da técnica de varredura Z com gerenciamento térmico [97]. Usando esta variante da técnica de varredura Z, nós separamos a contribuição eletrônica do efeito termo-óptico do índice de refração não linear através da análise das curvas de Z-scan em instantes de tempo diferentes. Este procedimento, descrito no presente trabalho, é completamente equivalente ao das técnicas propostas por Falconieri e Salvetti [100, 101], Gnoli et all [97] e Gomes et all [102].

A técnica de Z-scan com gerenciamento térmico consiste em usar a montagem típica de varredura usando um laser de alta taxa de repetição modulado por um chopper (modulador mecânico que interrompe o feixe de excitação em intervalos regulares de tempo), como ilustra a Figura 8. Enquanto a técnica convencional apresenta uma curva de transmitância obtida em função da posição da amostra, nesta podemos determinar sua evolução temporal.

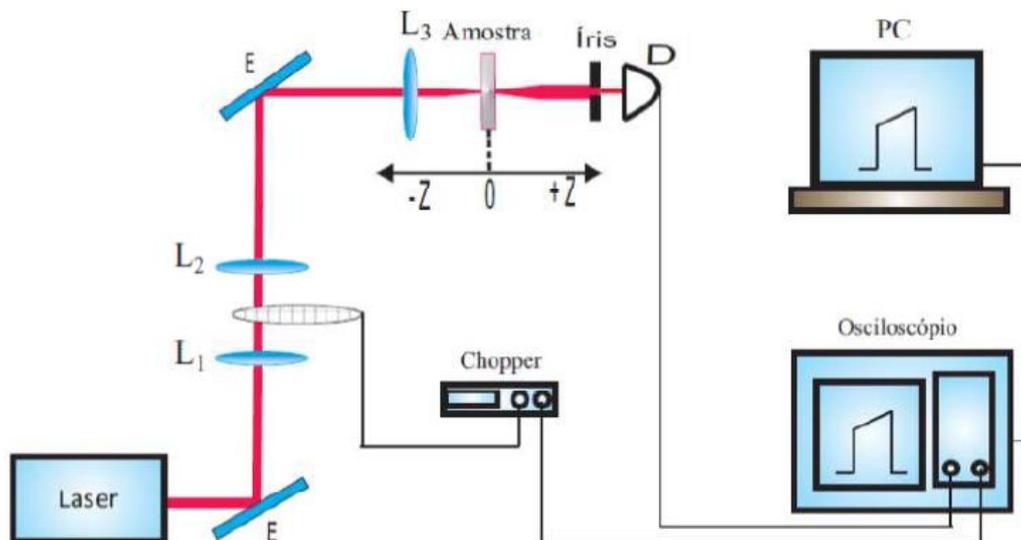


Figura 8: Montagem experimental da técnica de Z-scan com gerenciamento térmico para medidas do índice de refração não linear.

Nesta montagem experimental, o feixe de 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. Um *chopper* é posicionado entre estas duas lentes, o que permite controlar o tempo de subida do envelope.

Através do método de Z-scan resolvido no tempo, obtém-se os sinais transmitidos imediatamente após abertura do *chopper*, quando ainda não existem efeitos não lineares de origem térmica, e antes do seu fechamento, quando estes efeitos não lineares estão presentes. Nas figuras 9 e 10 pode ser visto o efeito de não linearidade sobre o sinal incidente modulado, em diferentes posições da amostra ao longo do feixe.

A Figura 9 apresenta a curva obtida pelo osciloscópio da medida de Z-scan para um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra, na qual o efeito não linear é desprezível. A curva representa o efeito da modulação do feixe de laser que passa pelo *chopper*. Sua formação é composta de 5000 pontos, com distância de 2 μs entre cada ponto.

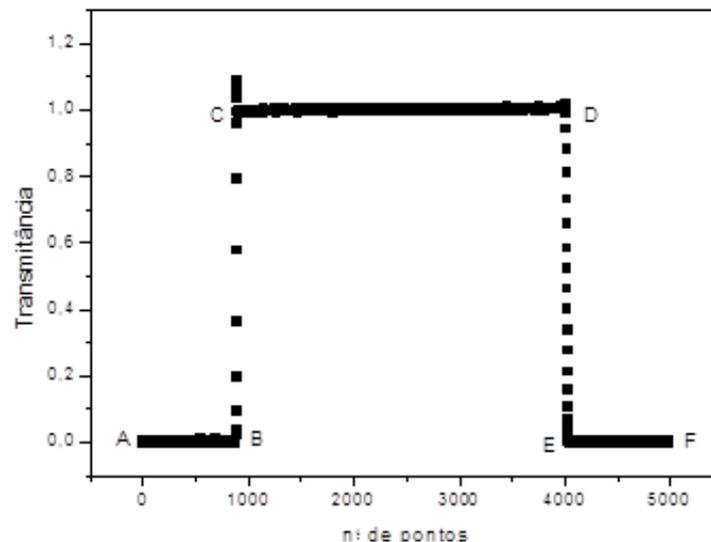


Figura 9: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado, distante do foco ($z=0$), ao longo do deslocamento da amostra AG1.

Nos pontos A-B e E-F a amostra, no tempo, não está exposta ao feixe de laser, enquanto que, nos pontos B-C e D-E o feixe incide na amostra, porém com seu perfil transversal cortado pelo *chopper*. Na região entre os pontos C-D o feixe de laser incide completamente na amostra. Neste caso, a amostra está longe do foco onde não há variação do índice de refração não linear, logo o sinal é aproximadamente 1. O sinal adquirido antes e depois do foco pelo osciloscópio está ilustrado na Figura 10. Em (a) a amostra está antes do foco onde a normalização do sinal detectado é maior que 1, ou seja, o crescimento da não linearidade faz com que o efeito de lente aumente e conseqüentemente aumente e conseqüentemente aumente a transmitância. E em (b) a amostra está logo após do foco e o sinal é menor do que 1.

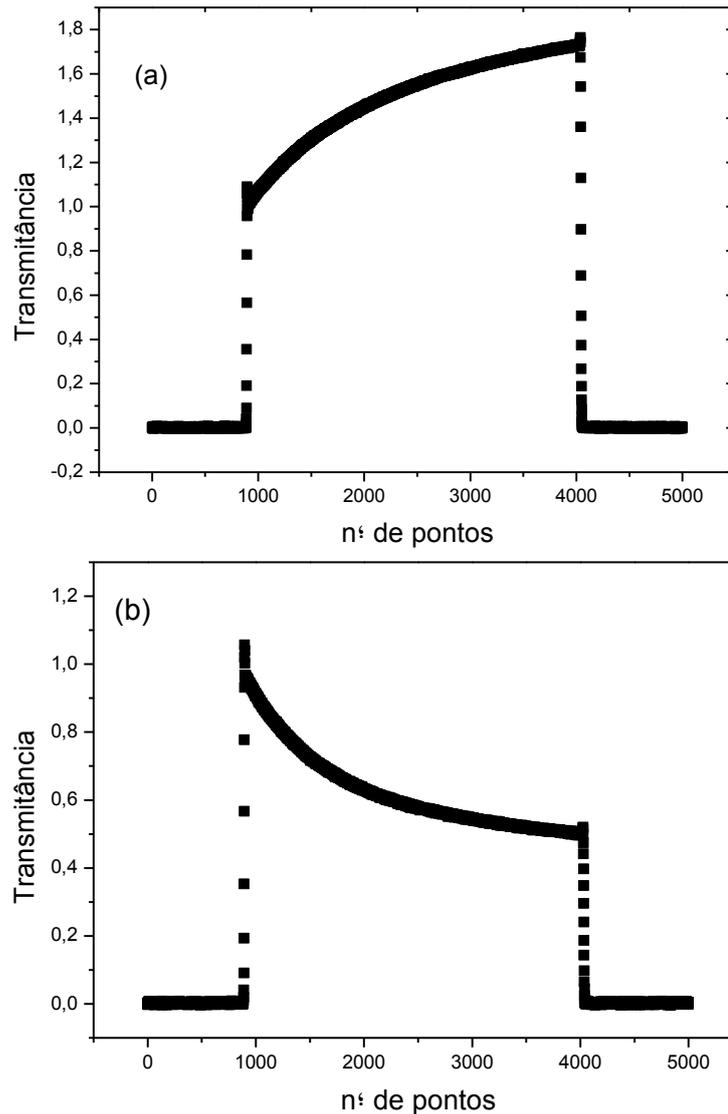


Figura 10: Evolução temporal do sinal de Z-scan da amostra AG1, obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) depois e (b) antes do foco.

O desenvolvimento teórico desta técnica apresentado por Falconieri[101] segue os seguintes passos: 1 – obtém-se uma expressão para distribuição radial da temperatura no material, através da equação de transporte de calor em um meio isotrópico; 2- determina-se a expressão para a variação do índice de refração, considerando a distribuição radial da temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente, com isso determina-se a expressão da variação de Fresnel-Kirchhoff para distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida. A expressão obtida por Falconieri para a variação de intensidade no centro do feixe no campo distante foi [100],

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1+x^2)^{q-1}} t g^{-1} \left[\frac{2qx}{\left[(2q+1)^2 + x^2 \right] (1+x^2) \frac{1}{2q\tau} + 2q+1+x^2} \right], \quad (12)$$

Onde $I(x,t)$ é a intensidade do sinal medido no instante t com a amostra posicionada a uma distância $x = z/z_0$ do plano focal, $I(x,0)$ é a intensidade medida quando t ou $\theta(q)$ for zero (não há geração de lente térmica), q é a ordem do processo de absorção, $\tau = t/t_c$ é o tempo de observação normalizado para $t_c = \omega_0^2/4D$ (constante de tempo característica da formação da lente térmica), com ω_0 sendo o raio mínimo do feixe na posição da amostra no plano focal e D a difusividade térmica do material.

Considerando que a lente térmica é formada a partir do processo de absorção linear, ou seja, quando $q=1$ a Equação 12 se torna,

$$T(x,t) = \frac{I(x,t)}{I(x,0)} = 1 + \theta t g^{-1} \left[\frac{2x}{(9+x^2)(1+x^2) \frac{1}{2\tau} + (3+x^2)} \right], \quad (13)$$

Onde o parâmetro θ é definido como sendo a intensidade da lente térmica e representa aproximadamente a diferença de fase do feixe, induzida pela lente térmica entre o centro ($r=0$) e a borda ($r = \sqrt{2}\omega_0$) do feixe, dado por [101]

$$\theta = - \frac{P\alpha_0 L_{eff}}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT} \quad (14)$$

Sendo κ a condutividade térmica, dn/dT a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, α_0 é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda (λ) do laser de excitação, P a potência média do laser e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra.

Com base nestas equações podemos afirmar que os efeitos termo-ópticos são dependentes do tempo. Essa dependência temporal, como mostra a Figura 11, foi proposta do Falconieiri através do estudo da dinâmica temporal das curvas Z-Scan com gerenciamento térmico dependentes do tempo. As características dessas curvas são feitas avaliando os parâmetros ΔT_{pv} e Δx_{pv} .

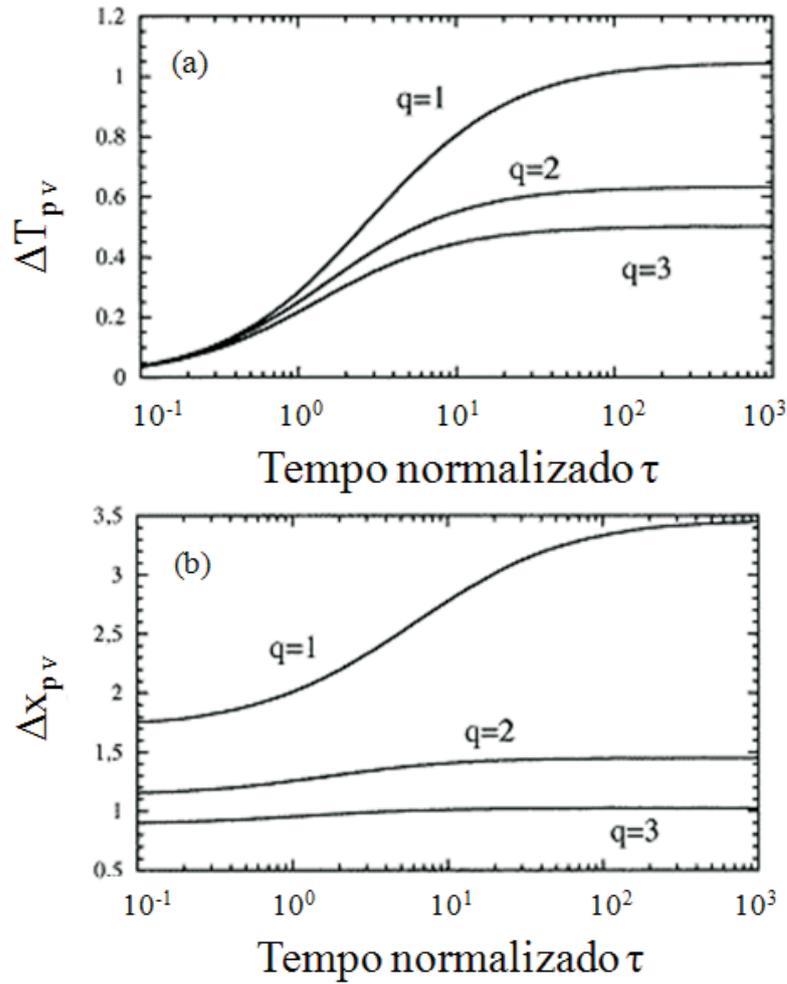


Figura 11: (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} . (b) Distância normalizada entre o pico e o vale Δx_{pv} , em função do tempo normalizado $\tau = t/t_c$ para $q=1, 2$ e 3 [101].

Estes parâmetros servem de auxílio na interpretação dos resultados para tempos de observação muito curto e muito longo. Para tempo muito curto, ΔT_{pv} vai a zero enquanto Δx_{pv} tende para um valor que depende do processo de absorção. Entretanto, para tempo muito longo, tanto ΔT_{pv} e Δx_{pv} atingem seus valores máximos que corresponde ao perfil de distribuição de temperatura estacionário.

A contribuição eletrônica é obtida através da extrapolação desta curva para tempos curtos $t=0$, conforme o trabalho de Gnoli [97]. Depois da extrapolação reconstruímos a curva de Z-scan eletrônica. A ideia básica do método de Gnoli é ajustar a evolução temporal usando a Equação 13 normalizada para reduzir o ruído e melhorar a sensibilidade, ao passo que a curva de Z-scan obtida em $t=0$, pelo método de extrapolação deve seguir a Equação 12.

É importante salientar que as medidas de Z-scan fenda aberta e fenda fechada com gerenciamento térmico foram realizadas no Laboratório de Óptica Quântica e Não Linear da UFAL.

4.5. Avaliação de desempenho para chaveamento totalmente óptico

Para avaliar o potencial dos materiais investigados para o desenvolvimento de chaves totalmente ópticas, calculamos os valores para as figuras de mérito W e T , apresentadas na seção 2.4 dessa tese. Essas grandezas foram calculadas a partir dos valores medidos experimentalmente do índice de refração não linear (n_2), coeficientes de absorção linear (α_0) e não linear (α_2) e da intensidade do feixe máxima experimentada pelas amostras durante as medidas (I_{\max}).

5 RESULTADOS

Colóides orgânicos metálicos híbridos, formados por nanopartículas de prata dispersas em tetrafluoroborato de 1-n-butil-metilimidazólio (BMI.BF₄) foram sintetizados e as suas propriedades ópticas não lineares foram avaliadas. Usando a técnica de varredura-Z com gerenciamento térmico, as contribuições eletrônicas e térmicas para o índice de refração não linear foram investigadas para colóides com nanopartículas com diferentes fatores de preenchimento. Avaliou-se, também, o potencial desses sistemas para chaveamento óptico ultra-rápido.

5.1. Síntese e Microscopia de Transmissão de Elétrons

As nanopartículas de prata (AgNP) foram preparadas por simples redução de AG10 em BMI.BF₄ usando o procedimento descrito por Redele colaboradores [67]. Neste procedimento o único subproduto é a água e gera-se nanopartículas de Ag dispersas no líquido iônico. Esta matriz coloidal, que denominamos de solução mãe, apresentou um fator de preenchimento de $1,52 \times 10^{-3}$, que foi estimado pela estequiometria de reação. A partir da diluição da solução mãe pela adição de BMI.BF₄, colóides com fatores de preenchimento $7,6 \times 10^{-4}$ (amostra AG1) e $3,8 \times 10^{-4}$ (amostra AG2) foram produzidos.

Na Figura 12 é mostrada uma imagem típica de TEM para as partículas presentes na solução mãe. Como pode ser observado, a maior parte dessas nanopartículas possuíam um diâmetro inferior a 10 nm. No entanto, é possível observar a presença de partículas maiores na imagem. Como foi observado por Redel e colaboradores [67], o método permite a produção de partículas com um tamanho predominante, porém partículas maiores e menores podem estar presentes no colóide.

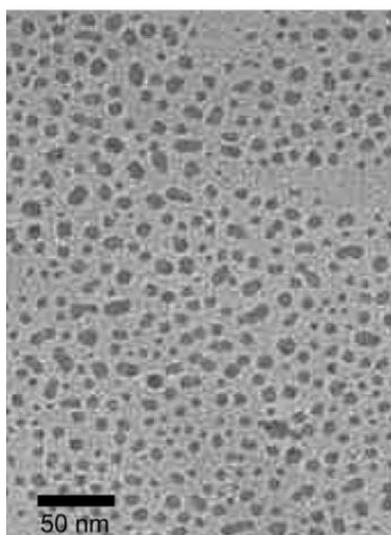


Figura 12: Micrografia TEM que mostra a distribuição do tamanho das partículas de Ag-BMI.BF₄.

5.2. Propriedades Ópticas Lineares

A Figura 13 apresenta o espectro de absorção destes sistemas híbridos e do líquido iônico, BMI.BF₄ puro. Como podemos observar há um aumento da absorção linear das nanopartículas com o aumento do fator de preenchimento. No entanto, devido à ampla distribuição na forma e tamanho das partículas produzidas, o espectro de absorção não apresenta pico estreito e bem característico da ressonância de plasmon de superfície localizados. Este comportamento foi previamente relatado na literatura, em colóides de nanopartículas metálicas dispersas em líquido iônico, mas produzidos por um método alternativo [12].

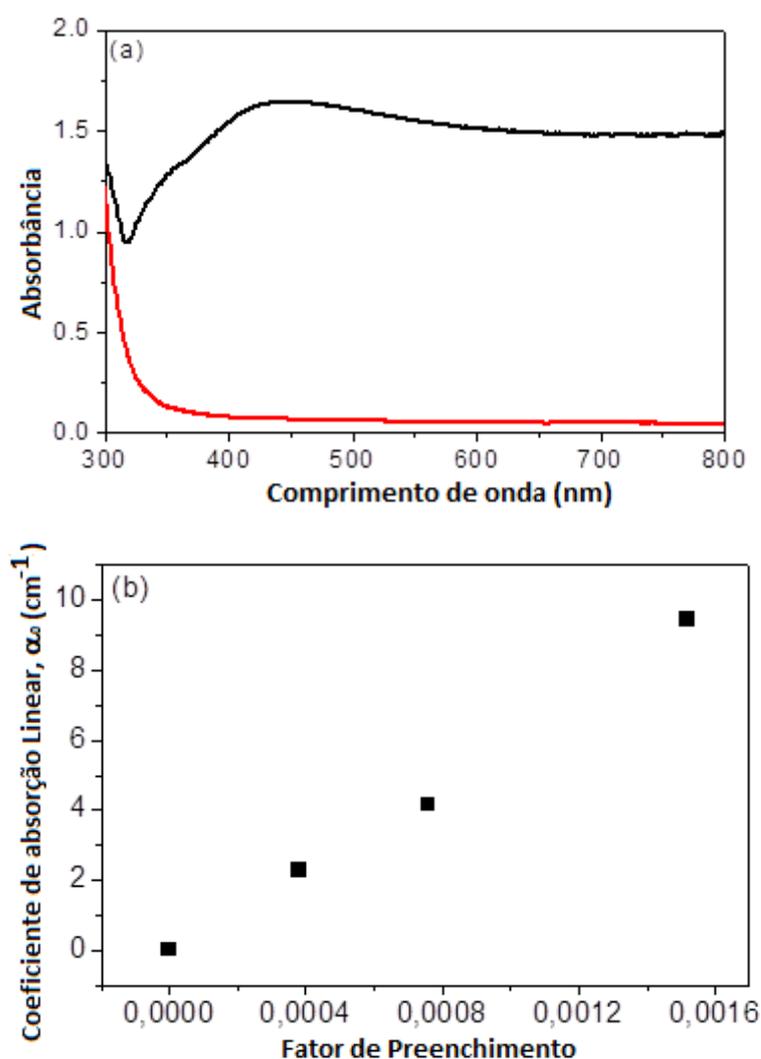


Figura 13: (a) Espectro de absorção UV-VIS-NIR para solução mãe (linha preta) e BMI.BF₄ puro (linha vermelha). (b) Coeficiente linear de absorção investigado em função do fator de preenchimento.

Acreditamos que essa banda larga no espectro de absorção é devido à presença de grandes aglomerados de átomos de prata, que dão origem a partículas de diferentes tamanhos.

Cada conjunto de partículas de um determinado diâmetro contribui para o espectro de absorção com uma banda de absorção específica. Quanto maior o diâmetro da partícula, maior será o comprimento de onda do pico de sua respectiva banda de absorção [77]. Simulamos esse comportamento com base no modelo descrito na referência 77. O resultado obtido confirma o deslocamento para o vermelho do pico de ressonância de plasmons com o aumento do diâmetro da partícula.

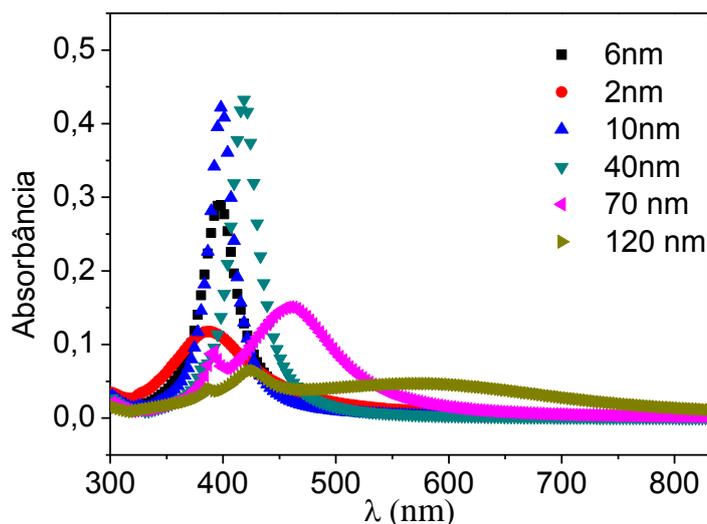


Figura 14: Cálculo numérico dos espectros de absorbância de colóides de nanopartículas esféricas de prata, com diferentes diâmetros, dispersas em BMI.BF₄. Nos cálculos, utilizamos o mesmo fator de preenchimento para as partículas.

Ademais, ainda que em menor número, partículas maiores ocupam volumes maiores e, por conseguinte, influenciam significativamente o espectro medido. A título de exemplo, o volume ocupado por uma partícula de 30 nm é cerca de 1000 vezes maior do que o volume ocupado por uma partícula de 3 nm. Combinando os diferentes picos de ressonância e a contribuição de partículas maiores, ainda que em baixíssimo número no colóides, esperamos que o espectro de absorção seja largo, como o observado experimentalmente nesse trabalho.

5.3. Propriedades Ópticas Não Lineares

Com base no resultado das medidas de absorbância, podemos concluir que os colóides produzidos apresentavam uma forte absorção de luz, inclusive no comprimento de onda (793 nm) do laser utilizado nas medidas de Z-scan. Por esse motivo, espera-se que um forte efeito térmico seja observado quando os colóides forem excitados com um laser pulsado que apresente uma alta taxa de repetição (76 MHz), ainda que os pulsos tenham uma duração

temporal curta (200 fs). Por esse motivo, utilizamos a técnica de Z-scan com gerenciamento térmico, descrito na seção 4.4 dessa tese. Com isso, obtivemos a evolução temporal da curva de Z-scan para as amostras estudadas, onde a origem da escala de tempo ($t = 0$ s) corresponde ao instante de tempo em que o chopper começa a desbloquear o feixe. A Figura 15(a) mostra três curvas de Z-scan para a amostra AG1, em três diferentes instantes de tempo. Observamos que a diferença entre a transmitância máxima (pico) e mínima (vale) da curva é maior para medidas realizadas em tempos maiores, fato esse que confirma a existência de um forte efeito termo-óptico nesse colóide.

Na parte (b) da Figura 15, apresentamos os resultados para a variação de transmitância de pico-vale em função do tempo, para as amostras AG1, AG2 e BMI.BF₄ puro. Observamos que a presença de nanopartículas metálicas aumenta significativamente o módulo de ΔT_{p-v} para tempos longos. Este resultado mostra que as contribuições eletrônica e térmica para o índice de refração não linear dos colóides aumentam significativamente, devido à presença das partículas de Ag.

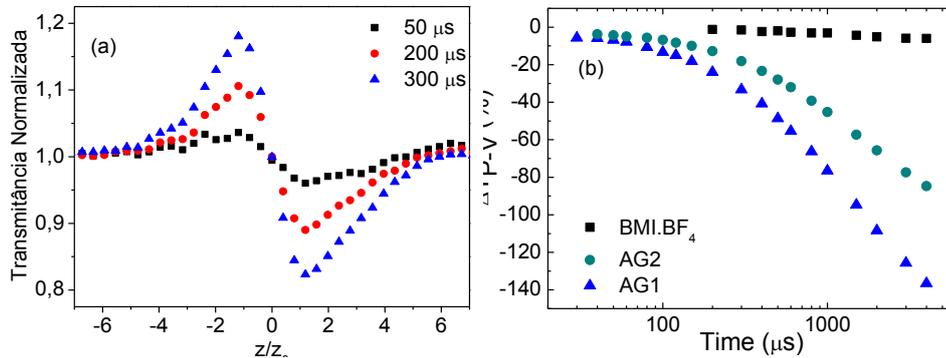


Figura 15: (a) Curva de Z-scan para tempos diferentes da amostra AG1 e (b) Variação de transmitância de pico-vale em função do tempo para AG1 (triângulos), AG2 (círculos) e BMI.BF₄ puro (quadrados). Para os colóides, a potência média do laser utilizado foi de 30 mW, enquanto que para o BMI.BF₄ puro era igual a 160 mW.

Seguindo a metodologia de Gnoli e colaboradores, extrapolamos para o instante de tempo ($t = 0$), os resultados de transmitância normalizada com a configuração fenda fechada. O objetivo deste método é separar as contribuições térmicas das eletrônicas para a refração não linear medida.

Na Figura 16 têm-se as curvas de evolução temporal da transmitância normalizada obtidas para duas posições da amostra simétricas em relação ao plano focal ($z/z_0 = 0$). Nesse gráfico também são apresentadas as curvas de extrapolação usadas para a obtenção do valor da transmitância no instante de tempo $t = 0$. Note que, como não há cruzamento entre as

curvas, isto evidencia que as respostas eletrônica e térmica têm o mesmo sinal. Caso as repostas fossem de sinais contrários, haveria um cruzamento entre as curvas de transmitância conforme observado para o CS₂ [97, 102].

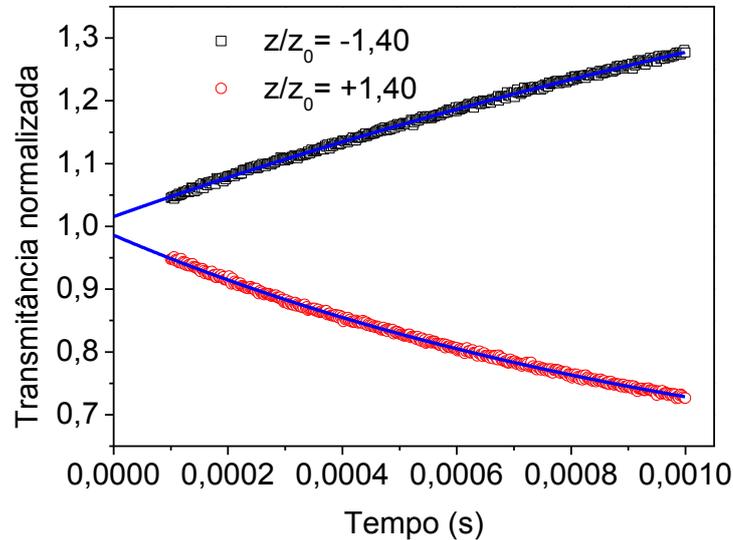


Figura 16: Curvas de evolução temporal para a transmitância normalizada medidas em duas posições simétricas em relação ao plano focal. Os quadrados pretos correspondem a uma posição pré-focal, os vermelhos uma posição pós-focal e as linhas azuis são as curvas usadas na extrapolação.

Na figura 17 apresentamos as curvas de Z-scan obtidas utilizando essa metodologia para os colóides AG1 e AG2, bem como para o líquido iônico puro. Podemos observar que os colóides apresentam um proeminente efeito não linear refrativo negativo de origem eletrônica, enquanto que o BMI.BF₄ puro possui uma resposta não linear quase que imperceptível. Utilizando a Eq. 14, obtivemos os valores dos índices de refração não lineares destes materiais que são apresentados na Tabela 2. Observamos também que o valor do índice de refração não linear é maior no colóide mais concentrado, amostra AG1.

O valor do índice de refração do líquido iônico não pode ser medido com precisão. Estimamos que essa grandeza deve ser inferior a resolução do sistema experimental utilizado, cerca de uma ordem de grandeza menor do que o índice de refração não linear medido para o CS₂ [97, 101, 102] em 800 nm.

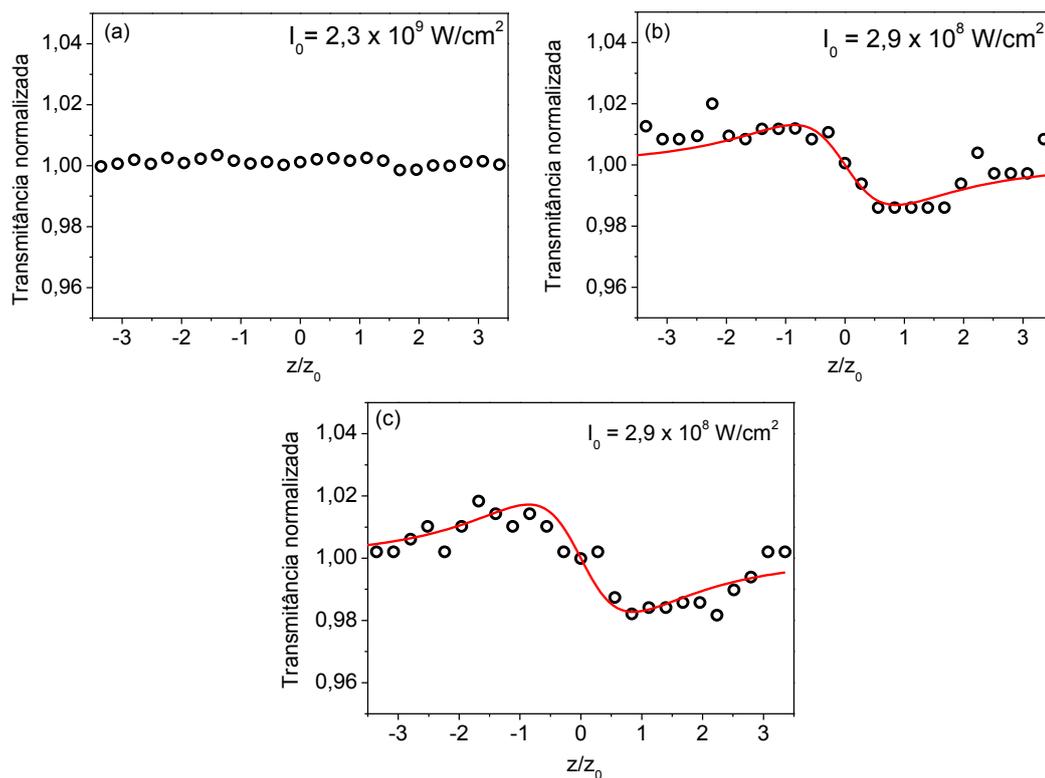


Figura 17: Curvas de Z-scan fenda fechada extrapoladas para o instante de tempo $t = 0$ para as amostras (a) BMI.BF₄ puro, (b) AG2 e (c) AG1. Os círculos pretos são os pontos experimentais, enquanto que a curva sólida vermelha é o ajuste obtido usando a Eq. 10.

No entanto, com a adição das partículas de prata, esta não linearidade negativa pode ser aumentada, cerca de duas ordens de magnitude. Observa-se, também, que o colóide exibe uma forte resposta de terceira ordem comparada ou superior a outros meios não lineares, tais como CS₂ e colóides com nanopartículas metálicas em líquidos distintos [3-9].

Medidas de Z-scan com amostra mãe também foram realizadas. No entanto, não foi possível obter uma curva de Z-scan clara e simétrica, com a excitação utilizada no trabalho. Com efeito, reduzir a potência média do laser para um valor menor que 20 mW produziu uma redução significativa na relação sinal-ruído e as curvas de Z-scan não puderam ser obtidas. Por outro lado, melhores resultados não foram obtidos através do aumento da potência do laser. Acreditamos que estas distorções podem ser atribuídas ao espalhamento da luz, observado para os colóides com alta concentração de partículas. Este resultado indica que, nesse sistema em particular, nem sempre é possível aumentar a resposta óptica não linear de colóides, aumentando apenas a concentração de partículas de prata.

As medições de Z-scan com fenda aberta também foram realizadas. Na Figura 18 apresentamos as curvas obtidas para as amostras AG1 e AG2. Uma absorção saturada pouco

intensa foi observada para a amostra AG1, entretanto a absorção não linear não foi detectada para a amostra com fator de preenchimento inferior (amostra AG2). O valor do coeficiente de absorção não linear medido também é fornecido na Tabela 2. Deve ser salientado que, mesmo com grandes fatores de preenchimentos nas nanopartículas, a absorção não linear apresentada pela amostra AG1 foi muito baixa em comparação a outros sistemas contendo nanopartículas metálicas [3-5, 9].

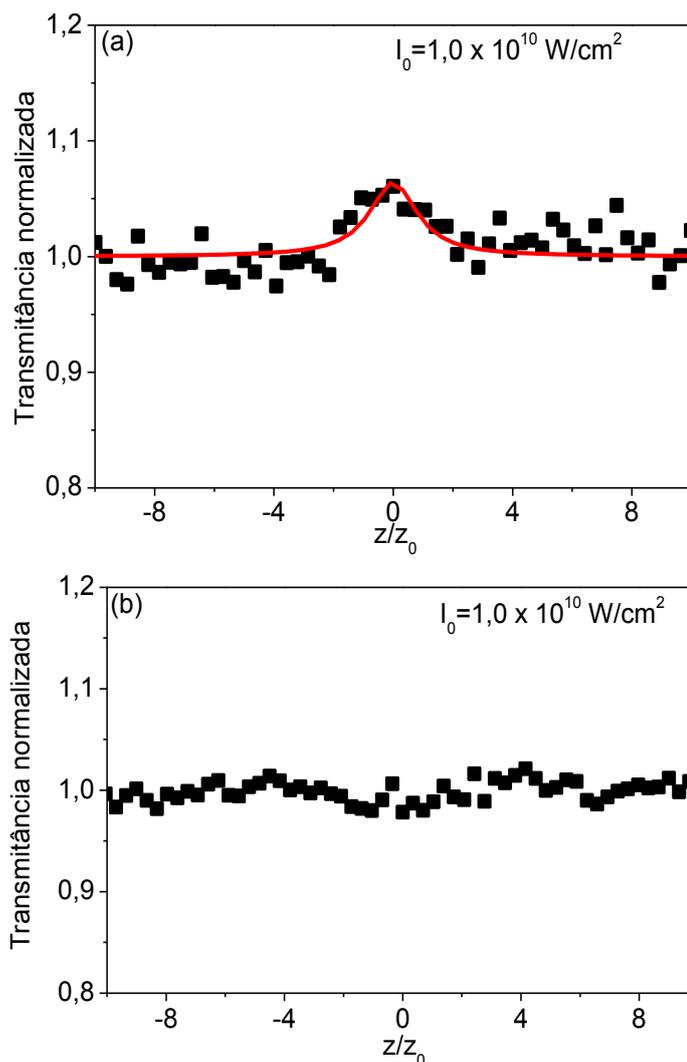


Figura 18: Curva do Z-scan com fenda aberta para (a) AG1 e (b) AG2. Quadrados pretos correspondem aos dados experimentais e a linha vermelha é o ajuste da curva obtida através da Eq11.

Tabela 2: Propriedades ópticas não lineares das amostras investigadas.

Amostras	<i>Fator de preenchimento</i>	α_0 (cm ⁻¹)	n_2 (cm ² /W)	α_2 (cm/GW)	T	W
AG1	0.00076	4.16	-6,3 x 10 ⁻¹⁴	- 1,4 x 10 ⁻¹⁰	0.4	> 0.06
AG2	0.00038	2.27	-4.4 x 10 ⁻¹⁴	<5 x 10 ⁻¹¹	< 0.2	> 0.07
BMI-BF ₄	0	0.014	<1.0 x 10 ⁻¹⁵	<5 x 10 ⁻¹¹	< 7.6	> 2.2

Avaliamos também o potencial para aplicação em chaveamento ultra-rápido desses materiais calculando as figuras de mérito W e T . No presente estudo, foi adotado como I_{\max} o valor de I_0 utilizado durante as medições de Z-scan para cada meio. Além disso, o módulo de limite de resolução do nosso sistema experimental para as medições α_2 , 5×10^{-2} cm / GW, foi usado como um valor limite para o coeficiente de absorção não-linear das amostras BMI.BF₄ e AG2. Assim, os valores calculados mostrados na Tabela 2 são apenas os limites inferiores (superiores) a figura de mérito W (T) das amostras. A partir dos resultados obtidos, pode ser observado que os colóides exibem um desempenho melhorado para o parâmetro T , mas um valor inferior para a figura de mérito W em comparação com o líquido iônico puro. Nestes sistemas, o aumento na absorção linear supera o aumento da refração não linear, devido à presença de partículas com tamanho maior. No entanto, como foi calculado apenas os limites inferiores de W , os resultados sugerem que este sistema coloidal tem um bom potencial para o desenvolvimento de aplicações de chaveamento totalmente óptico.

6 CONCLUSÕES

Em resumo, as propriedades ópticas não lineares de nanopartículas de prata coloidais dispersas no líquido iônico BMI.BF₄ foram investigadas. Observamos grandes fatores de engrandecimento nas contribuições térmica e eletrônica para o índice de refração não linear destes colóides, bem como para a absorção linear. A absorção não linear saturada muito fraca foi caracterizada para o colóide com maior fator de preenchimento de Ag. Além disso, foram avaliados os FOMs (dispositivos de acoplamentos de fibra óptica) para chaveamento totalmente óptico do BMI.BF₄ puro e os colóides. Nossos resultados sugerem que a presença de partículas de prata melhora o desempenho do líquido iônico e que este sistema híbrido é um bom candidato para desenvolvimento de dispositivos não lineares ultra-rápido.

7 REFERÊNCIAS

- [1] SÁNCHEZ-DENA, O; MOTA-SANTIAGO, P; TAMAYO-RIVERA, L; GARCÍA-RAMÍREZ, E. V; CRESPO-SOSA, A; OLIVER, A; REYES-ESQUEDA, J. A. Size and shape dependent nonlinear optical response of Au nanoparticles embedded in sapphire. **Opt. Mat. Express.** v. 4, n.1, p.92-100, 2014.
- [2] TREJO-VALDEZ, M; TORRES-MARTINEZ, R; PEREA-LOPEZ, N; SANTIAGO-JACINTO, P; TORRES-TORRES, C. Contribution of the Two-Photon Absorption to the Third Order Nonlinearity of Au Nanoparticles Embedded in TiO₂ Films and in Ethanol Suspension. **J. Phys. Chem. C**, v.114, n.22, p. 10108–10113, 2010.
- [3] GANEEV, R. A; BOLTAEV, G. S; TUGUSHEV, R. I; USMANOV, T. Nonlinear optical absorption and refraction in Ru, Pd, and Au nanoparticle suspensions. **Appl. Phys. B.** v.100, n.3, p.571–576, 2010.
- [4] FALCÃO-FILHO, E. L; BARBOSA-SILVA, R; SOBRAL-FILHO, R.G; BRITO-SILVA, A. M; GALEMBECK, A; DE ARAÚJO, C. B. High-order nonlinearity of silica-gold nanoshells in chloroform at 1560 nm. **Opt. Express**, v.18, n.21, p.21636–21644, 2010.
- [5] FALCÃO-FILHO, E. L; DE ARAÚJO, C. B; GALEMBECK, A; OLIVEIRA, M. M; ZARBIN, A. J. G. Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide. **J. Opt. Soc. Am. B.** v.22, n.11, p. 2444–2449, 2005.
- [6] CASTRO, H. P. S; WENDER, H; ALENCAR, M. A. R. C; TEIXEIRA, S. R; DUPONT, J; HICKMANN, J. M. Third-order nonlinear optical response of colloidal gold nanoparticles prepared by sputtering deposition. **J. Appl. Phys.** v.114, n.18, p.183104, 2013.
- [7] SUDHEESH, P; SIJINARENDRAN, N. K; CHANDRASEKHARAN, K. Third-order nonlinear optical responses in derivatives of phenylhydrazone by Z-scan and optical limiting studies-influence of noble metal nanoparticles. **Opt. Mat.** v.36, n.2, p.304–309, 2013.
- [8] SUDHEESH, P; CHANDRASEKHARAN, K. χ^3 measurements in Schiff's base derivatives: Effect of metal nanoparticles. **Solid State Communications.** v.152, n.4, p.268–272, 2012.
- [9] CHEHRGHANI, A; TORKAMANY, M. J. Nonlinear optical properties of laser synthesized Pt nanoparticles: saturable and reverse saturable absorption. **Laser Phys.** v.24, n.1, p. 015901, 2014.

- [10] KARIMZADEH, R; MANSOUR, N. The effect of concentration on the thermo-optical properties of colloidal silver nanoparticles. **Opt. Laser Tech.** v.42, n.5, p.783–789, 2010.
- [11] HUYEH, M. R; HAVAR, M. S; PALPANT, B. Thermo-optical properties of embedded silver nanoparticles. **J. Appl. Phys.** v.112, n.10, p.103101, 2012.
- [12] RUBIM, J. C; TRINDADE, F. A; GELESKY, M. A; AROCA, R. F; DUPONT, J. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy of Tetrafluoroborate 1-n-Butyl-3-methylimidazolium (BMIBF(4)) Ionic Liquid on Silver Surfaces. **J. Phys. Chem. C.** v.112, n.49, p.19670–19675, 2008.
- [13] BAIA, M; BAIA, L; ASTILEAN, S; POPP, J. Surface-enhanced Raman scattering efficiency of truncated tetrahedral Ag nanoparticle arrays mediated by electromagnetic couplings. **Appl. Phys. Lett.** v.88, n.14, p.143121, 2006.
- [14] TAM, F; GOODRICH, G. P; JOHNSON, B. R; HALAS, N. J. Plasmonic enhancement of molecular fluorescence. **Nano Lett.** v.7, n.2, p.496–501, 2007.
- [15] STRANIK, O; NOONEY, R; MCDONAGH, C; MACCRAITH, B. D. Optimization of nanoparticle size for plasmonic enhancement of fluorescence. **Plasmonics**, v.2, n.1, p.15–22, 2007.
- [16] WEI, D; IVASKA, A. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. **Anal. Chim. Acta.** v.607, n.2, p.126–135, 2008.
- [17] DUPONT, J; SUAREZ, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. **Phys. Chem.** v.8, n.21, p.2441–2452, 2006.
- [18] DUPONT, J; SCHOLTEN, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chem. Soc. Rev.** v.39, n.5, p.1780–1804, 2010.
- [19] RUTHER, T; HUYNH, T. D; HUANG, J. H; HOLLENKAMP, A. F; SALTER, E. A; WIERZBICKI, A; MATTSON, K; LEWIS, A; DAVIS, J. H. Stable Cycling of Lithium Batteries Using Novel Boronium-Cation-Based Ionic Liquid Electrolytes. **Chem. Mater.** v.22, n.3, p.1038–1045, 2010.
- [20] SEKI, S; KOBAYASHI, T; SERIZAWA, N; KOBAYASHI, Y; TAKEI, K; MIYASHIRO, H; HAYAMIZU, K; TSUZUKI, S; MITSUGI, T; UMEBAYASHI, Y; WATANABE, M. Electrolyte properties of 1-alkyl-2,3,5-trimethylpyrazolium cation-based

room-temperature ionic liquids for lithium secondary batteries. **J. Power Sources**. v.195, n.18, p.6207–6211, 2010.

[21] DUPONT, J; DE SOUZA, R. F; SUAREZ, P. A. Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. **Chem. Rev.** v.102, n.10, p.3667–3692, 2002.

[22] TRAN, C. D; CHALLA, S; FRANKO, M. Ionic liquids as an attractive alternative solvent for thermal lens measurements. **Anal. Chem.** v.77, n.22, p.7442–7447, 2005.

[23] SOUZA, R. F; ALENCAR, M. A. R. C; MENEGHETTI, M. R; DUPONT, J; HICKMANN, J. M. Nonlocal optical nonlinearity of ionic liquids. **J. Phys. Cond. Matter**. v.20, n.15, p.155102, 2008.

[24] SANTOS, C. E. A; ALENCAR, M. A. R. C; MIGOWSKI, P; DUPONT, J; HICKMANN, J. M. Anionic and cationic influence on the nonlocal nonlinear optical response of ionic liquids. **Chem. Phys.** v.403, p.33–36, 2012.

[25] J. DUPONT, G. S. FONSECA, A. P. UMPIERRE, P. F. P. FICHTNER, S. R. TEIXEIRA. Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids: Recycable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. **J. Am. Chem. Soc.** v.124, n.16, p.4228–4229, 2002.

[26] GELESKY, M. A; UMPIERRE, A. P; MACHADO, G; CORREIA, R. R. B; MAGNO, W.C; MORAIS, J; EBELING, G; DUPONT, J. Laser-induced fragmentation of transition metal nanoparticles in ionic liquids. **J. Am. Chem. Soc.** v.127, n.13, p.4588–4589, 2005.

[27] DASH, P; SCOTT, R. W. J. 1-Methylimidazole stabilization of gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Chem. Commun.** n.7, p.812–814, 2009.

[28] OCAS, A. S. R. **Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em colóides metálicos**. Física. UFPE, Recife, 2012. Dissertação de Mestrado.

[29] TANG, Y.; OUYANG, M. Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. **Nature Materials**, v. 6, p. 754–759, 2007.

[30] KELLY, K. L; CORONADO. E; ZHAO, L. L; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n.3, p. 668-677, 2003.

[31] MARIE-CHRISTINE DANIEL, DIDIER ASTRUC. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular, Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, **Chem. Rev.**, n.104, p.293-346, 2004.

- [32] LAL, S; LINK, S; HALAS, N. J. Nano-optics from sensing to wave guiding, **Nature Photonics**, v.1, p.641, 2007.
- [33] KEVIN F. MACDONALD, BRUNO F. SOARES, MAXIM V. BASHEVOY, NIKOLAY I. ZHELUDEV. Controlling light with light via structural transformations in metallic nanoparticles, **IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS**, v. 12, p.371, 2006.
- [34] GANEEV, R.A; TUGUSHEV, R. I; USMANOV, T. Application of the nonlinear optical properties of platinumnanoparticles for the mode locking of Nd:glass laser. **Appl Phys B**, v.94, p.647–651, 2009.
- [35] ZHANG, L; GU, F; CHAN, J; WANG, A; LANGER, R; FAROKHZAD, O. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments. **Clin. Pharmacol. Ther**, v. 83, p. 761–769, 2008.
- [36] HUAHUANG, X; EL-SAYED, I. H; QIAN, W; EL-SAYED, M. A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. **J. AM. CHEM. SOC.** v.128, p.2115-2120, 2006.
- [37] ALVES DOS SANTOS C E; DE OLIVEIRA BARRETO E; HICKMANN J M; et al. OPTMA -UFAL (Maceió-AL). **Pharmaceutical composition used in pharmaceutical, dental and veterinary fields for healing infected and non-infected skin wounds and burns, comprises formulation containing silver nanoparticles and Copaiba oil of children and adults.** Brasil Patente no. BR102013005468-A2.
- [38] BARRETO, E; SERRA, M. F.; DOS SANTOS, R. V; DOS SANTOS, C. E. A; HICKMANN, J. M; COTIAS, A. C.; RODRIGUES PÃO, C. R; TRINDADE, S. G; SCHIMIDT, V; GIACOMELLI, C; CARVALHO, V. F; RODRIGUES E SILVA, P. M; CORDEIRO, R. S. B; MARTINS, M. A. Local Administration of Gold Nanoparticles Prevents Pivotal Pathological Changes in Murine Models of Atopic Asthma. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v.11, n.6, p. 1038-1050, 2015
- [39] HUANG, X; EL-SAYED, I. H; QIAN, W; EL-SAYED, M.A. Cancer Cell Imaging and Photothermal Therapy in the Near-Infrared Region by Using Gold Nanorods. **J. Am. Chem. Soc.** v.128, p.2115-20, 2006.
- [40] EL-SAYED, I. H; HUANG, X; EL-SAYED, M. A Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer, **Nano Lett.** v.5, p.829 2005.
- [41] MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications.** New York, Springer, 2007.

[42] FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philos. Trans. R. Soc. London**, v.147, n.1857, p.145-181.

[43] PRASAD, P. N; WILLIAMS, D. J. **Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers**, Wiley-Interscience, New York, 1991.

[44] SUARES, P. A. Z; CONSORTI, C. S; SOUZA, R. F; DUPONT, J. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Quim. Nova**, 2001, v.24, n.6, p.830-837, 2001.

[45] WASSERSCHIED, P; KEIM, W. Ionic Liquids: New solutions for transition metal catalysis. **A. Chem. Int. Ed**, 2000, v.39, p.3773.

[46] SHELDON, R. Catalytic reactions in ionic liquids. **Chem. Commun**, v.23, p.2399-2407, 2001.

[47] SUARES, P. A. Z; DULLIUS, J. E. L; EINLOFT, S; SOUZA, R. F; DUPONT, J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes **Polyhedron**, v.15, p.1217-1219,1996.

[48] HOLBREY, J. D; SEDDON, K. R. Ionic Liquids. **Clean Prod. Process**. v.1, p.223-236, 1999.

[49] DUPONT, J; SUARES, P. A. Z; UMPIERRE, A. P; SOUZA, R. F. Pd(II)-Dissolved in Ionic Liquids: A Recyclable Catalytic System for the Selective Biphasic Hydrogenation of Dienes to Monoenes. **J. Braz. Chem. Soc**. v.11, n.3, p. 293-297, 2000.

[50] CONSORTI, C. S; UMPIERRE, A. P; SOUZA, R. F; DUPONT, J; SUARES, P. A. Z. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene by Transition Metal Compounds Immobilized in 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids. **J. Braz. Chem. Soc**. v.14, n.3, p. 401-405, 2003.

[51] ZHEN, M; JIHONG, Y; SHENG, D. Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids, **Adv. Mater**. v.22, p.261–285, 2010.

[52] TORIMOTO, T; TSUDA, T; OKAZAKI, K; USUMU KUWABATA. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. **Adv. Mater**. v.22, p.1196–1221, 2010.

[53] SANTOS, C. E. A; ALENCAR, M. A. R. C; MIGOWSKI, P; DUPONT, J; HICKMANN, J. M. Nonlocal Nonlinear Optical Response of Ionic Liquids under Violet Excitation, **Advances in Materials Science and Engineering**, v.2013, p.104914, 2013.

[54] WAN, W. J; JIA, S; FLEISCHER, J. W. Dispersive superfluid-like shock waves in nonlinear optics. **Nature Physics**, vol. 3, n.1, p. 46–51, 2007.

[55] GHOFRANIHA, N; CONTI, C; RUOCCO, G; TRILLO, S. Shocks in nonlocal media. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 4, p.043903, 2007.

[56] FISCHER, R; NESHEV, D. N; KROLIKOWSKI, W; ET AL. Oblique interaction of spatial dark-soliton stripes in nonlocal media. **Optics Letters**, v. 31, n.20, p.3010–3012, 2006.

[57] FONSECA, G. S; MACHADO, G; TEIXEIRA, S. R; FECHER, G. H; MORAIS, J; ALVES, M. C. M; DUPONT, J. Synthesis and characterization of catalytic iridium nanoparticles in imidazolium ionic liquids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.301, p.193–204, 2006.

[58] PRECHTL, M. H. G; JACKSON D. SCHOLTEN, JAIRTON DUPONT. Tuning the selectivity of ruthenium nanoscale catalysts with functionalised ionic liquids: Hydrogenation of nitriles. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.313, p.74–78, 2009.

[59] DASH, P; DEHM, N. A; SCOTT, R. W. J. Bimetallic PdAu nanoparticles as hydrogenation catalysts in imidazolium ionic liquids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.286, p.114–119, 2008.

[60] DUPONT, J; FONSECA, G. S; UMPIERRE, A. P; FICHTNER, P. F. P; TEIXEIRA, S. R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recyclable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions, **J. AM. CHEM. SOC.** v.124, p.4228–4229, 2002.

[61] BANERJEE, A; THERON, R; SCOTT, R. W. J. Design, synthesis, catalytic application, and strategic redispersion of plasmonic silver nanoparticles in ionic liquid media. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v.393, p.105–111, 2014.

[62] BRONDANI, D; SCHEEREN, C. W; DUPONT, J; VIEIRA, I. C. Biosensor based on platinum nanoparticles dispersed in ionic liquid and laccase for determination of adrenaline. **Sensors and Actuators B**. v.140, p.252–259, 2009.

[63] FERNANDES, S. C; MOCCELINI, S. K; SCHEEREN, C. W; MIGOWSKI, P; DUPONT, J; HELLER, M; MICKE, G. A; VIEIRA, I. C. Biosensor for chlorogenic acid based on an ionic liquid containing iridium nanoparticles and polyphenol oxidase, *Talanta* v.79, p.222–228, 2009.

[64] LU, W; YAO, K; WANG, J; YUAN, J. Ionic liquids–water interfacial preparation of triangular Ag nanoplates and their shape-dependent antibacterial activity. **Journal of Colloid and Interface Science.** v.437, p.35–41, 2015.

[65] PATIL, R. S; KOKATE, M. R; SALVI, P. P; KOLEKAR. S. S. A novel one step synthesis of silver nanoparticles using room temperature ionic liquid and their biocidal activity. **C. R. Chimie.** v.14, p.1122–1127, 2011.

[66] ABBASZADEGAN, A; NABAVIZADEH, M; GHOLAMI, A; ALEYASIN, Z. S; DOROSTKAR, S; SALIMINASAB, M; GHASEMI, Y; HEMMATEENEJAD, B; SHARGHI, H. Positively charged imidazolium-based ionic liquid-protected silver nanoparticles: a promising disinfectant in root canal treatment. **International Endodontic Journal.** v.48, p.790–800, 2015.

[67] REDEL, E; THOMANN, R; JANIAC. C. First correlation of nanoparticle size-dependent formation with the ionic liquid anion molecular volume. **Inorg. Chem.** v.47, n.1, p.14–16, 2008.

[68] LI, Y; QIANG, Q; ZHENG, X; WANG, Z. Control lable electro chemical synthesis of Ag nanoparticles in ionic liquid micro emulsions. **Electrochemistry Communications.** v.58. p.41–45, 2015.

[69] DARWICH, W; GEDIG, C; SROUR, H; SANTINI, C. C; PRECHTL, M. H. G. Single step synthesis of metallic nanoparticles using dihydroxyl functionalized ionic liquids as reductive agent, **RSC Adv.** v.3, p.20324, 2013.

[70] TORIMOTO, T; OKAZAKI, K. I; KIYAMA, T; HIRAHARA, K; TANAKA, N; KUWABATA, S. Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles. **Applied Physics letters.** v.89, p.243117, 2006.

[71] WENDER, H; DE OLIVEIRA, L. F; MIGOWSKI, P; ADRIANO F. FEIL, A. F; LISSNER, E; PRECHTL, M. H. G; TEIXEIRA, S. R; DUPONT, J. Ionic Liquid Surface Composition Controls the Size of Gold Nanoparticles Prepared by Sputtering Deposition. **J. Phys. Chem. C.** v.114, p.11764–11768, 2010.

[72] IMANISHI, A; GONSUI, S; TSUDA, T; KUWABATA, S; FUKUIA, K. I. Size and shape of Au nanoparticles formed in ionic liquids by electron beam irradiation. **Phys. Chem.** v.13, p.14823–14830, 2011.

[73] SALEH, B. E. A; TEICH, M. C. **Fundamentals of Photonics**, e.2, John Wiley & Sons, Hoboken, 2007.

[74] ROTH, E; ENGERT, C; KIEFER, W. Laser induced changes of SERS spectra on electrochemically roughened silver surfaces. **J. Mol. Struct.** v. 349, p. 89, 1995.

[75] NORROD, K. L; ROWLEN, K. L. Removal of carbonaceous contamination from silver by self-assembly of decanethiol”, **Anal. Chem.** v. 70, p. 4218, 1998.

[76] GOMEZ, L. A; DE ARAUJO, C. B; BRITO-SILVA, A. M; GALEMBECK, A. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. **Appl. Phys. B.** v.92, p.61-66, 2008.

[77] WOLHAISS, H; THANH, N. T. K; AVEYARD, J; FERNIG, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra, **Anal. Chem.** v.79, p.4215-4221, 2007.

[78] BAIBARAC, M; COCHET, M; LAPKOWSKI, M; MIHUT, L; LEFRANT, S; BALTOG, I. SERS roughness parameter dependence of SERS spectra. **Synth. Met.** v.96, p. 63, 1998.

[79] ROSI, N. L; MIRKIN, C. A. Nanostructures in biodiagnostics. **Chem. Rev.** v.105, p. 1547, 2005.

[80] FREDERIX, F; FRIEDT, J. M; CHOI, K. H; LAUREYN, W; CAMPITELLI, A; MONDELAERS, D; MAES, G; BORGHS, G. Biosensing based on light absorption of nanoscaled gold and silver particles. **Anal. Chem.** v. 75, p. 6894, 2003.

[81] HIRSCH, L. R; JACKSON, J. B; LEE, A; HALAS, N. J; WEST, J. L. A whole blood immunoassay using gold nanoshells. **Anal. Chem.** v. 75, p. 2377, 2003.

[82] ASLAN, K; LAKOWICZ, J. R; GEDDES, C. D. Nanogold plasmon resonance-based glucose sensing. 2. Wavelength ratiometric resonance light scattering. **Anal. Chem.** v. 77, p. 2007, 2005.

[83] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. Academic Press, INC. San Diego, California, 1992.

- [84] AGRAWAL, G. P. **Nonlinear Fiber Optics**. ed.3 Academic Press, 2001.
- [85] AGRAWAL, G. P. **Applications of nonlinear fiber optics: Optics and photonics**. Academic Press, 2001.
- [86] HUANG, X; EL-SAYED, I.H; QIAN, W; EL-SAYED, M.A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. **J. Am. Chem. Soc.** v.128, p.2115-2120, 2006.
- [87] SHAHRIARI, E; YUNUS, W. M. M; SAION, E. Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution. **Brazilian Journal of Physics**, v. 40, n. 2, p.256-260, 2010.
- [88] SEEDS, A. J; WILLIAMS, K. J. Microwave Photonics. **Journal of Lightwave Technology**, v. 24, n.12, p. 4628-4641, 2006.
- [89] STEGEMAN, G. **Applications of Organic Materials in Third-Order Nonlinear Optics in Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers**, NALVA, H. S; MIYATA, S. CRC, p799–812, 1997.
- [90] BEGGS, D. M; WHITE, T. P; OFAOLAIN, L; KRAUSS, E T.F. Ultracompact and low-power optical switch based on silicon photonic crystals. **Optics Letters**, v. 33, n. 2, p. 147-149, 2008.
- [91] TANABE, T; NOTOMI, M; MITSUGI, S; SHINYA A; KURAMOCHI. E. Fast biestable all-optical switch and memory on a silicon photonic crystal on-chip. **Optics Letters**. v.30, n.19, p.2575-2577, 2005.
- [92] WU, Y.D; HUANG, M.L; CHEN, M. H; TASY, R. Z. All-optical switch based on the local nonlinear Mach-Zehnder interferometer. **Optics Express**, v.15, n.16, p.9983-9892, 2007.
- [93] HORNG, H, E; CHEN, C. S; FANG, K. L; YANG, S. Y; CHIEH, J. J. Tunable optical switch using magnetic fluids. **Applied Physics Letters**, v.85, n.23, 2004.
- [94] WANG, F; YANG, J; CHEN, L; JIANG, X; WANG, M. Optical switch based on multimode interference coupler. **IEEE Photonics Technology Letters**, v.18, n.2, p.421-423, 2006.

- [95] MA, J; e JIANG, C. Design and analysis of all-optical switches based on ber parametric devices. **Elsevier Optics Communications**, v. 281, p.2605-2613, 2008.
- [96] SINGH, M. R; LIPSON, R. H. Optical switching in nonlinear photonic crystals lightly doped with nanostructures. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 41, 2008.
- [97] GNOLI, A; RAZZARI, L; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Opt. Exp.** v.13, n.20, p.7976–7981, 2005.
- [98] SHEIK-BAHAE, M; SAID, A. A; WEI, T. H; HAGAN, D. J; VAN STRYLAND, W. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE J. Quantum Elec.** v.26, n.4, p.760–769, 1990.
- [99] CASSOL, C. C; EBELING, G; FERRERA, B; DUPONT, J. A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids. **Adv. Synthesis & Catalysis**. v.348, n.1-2, p.243–248, 2006.
- [100] FALCONIERI, M. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. **J. Opt. A-Pure Appl. Opt.** v.1, n.6, p.662–667, 1999.
- [101] FALCONIERI, M; SALVETTI, G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂. **Appl. Phys. B**. v.69, n.2, p.133–136, 1999.
- [102] GOMES, A. S. L; FALCÃO FILHO, E. L; DE ARAÚJO, C. B; RATIVA, D; DE ARAÚJO, R. E. Thermally managed eclipse Z-scan. **Opt. Exp.** v.15, n.4, p.1712–1717, 2007.