

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ELAINE CRISTINA OLIVEIRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DA NÃO LINEARIDADE ÓPTICA DE NANOTUBOS
DE CARBONO DE ÚNICA PAREDE MEDIANTE A TÉCNICA DE
VARREDURA Z COM *LASER* DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO**

Maceió
2015

ELAINE CRISTINA OLIVEIRA DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DA NÃO LINEARIDADE ÓPTICA DE NANOTUBOS
DE CARBONO DE ÚNICA PAREDE MEDIANTE A TÉCNICA DE
VARREDURA Z COM *LASER* DE ALTA TAXA DE REPETIÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Maceió
2015

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

Bibliotecário Responsável Valter dos Santos Andrade

S586c Silva, Elaine Cristina Oliveira da.

Caracterização da não linearidade óptica de nanotubos de carbono de única parede mediante a técnica de varredura Z com laser de alta taxa de repetição / Elaine Cristina de Oliveira da Silva. – 2015.

89 f. : il., grafs.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2015.

Bibliografia: f. 83-89.

1. Óptica não linear. 2. Varredura Z. 3. Nanotubos de carbono. 4. Índice de refração. 5. Coeficiente de absorção. I. Título.

CDU: 535.321



Universidade Federal de Alagoas

Instituto de Física

Programa de Pós Graduação em Física

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

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

***“Caracterização da não linearidade óptica de nanotubos
de carbono de única parede mediante a técnica de
varredura Z com laser de alta taxa de repetição”***

por

Elaine Cristina Oliveira da Silva

A Banca Examinadora composta pelos professores Eduardo Jorge da Silva Fonseca (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Samuel Teixeira de Souza, pós-doutorando da Universidade Federal de Alagoas consideram a candidata aprovada com grau A.

Maceió, 12 de março de 2015

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

Prof. Dr. Samuel Teixeira de Souza,

*Aos meus pais, Elias e Aldenice, e ao meu
irmão, Júnior, por tudo que representam
em minha vida.*

Agradecimentos

A Deus, pela presença constante, pelas bênçãos concedidas, por ser minha fortaleza e socorro bem presente nos momentos de angústia. Rendo graças a Ti, Senhor!

Aos meus pais, Elias e Aldenice, pelo amor incondicional, incentivo e por compreenderem a minha ausência. Vocês são meus maiores exemplos, presentes de Deus na minha vida.

Ao meu irmão, Júnior, por toda a força e carinho, e pelo cuidado com nossos pais na minha ausência.

A todos os meus familiares, pelo incentivo e torcida, em especial a Lucila.

Aos amigos de Pernambuco, agradeço o apoio, o carinho e a torcida, em especial Eberson, Rodrigo, Joãozinho, Suzana e Aline. Agradeço por estarem sempre comigo, apesar da distância (física).

Aos meus grandes amigos, Járede e Gervásio, por tudo o que sempre fizeram por mim, e em especial, agradeço a Mauro (meu maior fã), por sempre se fazer presente em minha vida.

Aos amigos que fiz em Alagoas, agradeço pela força e carinho, em especial a José Fábio que disponibilizou muito do seu tempo para me ajudar com as disciplinas do mestrado e na pesquisa desta dissertação.

Às minhas amigas-irmãs Rosalbita, Débora, Waléria, Eliane e Aninha, agradeço pela amizade e companheirismo. Essa conquista tem muito de vocês!

Ao Professor Eduardo Fonseca, pela orientação e por me conceder a oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço pela paciência, conselhos e grandes ensinamentos.

Ao Professor Alcenísio José, pela grande ajuda no laboratório.

Ao Professor André Baggio pela grande ajuda com o desenvolvimento do programa em *LabView*.

Ao Odón, pelo trabalho que desenvolvemos, por toda ajuda e ensinamentos nas incontáveis horas de laboratório.

A todos os colegas do Grupo de Óptica e Nanoscopia, em especial a Ana e a Patrícia, pela disponibilidade e grande ajuda no laboratório.

A todos os professores do Instituto de Física, técnicos e demais funcionários.

A todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

A CAPES, pelo suporte financeiro.

Confia ao SENHOR as tuas obras, e os teus desígnios serão estabelecidos. (Provérbios 16:3)

“Quando recebemos um ensinamento, devemos receber como um valioso presente e não como uma dura tarefa. Eis aqui a diferença que transcende.” (Albert Einstein)

Resumo

Neste trabalho, fez-se o estudo e a caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede. Para isso, foi utilizada a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição. Esta técnica foi empregada utilizando como fonte de luz um *laser* de Titânio Safira linearmente polarizado, emitindo pulsos de 140 fs de duração e taxa de repetição de 80 MHz. O *laser* foi sintonizado em diferentes comprimentos de onda, variando de 700 a 850 nm. A exposição das amostras foi controlada por um *chopper* com frequência de 5 Hz. A luz transmitida foi medida por um fotodetector em função da posição da amostra, e os dados foram enviados e armazenados em um computador, através de um programa elaborado em *LabView*. Através das medidas realizadas, foi possível determinar o valor do índice de refração não linear n_2 das amostras estudadas para cada comprimento de onda. Ambas as amostras apresentaram uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa ($n_2 < 0$). Observando a variação do índice de refração não linear n_2 para cada comprimento de onda do *laser*, nota-se que tais curvas assemelham-se ao espectro de absorção linear para as amostras de nanotubos, ou seja, na região das bandas de absorção. Ambas as amostras apresentaram esse comportamento. Também foi possível determinar o valor do coeficiente de absorção não linear α_2 para uma das amostras. Tal amostra apresentou curvas de transmitância mínima ($\alpha_2 > 0$), indicativo de um processo de absorção de vários fótons. Por fim, foi observado que toda não linearidade apresentada era devida à presença dos nanotubos de carbono de única parede nas amostras.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono. Óptica não linear. Varredura Z. Índice de refração. Coeficiente de absorção.

Abstract

In this work, we have made the study and characterization of nonlinear third-order optical properties of samples containing single-walled carbon nanotubes. The Z-scan technique with high repetition rate laser was used. This technique was employed using as light source a linearly polarized Ti:Sapphire laser, emitting pulses of 140 fs duration and at 80 MHz repetition rate. The laser was tuned to different wavelengths, ranging of 700 to 850 nm. The samples exposure were controlled by a chopper with a frequency of 5 Hz. The transmitted light was measured by a photodetector as a function of sample position, and the data were sent and stored on a computer, through an elaborate program in LabView. Through the measurements made, it was possible to determine the value of the nonlinear refractive index n_2 of the samples studied for each wavelength. Both samples showed an intense nonlinearity of negative electronic source ($n_2 < 0$). Observing the change in nonlinear refractive index n_2 for each laser wavelength, it was observed that these curves follow the linear absorption spectrum for the nanotubes samples, namely, in the region of the absorption bands. Both samples showed the same behavior. It was also possible to determine the value of the nonlinear absorption coefficient α_2 for one of the samples. This sample showed minimal transmittance curves ($\alpha_2 > 0$), indicative of a process of absorption of several photons. Finally, it was observed that all nonlinearity presented was due to the presence of single-wall carbon nanotubes in the samples.

Keywords: Carbon nanotubes. Nonlinear optics. Z-Scan. Refractive index. Absorption coefficient.

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono 16
- Figura 1.2:** Estrutura de diferentes materiais de carbono. a) diamante, b) grafite, c) fulereno e d) nanotubo 18
- Figura 1.3:** Construção de um nanotubo de carbono de única parede, através do enrolamento de uma folha de grafeno 18
- Figura 1.4:** Estrutura do grafeno a) no espaço real e b) no espaço recíproco. Tanto o losango pontilhado em a), quanto o hexágono sombreado em b) definem a zona de Brillouin 19
- Figura 1.5:** Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e cinza representam os átomos A e B , respectivamente 20
- Figura 1.6:** Estruturas geométricas dos nanotubos de carbono de única parede do tipo a) armchair, b) zig-zag e c) quiral 21
- Figura 1.7:** Célula unitária no espaço recíproco para um nanotubo de carbono, evidenciando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin 23
- Figura 1.8:** Relação de dispersão de energia para o grafeno em toda a região da zona de Brillouin e ao longo do triângulo formado pelos pontos de alta simetria ΓMK (em destaque) 24
- Figura 1.9:** Possíveis vetores quirais identificados pelos inteiros (n,m) , com a indicação se o nanotubo formado por cada vetor quiral é metálico ou semicondutor 25
- Figura 1.10:** Densidade de estados eletrônicos para nanotubos de carbono a) semicondutores e b) metálicos 26
- Figura 1.11:** Energias de transições ópticas em função do diâmetro dos nanotubos usando a) o modelo *tight binding* de primeiros vizinhos e b) o modelo *tight binding* estendido 27
- Figura 2.1:** Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização 38
- Figura 2.2:** Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano 38
- Figura 2.3:** Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons 39
- Figura 2.4:** Representação esquemática do arranjo experimental da técnica de varredura Z na configuração fenda fechada. O detector de fenda fechada é sensível às variações da frente de onda do feixe, e dá informação da refração não linear 42

Figura 2.5: Efeito de lente na técnica de <i>Z-scan</i> para o caso de $n_2 > 0$. a) A amostra está antes do foco e o feixe aparece expandido na posição da abertura. b) A amostra está após o foco e o feixe aparece mais colimado na posição da abertura. Em ambas as representações, as linhas tracejadas indicam o caminho do feixe sem a amostra. c) Curva típica de transmitância normalizada obtida de uma medida de varredura <i>Z</i> para uma amostra que apresenta uma refração não linear positiva	43
Figura 2.6: Curvas características da técnica de varredura <i>Z</i> para um material que apresenta a) $n_2 > 0$ e b) $n_2 < 0$	44
Figura 2.7: Representação esquemática do arranjo experimental da técnica de varredura <i>Z</i> na configuração fenda aberta	49
Figura 2.8: Curvas de transmitância características de uma medida de varredura <i>Z</i> na configuração fenda aberta. A curva possui transmitância máxima para o caso de absorção não linear negativa (absorção saturada) e transmitância mínima para o caso de absorção não linear positiva (absorção de vários fótons)	49
Figura 2.9: a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e b) Distância pico-vale normalizada Δx_{pv} , como função do tempo normalizado $\tau = \frac{t}{t_c}$, para $q = 1, 2$ e 3	53
Figura 2.10: Representação esquemática do aparato experimental de varredura <i>Z</i> utilizando <i>laser</i> de alta taxa de repetição	54
Figura 2.11: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra	55
Figura 2.12: Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto a) antes e b) depois do foco	56
Figura 2.13: Curva de varredura <i>Z</i> mostrando a evolução temporal	56
Figura 3.1: Espectros de absorção linear na região entre 300 e 900 nm das amostras contendo nanotubos de carbono de única parede	58
Figura 3.2: Mapas de fluorescência das amostras contendo nanotubos de carbono de única parede. a) Amostra 1 e b) Amostra 2	59
Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear	61
Figura 3.4: Curvas de varredura <i>Z</i> na configuração fenda aberta para a Amostra 1. O <i>laser</i> foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm	62
Figura 3.5: Curvas de varredura <i>Z</i> na configuração fenda aberta para a Amostra 2. O <i>laser</i> foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm	64
Figura 3.6: Arranjo experimental utilizado nas medidas de refração não linear	66

Figura 3.7: Curvas de varredura Z na configuração fenda fechada para a Amostra 1. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm 67

Figura 3.8: a) Variação do índice de refração não linear n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda do *laser* para a Amostra 1. b) Espectro de absorção linear na região onde se observa duas fortes bandas de absorção da Amostra 1 69

Figura 3.9: Curvas de varredura Z na configuração fenda fechada para a Amostra 2. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm 70

Figura 3.10: a) Variação do índice de refração não linear n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda do *laser* para a Amostra 2. b) Espectro de absorção linear na região onde se observa uma forte banda de absorção da Amostra 2 72

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Valores de α_2 obtidos para a Amostra 1	63
Tabela 3.2: Valores de n_2 obtidos para a Amostra 1	69
Tabela 3.3: Valores de n_2 obtidos para a Amostra 2	71

Sumário

Introdução	13
1. Nanotubos de Carbono	16
1.1 Introdução	16
1.2 Estrutura dos nanotubos de carbono	18
1.2.1 Propriedades eletrônicas	23
1.2.2 Propriedades ópticas	26
2. Óptica não linear e a Técnica de varredura Z	28
2.1 Introdução	28
2.2 Conceitos básicos de óptica não linear	29
2.3 Propriedades ópticas não lineares	33
2.3.1 Refração não linear	34
2.3.2 Efeitos de autofocalização e autodesfocalização	37
2.3.3 Absorção não linear	39
2.4 Técnica de varredura Z	40
2.4.1 Técnica de varredura Z: não linearidades de origem eletrônica	41
2.4.2 Técnica de varredura Z: não linearidades de origem térmica	50
2.4.3 Técnica de varredura Z: <i>lasers</i> de alta taxa de repetição	54
3. Caracterização da não linearidade óptica de nanotubos de carbono de única parede	57
3.1 Introdução	57
3.2 Amostras	58
3.3 Medidas de espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis-NIR)	58
3.4 Medidas de espectroscopia de fluorescência	59
3.5 Medidas de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem	60
3.5.1 Coeficiente de absorção não linear α_2	60
3.5.1.1 Aparato experimental	60
3.5.1.2 Resultados: Amostra 1	61
3.5.1.3 Resultados: Amostra 2	64
3.5.2 Índice de refração não linear n_2	65
3.5.2.1 Aparato experimental	65
3.5.2.2 Resultados: Amostra 1	66
3.5.2.3 Resultados: Amostra 2	70
Conclusões Finais	73
Referências	74

Introdução

A interação da luz com a matéria tem sido objeto de estudo por parte da comunidade científica durante muitas décadas. Através da análise desta interação é possível explicar a estrutura atômica de meios materiais, bem como determinar suas propriedades ópticas.

A óptica não linear está associada aos fenômenos ópticos que surgem devido à interação não linear da luz com a matéria. Esses fenômenos são observados quando uma radiação luminosa intensa, proveniente de um *laser*, incide em um material, e dependendo do número de fótons envolvidos nesse processo, pode-se obter como resposta efeitos não lineares. Essa resposta se manifesta pela mudança de propriedades ópticas, tais como o índice de refração e o coeficiente de absorção.

A partir do desenvolvimento do *laser* por Maiman, em 1960 [1], foi possível o estudo de fenômenos ópticos não lineares. Em 1961, Franken e colaboradores [2] observaram a geração do segundo harmônico em um cristal de quartzo excitado por um *laser* de Rubi. Este trabalho é tido como o marco inicial da óptica não linear. Após a observação da geração de segundo harmônico, muitos outros efeitos ópticos não lineares foram observados, tais como: efeitos de absorção multifotônica, efeitos de casamento de fase, geração de soma e subtração de frequências, misturas de ondas, amplificação óptica paramétrica, entre outros [3]. Esses fenômenos são objetos de estudo da óptica não linear e são utilizados no desenvolvimento de técnicas de caracterização de materiais não lineares.

A investigação de efeitos não lineares vem crescendo devido ao interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos [3]. Vinculado a esse crescimento, intensificou-se a procura por novos materiais com propriedades não lineares intensas e tempos de resposta curtos (da ordem de femtossegundos). Várias técnicas experimentais vêm sendo desenvolvidas para possibilitar a investigação desses efeitos. Dentre elas, destaca-se a técnica de varredura Z desenvolvida por Sheik-Bahae e colaboradores [4, 5]. Devido a sua praticidade e simplicidade experimental na determinação do sinal e magnitude das não linearidades ópticas nas amostras, esta técnica é utilizada na grande maioria dos laboratórios modernos de óptica não linear.

O desenvolvimento da óptica não linear proporcionou uma mudança na tecnologia, contribuindo para a criação de dispositivos ópticos não lineares. Muitas dessas novas tecnologias estão baseadas no desenvolvimento de estruturas nanométricas. Nas últimas décadas, um grande número de pesquisas envolvendo materiais nanoestruturados tem sido

realizado. A nanociência descreve o estudo e o desenvolvimento de novos métodos de síntese e caracterização, bem como a compreensão do comportamento de materiais em escala nanométrica, buscando meios de controlar o tamanho e suas propriedades, ao passo que a nanotecnologia tem como objetivo o aproveitamento e a aplicação, utilizando-se das propriedades inovadoras apresentadas por esses materiais.

Entre a grande variedade de nanomateriais existentes, temos os materiais à base de carbono. Em particular, os nanotubos de carbono representam um campo de estudo muito interessante devido à dependência das suas propriedades com a sua geometria.

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm despertado grande interesse devido às suas características singulares. Os nanotubos podem ser classificados como sistemas unidimensionais, constituídos basicamente por uma folha de carbono enrolada (grafeno), com suas extremidades conectadas formando um tubo. A estrutura eletrônica dos nanotubos depende da direção do enrolamento das folhas de grafeno [6]. Devido às suas excelentes propriedades, os nanotubos de carbono podem ser utilizados para diversas aplicações, como por exemplo, na fabricação de diodos [7, 8] e transistores [8, 9], sensores de gases [10] e podem ser misturados a polímeros ou cerâmicas para aumentar a resistência mecânica [11].

Os nanotubos de carbono de única parede podem ser classificados, de acordo com sua natureza elétrica, em semicondutores e metálicos [12 - 14]. Desse modo, é possível identificar a influência direta da natureza dos nanotubos de carbono sobre suas propriedades físicas e explorar o tipo adequado de nanotubo para o desenvolvimento de aplicações específicas. Os nanotubos de carbono de única parede semicondutores possuem excelentes propriedades elétricas e mecânicas, por isso são os candidatos mais promissores no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, como os transistores [15, 16]. Já os nanotubos de carbono de única parede metálicos possuem excelentes propriedades condutoras, podendo ser utilizados na fabricação de fios e eletrodos [17]. Os nanotubos de carbono de única parede apresentam um grande potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos não lineares. Eles podem ser usados como um eficiente limitador óptico [18 - 22], e por apresentarem uma não linearidade de terceira ordem alta, são utilizados no desenvolvimento de dispositivos de chaveamento ultrarrápidos [23 - 25].

Este trabalho tem como objetivo caracterizar, através da técnica de varredura Z, as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de origem eletrônica de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede.

No capítulo 1, apresentaremos aspectos teóricos sobre os nanotubos de carbono, evidenciando sua estrutura, bem como suas propriedades ópticas e eletrônicas.

No capítulo 2, faremos uma introdução sobre os fundamentos da óptica não linear. Descreveremos alguns fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem e apresentaremos a técnica de varredura Z, utilizada para a caracterização de amostras de nanotubos de carbono.

No capítulo 3, discutiremos os resultados obtidos através das medidas de caracterização das propriedades ópticas não lineares de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede.

Por fim, apresentaremos as conclusões finais e as referências bibliográficas.

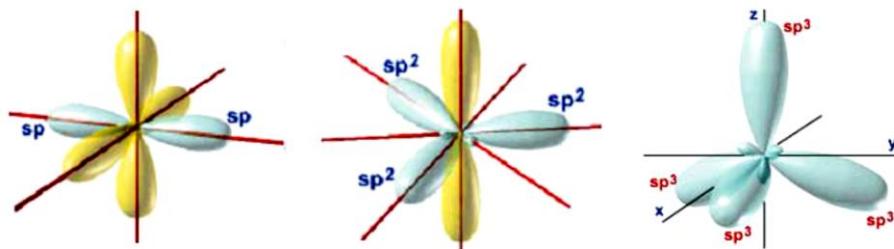
1. Nanotubos de Carbono

Neste capítulo apresentaremos, de forma geral, aspectos teóricos sobre o carbono e seus alótropos. Utilizando uma abordagem mais abrangente, trataremos dos aspectos teóricos dos nanotubos de carbono, evidenciando sua estrutura, suas propriedades ópticas e eletrônicas.

1.1 Introdução

Dentre todos os elementos da natureza, o carbono é um dos mais versáteis no que diz respeito às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser formados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois átomos de carbono adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência. Por possuir uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, os orbitais de valência $2s$ e $2p$ podem misturar-se para formar três orbitais híbridos: sp^3 , sp^2 e sp , conforme pode ser visto na Figura 1.1. As diferentes hibridizações são as responsáveis pela grande variedade de formas alotrópicas que o carbono pode assumir, tais como o diamante, o grafite, os fulerenos e os nanotubos [6].

Figura 1.1: Representação esquemática das hibridizações sp , sp^2 e sp^3 do átomo de carbono.



Fonte: Retirado da Ref. [26].

A hibridização sp^3 ocorre a partir da combinação do orbital $2s$ com três orbitais $2p$ do átomo de carbono, dando origem a quatro orbitais hibridizados [6]. O diamante é um exemplo de hibridização sp^3 , onde cada átomo de carbono está covalentemente ligado a quatro átomos de carbono vizinhos, através de ligações σ , ocupando os vértices de um tetraedro. Esta configuração fornece ao diamante uma estrutura cúbica, como mostrado na Figura 1.2(a).

Devido às ligações σ , o diamante é considerado o material mais duro da natureza, além de ser um bom isolante elétrico.

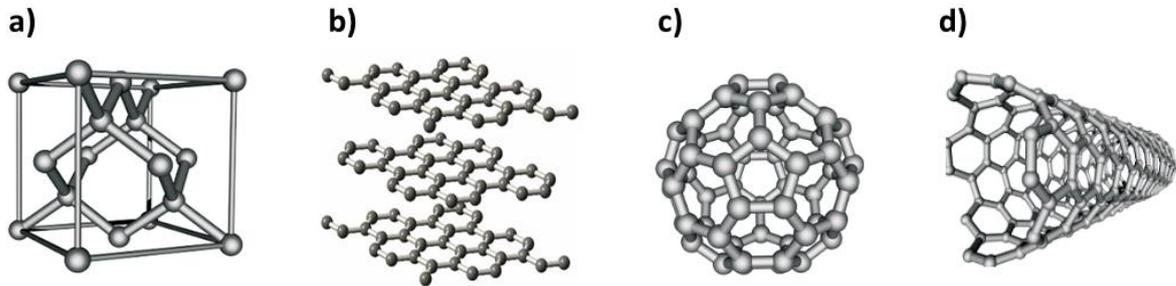
Na hibridização sp^2 , ocorre a combinação do orbital $2s$ com dois orbitais $2p$ do átomo de carbono, dando origem a três orbitais hibridizados [6]. O grafite é um exemplo de hibridização sp^2 , onde cada átomo de carbono forma três ligações covalentes σ no plano e uma ligação π perpendicular ao plano, originada dos orbitais p . Isto fornece ao grafite uma estrutura em forma de camadas, muito parecida com uma colmeia de abelhas, como mostrado na Figura 1.2(b). O grafite é extremamente rígido no plano, mas as camadas são facilmente separadas, pois são mantidas apenas por forças de Van der Waals. Cada uma destas camadas é chamada de grafeno, que também é um dos alótropos do carbono.

A hibridização sp resulta da combinação do orbital $2s$ com um orbital $2p$ do átomo de carbono, originando dois orbitais hibridizados [6]. Os orbitais híbridos sp apresentam uma geometria molecular linear.

Por muito tempo, o diamante e o grafite foram os únicos alótropos do carbono conhecidos. Porém, em 1985, Kroto e colaboradores [27] fizeram a primeira observação experimental da molécula de fulereno C_{60} . A molécula de fulereno C_{60} é constituída por 12 faces pentagonais e 20 faces hexagonais, possuindo uma estrutura de icosaedro [28], semelhante a uma bola de futebol, como representado na Figura 1.2(c). Nesta molécula, cada átomo de carbono liga-se a três outros por meio de orbitais hibridizados sp^2 . Os fulerenos são obtidos a partir da folha de grafeno. Alguns anos mais tarde, em 1991, foram descobertos os nanotubos de carbono por Iijima [29], na forma de múltiplas paredes (*multi-wall nanotubes* – MWNT). Os nanotubos de única parede (*single-wall nanotubes* – SWNT), só foram identificados em 1993, por Iijima e Ichihashi [30]. Os nanotubos de carbono são outra forma alotrópica, cuja geometria é idêntica à de uma ou mais folhas de grafeno enroladas na forma de cilindros concêntricos, como mostra a Figura 1.2(d).

Os nanotubos de carbono apresentam propriedades especiais devido à combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. Estes materiais exibem propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas peculiares que os diferem de qualquer outro tipo de material e os tornam importantes em diversas aplicações nanotecnológicas [31]. O estudo dessas novas estruturas passou a atrair um número crescente de pesquisadores, e abriu novas possibilidades para a ciência dos materiais.

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



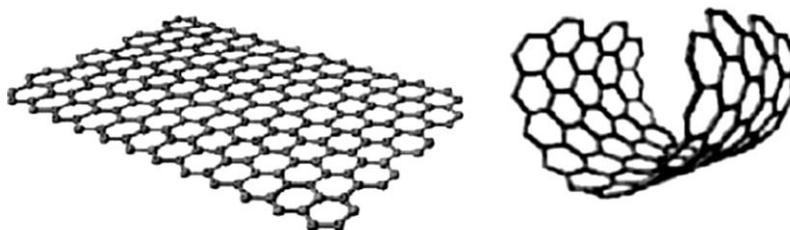
Fonte: Retirado das Refs. [32, 33].

1.2 Estrutura dos nanotubos de carbono

Em geral, existem dois tipos de nanotubos de carbono: os nanotubos de carbono de única parede (SWNT) e os nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWNT). Neste trabalho, abordaremos apenas sobre os nanotubos de carbono de única parede.

Vamos descrever as propriedades dos nanotubos de carbono a partir das propriedades do grafeno. Os nanotubos de carbono de única parede podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com estrutura unidimensional e simetria axial, que apresenta uma configuração chamada quiralidade [6]. Os nanotubos de única parede podem ser fechados nas extremidades por hemisférios de fulerenos. Em geral, possuem diâmetro nanométrico e o seu comprimento pode atingir dezenas de micrômetros. A Figura 1.3 mostra a construção de um nanotubo de carbono de única parede, através de uma folha de grafeno.

Figura 1.3: Construção de um nanotubo de carbono de única parede, através do enrolamento de uma folha de grafeno.



Fonte: Retirado da Ref. [34].

A estrutura de uma folha de grafeno é bidimensional. Na Figura 1.4, podemos observar essa estrutura no espaço real (Figura 1.4(a)) e no espaço recíproco (Figura 1.4(b)). A célula unitária do grafeno é constituída por dois átomos de carbono A e B . Essa célula pode ser representada através dos vetores unitários da rede do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , que são descritos como:

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

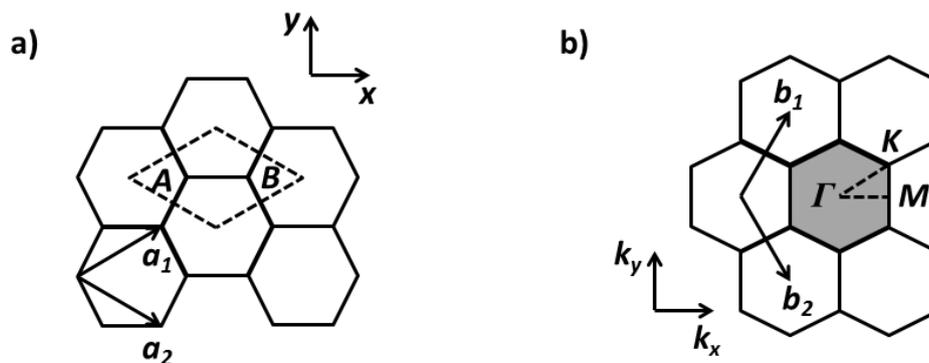
onde $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_{c-c}\sqrt{3}$ e $a_{c-c} = 1,42 \text{ \AA}$ é a distância carbono-carbono entre os primeiros vizinhos.

Os vetores da rede do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são definidos de modo que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde δ_{ij} é o delta de Kronecker. Esses vetores são descritos como:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (1.2)$$

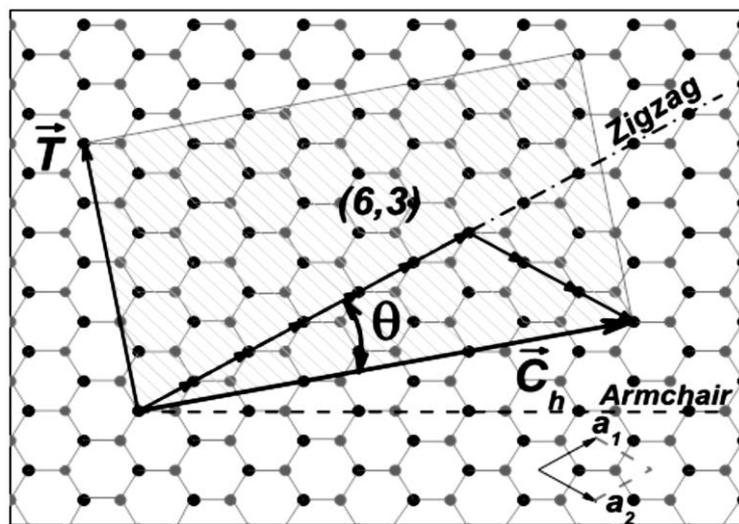
A zona de Brillouin do grafeno pode ser definida como a região formada pelo losango pontilhado na rede de grafeno no espaço real, mostrado na Figura 1.4(a), mas também pode ser definida pelo hexágono sombreado na rede de grafeno no espaço recíproco, como mostrado na Figura 1.4(b). Podemos observar os pontos de alta simetria Γ , K e M da zona de Brillouin, distribuídos no centro, no vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente.

Figura 1.4: Estrutura do grafeno a) no espaço real e b) no espaço recíproco. Tanto o losango pontilhado em a), quanto o hexágono sombreado em b) definem a zona de Brillouin.



Definidas a célula unitária e a zona de Brillouin do grafeno, vamos agora defini-las para o nanotubo de carbono. Uma vez que os nanotubos são formados através do enrolamento de uma folha de grafeno, a direção em que a folha será enrolada é determinada por um vetor, chamado vetor quiral \vec{C}_h , como pode ser visto na Figura 1.5. Esse vetor, no nanotubo enrolado, representa a circunferência do cilindro [32].

Figura 1.5: Célula unitária de um nanotubo de carbono (6,3), definida pelo retângulo hachurado. Os pontos em preto e cinza representam os átomos A e B, respectivamente.



Fonte: Retirado da Ref. [28].

Desse modo, a célula unitária de um nanotubo pode ser definida utilizando o vetor quiral \vec{C}_h , que é definido pela expressão:

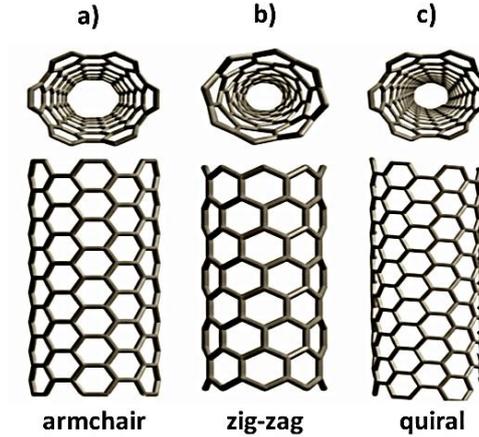
$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.3)$$

sendo \vec{a}_1 e \vec{a}_2 os vetores base no espaço real da rede hexagonal bidimensional do grafeno; n e m são números inteiros. Assim, os nanotubos de carbono são definidos pelos pares de inteiros (n, m) .

Os nanotubos de carbono de única parede podem apresentar três tipos de quiralidade, dependendo da forma com que a folha de grafeno é enrolada: armchair, zig-zag e quiral. Eles se diferenciam pelos índices (n, m) do vetor quiral. Quando $n = m$, o nanotubo é do tipo armchair, e seu vetor quiral é dado por $\vec{C}_h = (n, n)$. Quando $m = 0$, temos o nanotubo do tipo zig-zag, com vetor quiral dado por $\vec{C}_h = (n, 0)$. Quando $n \neq m$ e $m \neq 0$, temos o nanotubo do

tipo quiral, com vetor quiral representado por $\vec{C}_h = (n,m)$. A estrutura geométrica desses três tipos de nanotubos é mostrada na Figura 1.6.

Figura 1.6: Estruturas geométricas dos nanotubos de carbono de única parede do tipo a) armchair, b) zig-zag e c) quiral.



Fonte: Adaptado da Ref. [35].

Além do vetor quiral, há outros parâmetros importantes para a definição da estrutura dos nanotubos, como por exemplo, o seu diâmetro e ângulo quiral. O diâmetro de um nanotubo de carbono, d_t , pode ser determinado a partir do vetor quiral, e é dado pela expressão:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1.4)$$

O ângulo quiral θ denota o ângulo de inclinação dos hexágonos com respeito à direção do eixo do nanotubo. Ele é definido como o ângulo entre o vetor \vec{C}_h e a direção \vec{a}_1 . Seus possíveis valores estão contidos no intervalo $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, devido à simetria hexagonal da rede. É dado pela seguinte expressão:

$$\tan \theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \Rightarrow \theta = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \right) \quad (1.5)$$

Através do ângulo quiral também é possível especificar o tipo de nanotubo. Se $\theta = 0^\circ$, o nanotubo é do tipo zig-zag; para $\theta = 30^\circ$, o nanotubo é do tipo armchair; para os demais valores de θ , o nanotubo é tipo quiral.

Além do vetor quiral, a célula unitária de um nanotubo é definida também pelo vetor translação \vec{T} . O vetor \vec{T} é definido como um vetor unitário de um nanotubo de carbono, paralelo ao eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral \vec{C}_h [6]. Este vetor liga o átomo escolhido como a origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. O vetor translação pode ser escrito em termos dos vetores bases \vec{a}_1 e \vec{a}_2 como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (1.6)$$

Considerando que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e que t_1 e t_2 não possuem divisores comuns, exceto a unidade, podemos obter expressões para t_1 e t_2 em termos de n e m :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (1.7)$$

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

O número N de hexágonos em uma célula unitária do nanotubo é encontrado dividindo a área da célula pela área de um hexágono. Isto pode ser definido como uma função de (n, m) , por:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{d_R} \quad (1.8)$$

A célula unitária do nanotubo contém, portanto, $2N$ átomos de carbono, já que o grafeno possui dois átomos por célula unitária (por hexágono).

Vimos que no espaço real, a célula unitária para um nanotubo de carbono é definida pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} . No espaço recíproco, a célula unitária para um nanotubo de carbono é definida pelos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , que são obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde \vec{R}_i são vetores de rede do espaço real e \vec{K}_j são vetores de rede do espaço recíproco. Então, temos que: $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ e $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0$. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são dados pelas seguintes expressões:

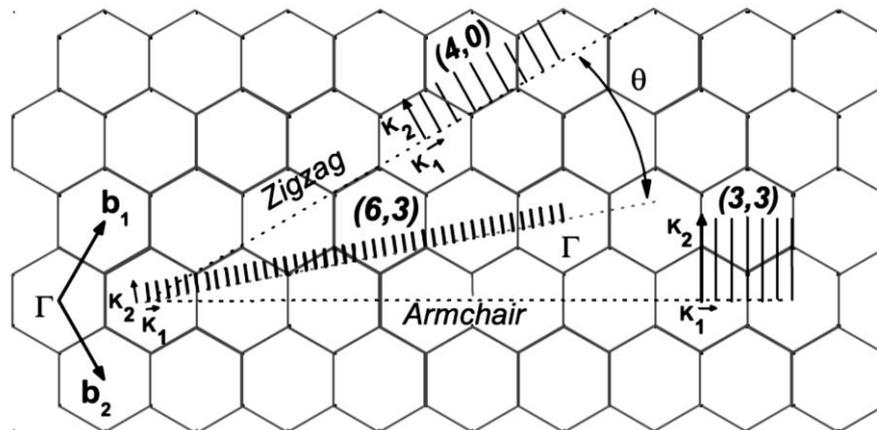
$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (1.9)$$

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

$$|\vec{K}_1| = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = \frac{2}{d_t} \quad |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|} \quad (1.10)$$

A Figura 1.7 mostra um esquema de uma célula unitária no espaço recíproco para um nanotubo de carbono. Podemos observar nos nanotubos de carbono que os vetores de onda ao longo da direção circunferencial \vec{K}_1 se tornam quantizados. Desta forma, os valores permitidos de \vec{K} na zona de Brillouin são representados por linhas discretas, que são chamadas linhas de corte, como mostra a Figura 1.7. A separação entre as linhas de corte ($|\vec{K}_1|$) aumenta com a diminuição do diâmetro do nanotubo. Os vetores de onda na direção de \vec{K}_2 assumem valores contínuos apenas no caso em que o comprimento do tubo é muito maior que seu diâmetro ($L \gg d_t$). No caso de nanotubos com comprimento finito, vetores de onda nessa direção também se tornam quantizados [36].

Figura 1.7: Célula unitária no espaço recíproco para um nanotubo de carbono, evidenciando os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 , e as linhas de corte que formam a zona de Brillouin.



Fonte: Retirado da Ref. [28].

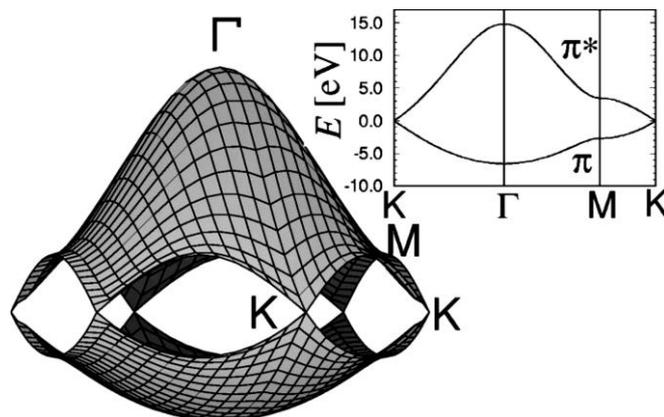
1.2.1 Propriedades eletrônicas

Como vimos, a geometria dos nanotubos de carbono leva à quantização do vetor de onda na direção circunferencial da rede recíproca. Essa quantização faz com que os nanotubos de carbono apresentem uma estrutura eletrônica unidimensional, acarretando em extraordinárias propriedades eletrônicas.

A estrutura eletrônica de um nanotubo de carbono está fortemente relacionada à sua geometria. Dependendo apenas de sua quiralidade e diâmetro, ou seja, dos índices (n,m) , os

nanotubos podem ser considerados semicondutores ou metálicos [37]. Numa primeira aproximação, as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem ser baseadas no fato de que sua estrutura eletrônica é próxima à do grafeno. Desse modo, podemos considerar o grafeno como ponto de partida tanto para a determinação estrutural (descrita na seção anterior), como para as propriedades eletrônicas dos nanotubos. Na Figura 1.4 mostramos a zona de Brillouin do grafeno, onde definimos os pontos de alta simetria Γ , M e K . Vamos utilizar um modelo simplificado onde apenas as interações entre os átomos de carbono dos vizinhos mais próximos da célula unitária do grafeno são consideradas, e as interações dos elétrons ($\sigma - \pi$) são ignoradas. Assim, quando a estrutura eletrônica de bandas do grafeno é calculada, verifica-se que a banda de valência (π) e a banda de condução (π^*) se tocam nos pontos K da zona de Brillouin, que é por onde passa o nível de Fermi. Portanto, o grafeno é considerado um semicondutor de gap zero [38]. Isto pode ser visto na Figura 1.8.

Figura 1.8: Relação de dispersão de energia para o grafeno em toda a região da zona de Brillouin e ao longo do triângulo formado pelos pontos de alta simetria ΓMK (em destaque).

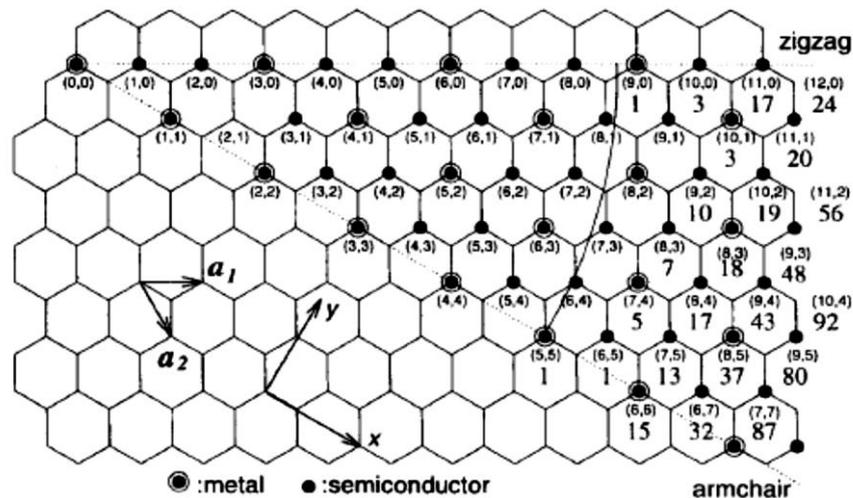


Fonte: Retirado da Ref. [39].

Para os nanotubos de carbono, o pequeno diâmetro cria condições de contorno periódicas que permitem apenas uns poucos vetores de onda existirem na direção circunferencial. São as posições desses vetores, em relação à zona de Brillouin do grafeno, que determinarão a estrutura eletrônica dos tubos. Quando um desses vetores de onda passa pelo vértice de um hexágono, ou seja, pelo ponto K da rede recíproca do grafeno, o nanotubo resultante é metálico; caso contrário, ele é semicondutor. Através dos cálculos de estrutura eletrônica é possível mostrar que $2/3$ dos nanotubos de carbono são semicondutores e $1/3$ são metálicos [6]. A condição para que um nanotubo de carbono de única parede seja metálico, é dada pela relação: $n - m = 3p$, ou equivalentemente, $2n + m = 3p$, onde p é um número inteiro.

Para todas as outras relações, os nanotubos são semicondutores. A partir destas relações, verifica-se que todos os nanotubos armchair (n,n) são metálicos, e que os zig-zag $(n,0)$ são metálicos sempre que n for múltiplo de 3. Já os nanotubos quirais podem ser metálicos ou semicondutores. Esses resultados são razoáveis para o caso de nanotubos de diâmetros grandes ($d_t > 1,2$ nm). Para nanotubos de diâmetros pequenos, efeitos de curvatura implicam modificações nessa estrutura. Na Figura 1.9 está representado um diagrama com valores de (n,m) para os tipos de nanotubos, evidenciando sua metalicidade, de acordo com os resultados descritos anteriormente.

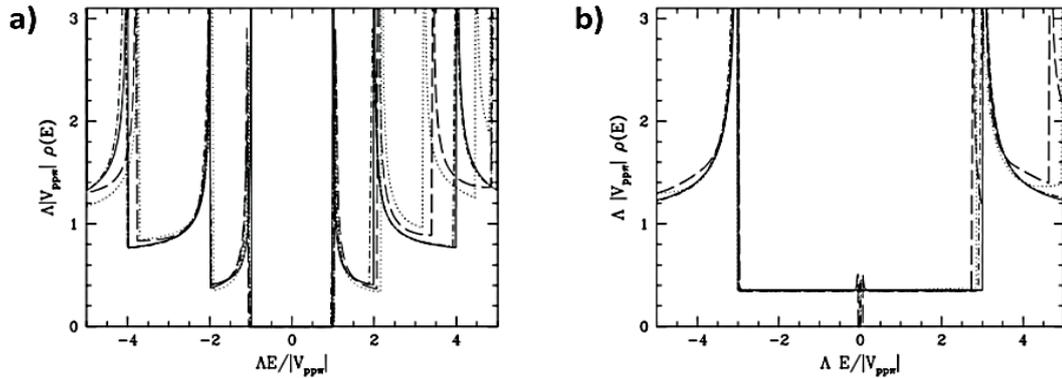
Figura 1.9: Possíveis vetores quirais identificados pelos inteiros (n,m) , com a indicação se o nanotubo formado por cada vetor quiral é metálico ou semicondutor.



Fonte: Retirado da Ref. [40].

Além da metalicidade, outra propriedade importante na compreensão da estrutura eletrônica dos nanotubos é a densidade de estados eletrônicos. Ela corresponde ao número de estados eletrônicos em um determinado intervalo de energia, por unidade de comprimento. A densidade de estados nos nanotubos é muito alta em certas regiões, dando origem a um grupo discreto de picos em torno do nível de Fermi, denominados de singularidades de van Hove [41]. Tais singularidades surgem devido à quantização dos estados eletrônicos ao longo da circunferência do tubo, e são uma consequência da natureza unidimensional dos nanotubos. As densidades de estados para nanotubos semicondutores e metálicos são mostradas na Figura 1.10, onde podemos observar a presença das singularidades de van Hove.

Figura 1.10: Densidade de estados eletrônicos para nanotubos de carbono a) semicondutores e b) metálicos.



Fonte: Retirado da Ref. [41].

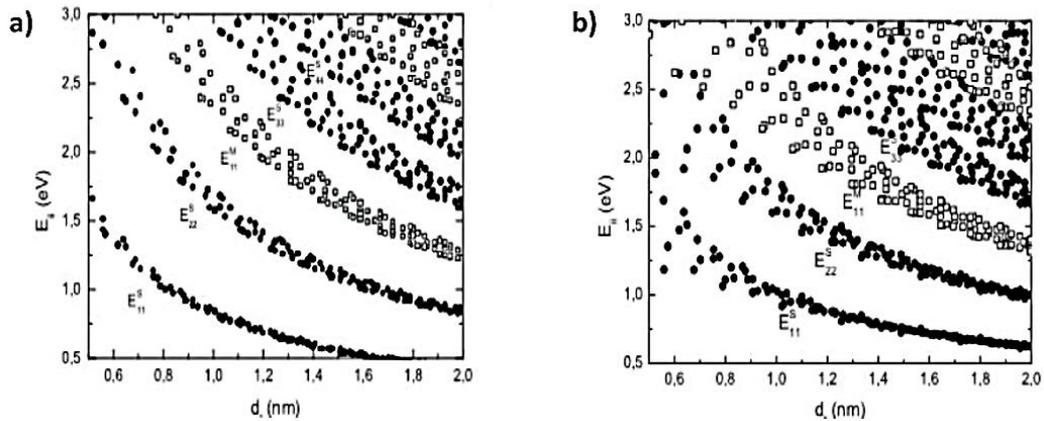
As curvas de densidade de estados eletrônicos mostram que nos nanotubos semicondutores, a densidade de estados é zero no nível de Fermi, e existe um gap de energia entre as bandas de valência e de condução. Para os nanotubos metálicos, a densidade de estados é constante e diferente de zero no nível de Fermi [28].

1.2.2 Propriedades ópticas

A presença das singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos dos nanotubos de carbono definem suas propriedades ópticas. Tais singularidades provocam modificações nas propriedades físicas dos nanotubos, como por exemplo, em processos de transporte, absorção óptica e interação elétron-fônon [42].

A absorção óptica aumenta fortemente quando a energia do fóton coincide com uma transição E_{ij} entre as singularidades de van Hove na banda de valência e de condução. Isto ocorre tanto para nanotubos semicondutores como para metálicos. A Figura 1.11(a) mostra as energias de transições ópticas em função do diâmetro dos nanotubos usando o modelo *tight binding* de primeiros vizinhos, desenvolvido por Kataura [43], e a Figura 1.11(b), mostra as energias de transições ópticas em função do diâmetro dos nanotubos usando o modelo *tight binding* estendido [44, 45].

Figura 1.11: Energias de transições ópticas em função do diâmetro dos nanotubos usando a) o modelo *tight binding* de primeiros vizinhos e b) o modelo *tight binding* estendido.



Fonte: Retirado da Ref. [28].

Esses gráficos representam as transições ópticas possíveis em função do diâmetro, que são designadas sequencialmente, em escala crescente de energia, pelos símbolos $E_{ii}^{M,S}$, onde o índice superior identifica se o nanotubo é metálico ou semicondutor e o índice $i = 1, 2, \dots$, identifica a ordem de transição. Os valores de energia são inversamente proporcionais ao diâmetro, conforme observado em medidas de absorção óptica por Kataura e colaboradores [43]. Na faixa de menor energia, encontram-se as transições de nanotubos semicondutores E_{11}^S e E_{22}^S . Logo após, encontram-se as primeiras transições de nanotubos metálicos, E_{11}^M . Em seguida, encontram-se E_{33}^S e E_{44}^S , que são devidas a nanotubos semicondutores, e E_{22}^M de nanotubos metálicos.

Embora tenha representado um avanço importante na construção de um guia para o estudo de propriedades ópticas, o gráfico de Kataura inicialmente mostrou resultados compatíveis apenas para nanotubos de diâmetros maiores que 1,2 nm. Além disso, o desdobramento das energias observado experimentalmente é muito mais pronunciado dentro de uma mesma família. Este problema foi resolvido com o gráfico de Kataura estendido, através de cálculos ETB (*extended tight-binding*), feitos independentemente por Samsonidze e colaboradores [44] e Popov [45], onde foram considerados os efeitos de curvatura da folha de grafeno, que são muito significativos para nanotubos de pequenos diâmetros.

2. Óptica não linear e a Técnica de varredura Z

Neste capítulo faremos uma introdução sobre os fundamentos da óptica não linear, com uma breve descrição de alguns fenômenos ópticos não lineares e abordaremos as técnicas de medidas de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem e termo-ópticas, utilizadas para o estudo e caracterização das amostras estudadas.

2.1 Introdução

A óptica não linear estuda os fenômenos ópticos que surgem devido à interação não linear (ou seja, de mais de um fóton) da luz com a matéria. Estes fenômenos são observados quando uma fonte de luz intensa incide em um material, modificando suas propriedades ópticas. Tipicamente, apenas a radiação provida por uma fonte de luz coerente, como o *laser*, pode induzir essas mudanças. Por esta razão, o início das pesquisas no campo da óptica não linear só ganhou impulso com o desenvolvimento do *laser*, em 1960, por Maiman [1].

Com o desenvolvimento do *laser*, foi possível observar os primeiros fenômenos ópticos não lineares. O primeiro experimento no âmbito da óptica não linear foi realizado em 1961, por Franken e colaboradores [2] na Universidade de Michigan, quando observaram pela primeira vez os fenômenos da geração do segundo harmônico. Para a realização do experimento, eles utilizaram um feixe de luz de alta intensidade proveniente de um *laser* de Rubi (694,2 nm) que interagiu com um cristal de quartzo. Então, observaram que o cristal gerava uma luz com o dobro da frequência da luz incidente, ou seja, havia emissão de luz ultravioleta (347,1 nm). A partir deste experimento, muitos outros fenômenos ópticos não lineares foram observados em diversos tipos de materiais. O estudo da óptica não linear possibilitou um maior conhecimento a respeito da interação da luz com a matéria, bem como uma mudança significativa na tecnologia óptica, com o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização de materiais e a implementação de dispositivos ópticos não lineares com aplicações importantes em vários ramos da ciência e engenharia.

2.2 Conceitos básicos de óptica não linear

Quando a luz interage com um meio material, o campo elétrico E induz uma polarização elétrica P . Sob um ponto de vista microscópico, um meio material pode ser descrito como um sistema formado por partículas carregadas, que são os núcleos iônicos (cargas positivas) e os elétrons (cargas negativas). A polarização induzida está associada ao surgimento de momentos de dipolos elétricos devido à existência dessas partículas carregadas do meio. A força associada com o campo elétrico produz um deslocamento relativo entre essas partículas, sendo que as cargas positivas movem-se em direção ao campo elétrico aplicado e as cargas negativas, em direção oposta. Assim, a polarização P é definida como a média dos momentos de dipolos elétricos induzidos por unidade de volume [46, 47].

A polarização P induzida em um meio material depende da intensidade do campo elétrico E da radiação incidente. Quando a radiação óptica incidente é de baixa intensidade, a polarização induzida varia linearmente com a amplitude do campo elétrico aplicado, como podemos observar através da relação:

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

onde ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear do meio. A susceptibilidade linear de primeira ordem é responsável por efeitos ópticos lineares como a refração e a absorção [48]. Entretanto, se a radiação incidente for de alta intensidade, tal como aquela emitida por um *laser*, a resposta do meio torna-se não linear com o campo elétrico aplicado. Nesse caso, a polarização pode ser escrita como uma expansão em série de potências do campo elétrico [47, 49], na forma:

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

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente, e representam não linearidades de ordens superiores na resposta do meio material. Por questões de simplicidade, vamos considerar que $P(t)$ e $E(t)$ são grandezas escalares. Desse modo, a equação (2.2) descreve apenas as interações ópticas não lineares que ocorrem em um meio material sem perdas e sem dispersão, sendo $\chi^{(n)}(t)$, com $n = 1, 2, 3, \dots$, grandezas reais, escalares e constantes.

Considerando uma descrição mais geral, vamos admitir um meio com perdas e/ou dispersão, levando em conta a natureza vetorial dos campos. Então, as susceptibilidades do

material são grandezas tensoriais, que dependem da natureza dos átomos constituintes do meio, e suas componentes são quantidades complexas que dependem das frequências dos campos elétricos aplicados. O vetor de campo elétrico E de uma onda óptica pode ser representado como uma soma discreta de campos com frequências distintas:

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

onde $\vec{E}_n(\vec{r}) = \vec{A}_n e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ é o vetor amplitude do campo elétrico, sendo \vec{A}_n a parte que varia lentamente no espaço; o somatório é realizado sobre as componentes de frequências positivas. Considerando $\vec{E}_n = \vec{E}(\omega_n)$ e $\vec{A}_n = \vec{A}(\omega_n)$, que são as componentes para uma dada frequência, podemos reescrever a equação (3.3) da seguinte forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} + cc \quad (2.4)$$

Como $\vec{E}(\omega_n) = \vec{A}(\omega_n) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, a equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{A}(\omega_n) e^{i[\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t]} + cc \quad (2.5)$$

Usando uma notação semelhante, o vetor polarização pode ser representado pela seguinte equação:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{P}(\vec{r}, \omega_n) e^{i[\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t]} + cc = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (2.6)$$

onde $\vec{P}^{(L)} = P^{(1)}$ e $\vec{P}^{(NL)} = P^{(2)} + P^{(3)} + \dots$, são as contribuições linear e não linear da polarização do meio, respectivamente. Por meio desta representação, podemos verificar que a polarização é uma grandeza que depende das frequências dos campos elétricos envolvidos. Assim, é possível obtermos uma expressão mais geral para a polarização, no domínio da frequência, semelhante à série dada pela equação (2.2):

$$\vec{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots] \quad (2.7)$$

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

A luz pode ser encarada como um fenômeno eletromagnético, sendo, por isso, descrita com base nos mesmos princípios teóricos que governam todas as formas de radiação eletromagnética. Desenvolvida por Maxwell, a teoria eletromagnética da luz explica a propagação da luz no vácuo ou em meios materiais. O conjunto de equações conhecidas como as equações de Maxwell, constitui a base de todos os fenômenos eletromagnéticos clássicos [50]. São elas:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \quad (2.11)$$

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

A equação (2.8), denominada de Lei de Gauss, descreve a origem do vetor deslocamento elétrico devido à presença de cargas livres. A equação (2.9), denominada de Lei de Gauss para o magnetismo, expressa a ausência de monopolos magnéticos. A equação (2.10), conhecida como Lei da Indução de Faraday, quantifica a indução eletromagnética. A equação (2.11), conhecida como Lei de Ampère, representa o surgimento do campo magnético por correntes e pela variação temporal do campo elétrico (corrente de deslocamento).

As equações constitutivas descrevem o efeito do campo eletromagnético no meio material. São dadas pelas seguintes expressões:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.12)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (2.13)$$

Sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \vec{P} e \vec{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas, respectivamente [51].

A equação de onda que descreve a propagação da luz num meio não linear é obtida usando as equações de Maxwell. Considerando um meio cuja densidade de carga é nula

($\rho_f = 0$), bem como sua densidade de corrente ($\vec{J}_f = 0$), e que não seja magnético ($\vec{M} = 0$), a polarização pode ser separada nas suas contribuições linear e não linear, considerando que a não linearidade do meio está incluída na relação constitutiva dada pela equação (2.12). Assim, temos:

$$\vec{P} = \vec{P}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (2.14)$$

Podemos reescrever o vetor deslocamento elétrico da seguinte forma:

$$\vec{D} = \vec{D}^{(L)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (2.15)$$

onde $\vec{D}^{(L)} = \varepsilon \vec{E}$ é a parte linear do vetor deslocamento elétrico, com $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi^{(1)})$ sendo o tensor permissividade linear do meio.

Para obtermos a equação de onda, aplicamos o rotacional da equação (2.10), trocando a ordem das derivadas espacial e temporal, e utilizando as equações (2.11) e (2.13), obtemos a seguinte equação:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) + \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} = 0 \quad (2.16)$$

Fazendo uso da propriedade vetorial $\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$, substituindo o valor de \vec{D} da equação (2.15), e lembrando que a velocidade da luz no vácuo é dada por $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}}$, a equação (2.16) pode ser escrita da seguinte forma:

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

O termo $\nabla(\nabla \cdot \vec{E})$ foi desprezado, considerando que na maioria dos casos de interesse em óptica não linear este termo se anula, pois da equação de Maxwell $\nabla \cdot \vec{D} = 0$, implica que $\nabla \cdot \vec{E} = 0$. Considerando um meio não linear isotrópico, sem perda e sem dispersão, a permissividade linear do meio é uma grandeza escalar, real e independente da frequência. Assim, a equação de onda assume a seguinte forma [47]:

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

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

2.3 Propriedades ópticas não lineares

Os fenômenos ópticos não lineares podem ser descritos por meio de um formalismo no qual a dependência da polarização não linear com o campo elétrico incidente no meio pode ser expressa empregando tensores de susceptibilidade de ordem superior. Estamos interessados no estudo de efeitos ópticos que ocorrem como resultado da interação da luz com a matéria decorrentes da contribuição não linear de terceira ordem na polarização, relacionados ao índice de refração e à absorção. Estes efeitos são aqueles nos quais as propriedades ópticas de refração e absorção do meio são dependentes da intensidade do feixe óptico incidente.

Devido à sua natureza tensorial, os termos de ordem par da susceptibilidade são nulos em materiais centrossimétricos, ou seja, materiais que apresentam simetria de inversão, como líquidos, gases e sólidos amorfos (tais como os vidros) [47]. Nesse caso, o termo de terceira ordem da polarização, dada pela equação (2.2), é o termo não linear mais relevante para um grande número de materiais e dá origem a vários fenômenos ópticos não lineares.

A refração não linear está relacionada com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Já a absorção não linear está relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Isto pode ser entendido através da análise dos termos da polarização de terceira ordem que oscilam nas mesmas frequências do campo óptico incidente.

Considerando uma onda monocromática de frequência ω , linearmente polarizada, se propagando em um meio não linear. Seu campo elétrico pode ser escrito como:

$$E(t) = E e^{-i\omega t} + cc \quad (2.19)$$

Levando em conta os termos de primeira e terceira ordem, a componente da polarização total induzida nesse sistema, na frequência ω , é dada por:

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

Substituindo esta equação na equação (2.12), obtemos a seguinte expressão:

$$D = \varepsilon_0 E [1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2] \quad (2.21)$$

O termo entre colchetes nesta equação representa a constante dielétrica envolvendo as contribuições lineares e não lineares. Desse modo, temos que:

$$\varepsilon_T(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) |E|^2 \quad (2.22)$$

Este resultado pode ser usado para obtermos os índices de refração e absorção, considerando que a constante dielétrica de um meio também pode ser dada pela expressão [51]:

$$\varepsilon_T(\omega) = \left(n + \frac{i\alpha c}{2\omega} \right)^2 \quad (2.23)$$

sendo n o índice de refração, que está relacionado à parte real de ε_T , e α o coeficiente de absorção do material, que está relacionado à parte imaginária de ε_T . Nas próximas seções, serão abordados os efeitos de refração e absorção não lineares.

2.3.1 Refração não linear

A refração não linear é o fenômeno no qual o índice de refração de um meio material é momentaneamente alterado devido à sua interação com um campo óptico suficientemente intenso, como no caso de feixes de *lasers*. Diferentes mecanismos físicos podem contribuir para a refração não linear de um material. Este efeito pode ter origem da reorientação molecular, redistribuição de população, polarização eletrônica, efeito térmico, etc. Em geral, os efeitos de refração não linear apresentam comportamentos distintos a depender de sua origem. Aqui, iremos limitar nossa discussão à polarização eletrônica e ao efeito térmico.

Polarização eletrônica

A mudança do índice de refração devido à polarização eletrônica ocorre quando a frequência da onda incidente está fora da ressonância do material (dielétrico transparente), mas a amplitude do campo elétrico é grande o suficiente para distorcer a distribuição eletrônica do material [46]. Neste caso, a origem do índice de refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica. A mudança no índice de refração é essencialmente instantânea, com um tempo de resposta característico da ordem de 10^{-15} s [47].

Podemos obter a equação que descreve a mudança do índice de refração com a intensidade devido ao mecanismo de polarização eletrônica. Para isso, utilizamos as equações (2.22) e (2.23), e igualando suas partes reais, deduzimos uma expressão que representa o índice de refração do material. Assim:

$$n = \sqrt{\text{Re}(\varepsilon_T)} \quad (2.24)$$

Logo:

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + 3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2} \quad (2.25)$$

Admitindo que $n_0^2 = 1 + \text{Re}(\chi^{(1)})$, e substituindo na equação (2.25), temos:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2}{n_0^2}} \quad (2.26)$$

Considerando que o termo não linear seja menor que o termo linear, podemos fazer uma expansão binomial, de tal modo a obtermos:

$$n = n_0 + \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})I}{4n_0^2\varepsilon_0c} \quad (2.27)$$

que é a expressão para o índice de refração total. Nesta equação, $I = 2n_0\varepsilon_0c|E|^2$ é a intensidade da onda incidente e n_0 é o índice de refração linear [49].

A mudança no índice de refração é proporcional à intensidade óptica. Portanto, o índice de refração total é uma função linear da intensidade de acordo com a relação:

$$n = n_0 + n_2I \quad (2.28)$$

sendo que $n_2I = \Delta n$ representa a mudança do índice de refração induzido pelo feixe óptico, e n_2 é o índice de refração não linear, dado por:

$$n_2 = \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})}{4n_0^2\varepsilon_0c} \quad (2.29)$$

onde observamos que o índice de refração não linear está diretamente relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem [52].

A mudança no índice de refração proporcional à intensidade do feixe incidente é conhecida como efeito Kerr óptico, devido à sua similaridade com o tradicional efeito Kerr eletro óptico (onde Δn é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico aplicado). O efeito Kerr óptico é um efeito autoinduzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda [53]. Os materiais que apresentam este comportamento em seu índice de refração são classificados como meios tipo Kerr, e são importantes para o desenvolvimento de alguns tipos de aplicações em fotônica, como o chaveamento totalmente óptico de alta velocidade [46].

Efeito térmico

O aquecimento de um material também pode provocar uma mudança no seu índice de refração não linear. A origem do efeito de refração não linear devido ao efeito térmico se dá, por exemplo, quando um material é submetido a um *laser* de alta potência e parte da energia da radiação do *laser* é absorvida, provocando uma mudança na temperatura do material. A temperatura da região iluminada do material conseqüentemente aumenta, levando a uma mudança no seu índice de refração [47]. O efeito térmico é fortemente dependente do tempo, já que as mudanças de temperatura no material podem ser longas (da ordem de segundos). A mudança do índice de refração com a temperatura pode ser representada pela seguinte expressão:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t) \quad (2.30)$$

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

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(r, t) = \alpha I(r, t) \quad (2.31)$$

sendo ρ_0 a densidade do meio, C o calor específico, κ a condutividade térmica, α o coeficiente de absorção e $I(r, t)$ é o perfil de intensidade do feixe de *laser*. O termo $\kappa \nabla^2 \Delta T(r, t)$ descreve o processo de difusão de calor e o termo $\alpha I(r, t)$ é o termo de fonte de energia térmica fornecida ao meio pelo feixe de *laser*. A equação (2.31) pode ser resolvida como um

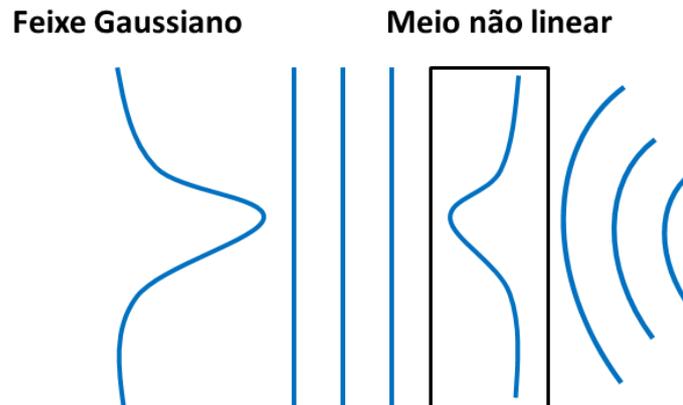
problema de condição de contorno para alguma circunstância física, considerando a distribuição de temperatura. Desse modo, o índice de refração em qualquer ponto do material pode ser encontrado utilizando a equação (2.30) [47]. Uma característica importante da refração não linear de origem térmica é a não localidade espacial na mudança do índice de refração como uma consequência do processo de condução de calor. A mudança do índice de refração não linear em um dado ponto será geralmente dependente da intensidade do *laser* em outros pontos vizinhos [47].

2.3.2 Efeitos de autofocalização e autodesfocalização

A autofocalização da luz é um processo óptico não linear que pode ocorrer como resultado da refração não linear. É um efeito induzido pela mudança no índice de refração de materiais submetidos à intensa radiação eletromagnética. A autofocalização é um efeito de lente induzida, pois provoca o confinamento do feixe e o focaliza em um ponto pequeno, dentro ou fora do material. Este efeito resulta da distorção da frente de onda do feixe óptico imposta por ele mesmo enquanto se propaga em um meio não linear [26].

Para compreendermos melhor esse fenômeno, vamos considerar um feixe gaussiano de perfil transversal propagando em um meio cujo índice de refração n é dado por $n = n_0 + \Delta n$, onde Δn é a mudança não linear no índice de refração do meio, induzida pelo feixe óptico. Se Δn é positivo, a parte central do feixe, que tem maior intensidade, experimentará um índice de refração maior do que as bordas e, portanto, viajará numa velocidade menor. Assim, quando o feixe se propaga no meio, sua frente de onda, inicialmente plana, fica progressivamente mais distorcida, como pode ser visto na Figura 2.1. Desde que a direção de propagação do raio óptico é perpendicular à superfície da frente de onda, o feixe aparentará focalizar sobre si mesmo, isto é, o feixe se autofocaliza.

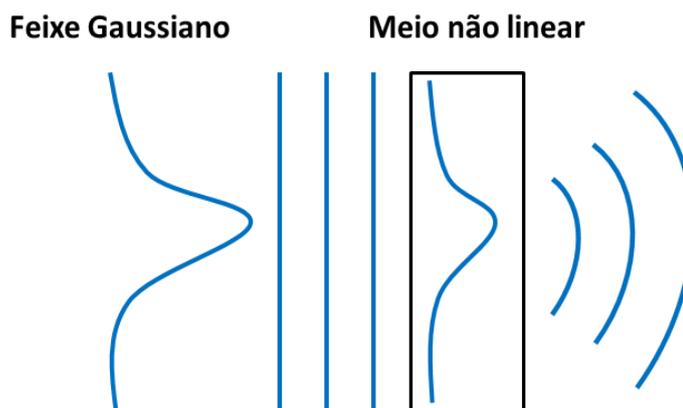
Figura 2.1: Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Quando Δn é positivo, o índice de refração aumenta com a intensidade do feixe óptico e o meio se comporta como uma lente convergente. Por outro lado, se o material possui Δn negativo, o índice de refração diminui com a intensidade do feixe óptico e o meio se comporta como uma lente divergente. Este efeito é chamado de autodesfocalização. A distorção da frente de onda do feixe é oposta àquela causada pela autofocalização e o feixe diverge, como pode ser visto na Figura 2.2.

Figura 2.2: Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Em geral, o efeito de autofocalização é responsável por danos ópticos em materiais [49]. Quando a origem da refração não linear é o efeito Kerr óptico, a lente induzida é referida

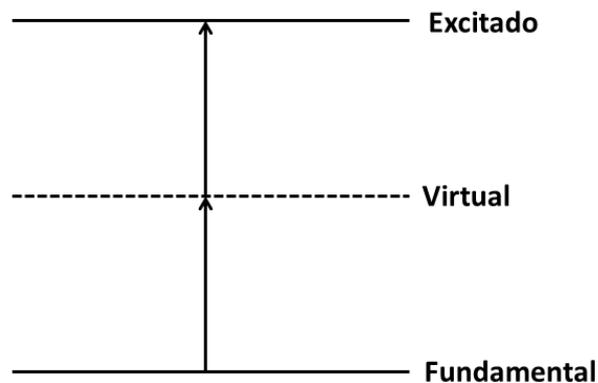
como lente tipo Kerr. Se o efeito é térmico, a lente induzida é referida como lente térmica. Os efeitos de autofocalização e autodesfocalização são empregados, na técnica de varredura Z, para medir a variação do índice de refração do material com a intensidade. Discutiremos detalhes desta técnica em seções posteriores.

2.3.3 Absorção não linear

A absorção não linear é outro processo que está associado com a interação de um feixe de *laser* com um meio não linear. Este efeito refere-se à mudança na transmitância de um material como função da intensidade do feixe incidente. Mecanismos físicos de diferentes naturezas podem contribuir para a absorção não linear, entre eles: absorção de dois fótons, absorção de estado excitado (absorção saturada ou absorção saturada reversa), etc.

A absorção de dois fótons envolve a transição do estado fundamental de um sistema para um estado em um nível energético acima, que se dá por meio da absorção simultânea de dois fótons ocasionada pela radiação de um campo incidente. 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 [26]. Consideraremos aqui apenas o mecanismo de absorção de dois fótons. A absorção de dois fótons é um processo no qual ocorre uma transição do estado fundamental de um sistema para um estado excitado, através da absorção simultânea de dois fótons provocada pela radiação de um campo incidente [54]. Na Figura 2.3 temos uma descrição deste processo em um diagrama de energias.

Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

A absorção de um fóton do campo incidente promove um elétron do seu estado fundamental para um estado virtual intermediário, seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para seu estado excitado. Para que o processo de absorção de dois fótons seja eficiente, é necessário que os fótons sejam fornecidos numa taxa suficientemente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os dois fótons estejam presentes durante o curto tempo de vida do estado virtual. Isto torna o processo de absorção de dois fótons dependente da intensidade do feixe de *laser* incidente [46].

A absorção não linear está relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Utilizando um procedimento semelhante ao descrito para o cálculo da refração não linear, vamos agora igualar as partes imaginárias das equações (2.22) e (2.23) para obtermos o coeficiente de absorção total:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) I \quad (2.32)$$

onde consideramos $n \approx n_0$. O coeficiente de absorção total pode ser expresso na forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$. Assim, o coeficiente de absorção linear é $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)})$, e o coeficiente de absorção não linear é [52]:

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \varepsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) \quad (2.33)$$

Do ponto de vista tecnológico, o fenômeno de absorção não linear pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos ópticos de proteção, os chamados limitadores ópticos, que utilizam estes conceitos ligados à absorção de dois fótons ou absorção saturada reversa no seu princípio de funcionamento [46].

2.4 Técnica de varredura Z

Há uma variedade de técnicas através das quais pode-se medir as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de diversos materiais. Podemos destacar algumas delas: interferometria não linear, mistura de quatro ondas degeneradas, mistura de três ondas quase degeneradas e medidas de distorção do feixe [4]. Os três primeiros métodos apresentam alta sensibilidade, mas necessitam de aparatos experimentais complexos, que requerem

alinhamento cuidadoso, principalmente por empregarem vários feixes na medida. As medidas de distorção do feixe, por outro lado, empregam aparatos experimentais mais simples, porém essa é uma técnica relativamente insensível e requer uma análise detalhada da propagação da onda.

Em 1989, Sheik-Bahae e colaboradores [4, 5] desenvolveram uma técnica baseada em princípios de distorção espacial do feixe, que proporcionava tanto simplicidade experimental bem como alta sensibilidade de medida. Através desta técnica, denominada de varredura Z ou *Z-scan*, é possível determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 . Por apresentar inúmeras vantagens em relação aos métodos já citados, a técnica de varredura Z teve uma rápida aceitação por parte dos pesquisadores no estudo de fenômenos ópticos não lineares, devido também à simplicidade na análise dos dados.

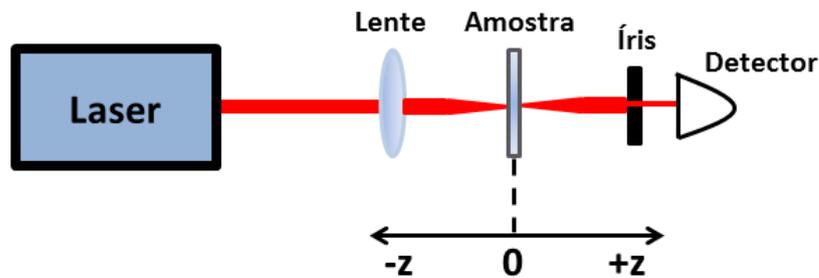
A técnica de varredura Z é baseada no efeito não linear de autofocalização, ou autodesfocalização, induzido por um feixe de *laser* propagando-se em um meio não linear. Uma de suas características principais é estimar o índice de refração não linear n_2 de uma amostra através de uma relação simples entre a variação da transmitância observada no campo distante e a distorção de fase induzida adquirida ao passar pela amostra, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. A técnica de varredura Z pode ter uma configuração fenda fechada, quando se quer medir o índice de refração não linear n_2 , e uma configuração fenda aberta, quando se quer medir o coeficiente de absorção não linear α_2 . Na próxima seção, descreveremos os princípios e o funcionamento da técnica de varredura Z, mostrando os processos de refração e absorção não lineares.

2.4.1 Técnica de varredura Z: não linearidades de origem eletrônica

A técnica de varredura Z é um método usado para medir as propriedades ópticas de refração e absorção não lineares de terceira ordem de diversos materiais. A ideia básica desta técnica consiste na propagação de um feixe gaussiano focalizado em uma região do espaço através do qual uma amostra translada ao longo da direção de propagação do feixe (eixo z). Na configuração fenda fechada, utilizada para medir o índice de refração não linear, medimos a luz transmitida por uma amostra através de uma abertura circular parcialmente fechada colocada no campo distante, como mostra a Figura 2.4. A movimentação da amostra ao longo do eixo z nos permite observar as modificações da transmitância em função da posição da

amostra. Desse modo, a transmitância é determinada como uma função da posição da amostra (z) medida com relação ao plano focal da lente ($z = 0$).

Figura 2.4: Representação esquemática do arranjo experimental da técnica de varredura Z na configuração fenda fechada. O detector de fenda fechada é sensível às variações da frente de onda do feixe, e dá informação da refração não linear.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

A quantidade obtida de um experimento de varredura Z é a transmitância normalizada, que é dada pela razão entre as potências transmitidas quando o meio manifesta ou não efeitos não lineares. Ela é representada pela seguinte expressão:

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(z_\infty)} \quad (2.34)$$

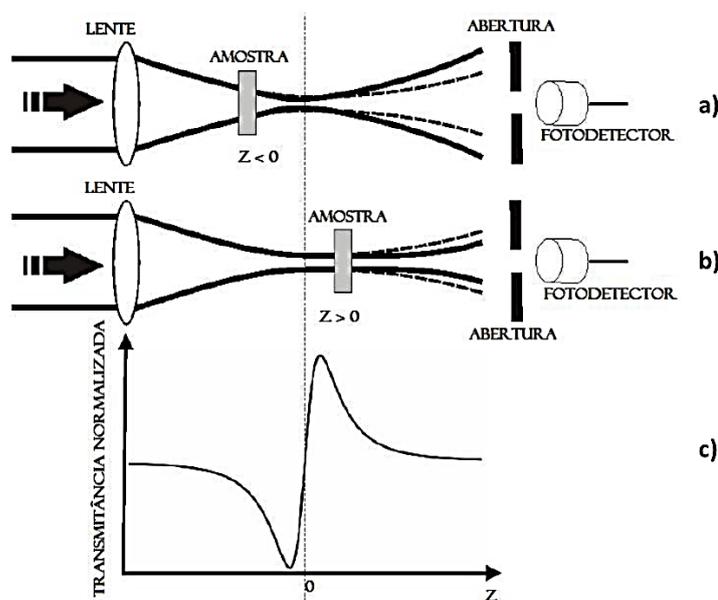
onde $P(z)$ é a potência transmitida pela amostra numa dada posição z , e $P(z_\infty)$ é a potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes.

Vamos ilustrar qualitativamente como os dados obtidos de uma medida de varredura Z estão relacionados à refração não linear da amostra. Para isto, vamos considerar um material que apresenta índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$). Inicialmente, a amostra está distante do foco ($z \ll 0$). Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e o efeito de refração não linear é desprezível. A transmitância permanece relativamente constante, sendo normalizada à unidade, $T(z) = 1$. Quando a amostra se aproxima do plano focal, o aumento da intensidade do feixe provoca um aumento no efeito de autofocalização, e desse modo o efeito de lente induzida na amostra torna-se importante. A dependência do índice de refração com a intensidade do campo, $n = n_0 + n_2 I$, faz com que um feixe gaussiano intenso induza uma variação no índice de refração do material, ao longo do perfil transversal do feixe. Esta mudança faz com que o meio funcione como uma lente convergente, que colocada antes do

plano focal ($z < 0$) fará o feixe incidente focalizar antes do plano $z = 0$, causando uma grande divergência do feixe no campo distante. Assim, o efeito combinado da lente de focalização e da lente induzida na amostra acarreta em uma diminuição da intensidade da luz detectada após a abertura, como mostra a Figura 2.5(a).

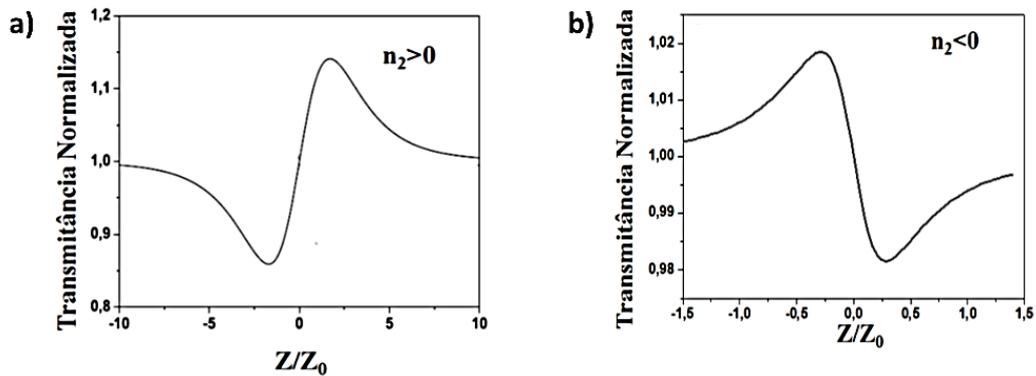
Quando a amostra está posicionada no plano focal da lente ($z = 0$), a mesma se comporta como uma lente fina, resultando numa mudança mínima no padrão do perfil transversal do feixe observado no campo distante. Nesse caso, a transmitância assume o mesmo valor que teria quando a amostra está posicionada muito distante do foco. Movendo a amostra para depois do foco ($z > 0$), o efeito de autofocalização colima o feixe resultando no aumento da intensidade da luz detectada através a abertura, como mostra a Figura 2.5(b). Finalmente, a amostra é levada para uma posição muito distante do foco ($z \gg 0$). A intensidade do feixe é novamente reduzida, tornando os efeitos não lineares desprezíveis. Logo, a transmitância retorna ao mesmo valor constante do início da varredura ($z \ll 0$) [46]. É de se esperar desta varredura que a transmitância normalizada como função de z apresente um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$, como mostra a Figura 2.5(c). Esta é conhecida como a assinatura *Z-scan* de uma não linearidade refrativa positiva.

Figura 2.5: Efeito de lente na técnica de *Z-scan* para o caso de $n_2 > 0$. a) A amostra está antes do foco e o feixe aparece expandido na posição da abertura. b) A amostra está após o foco e o feixe aparece mais colimado na posição da abertura. Em ambas as representações, as linhas tracejadas indicam o caminho do feixe sem a amostra. c) Curva típica de transmitância normalizada obtida de uma medida de varredura Z para uma amostra que apresenta uma refração não linear positiva.



Repetindo a análise anterior para um meio que apresenta índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$), podemos observar que o meio irá se comportar como uma lente divergente e as posições de máximo e mínimo de transmitância estarão invertidas em relação ao caso anterior. Esta é uma das características principais da técnica *Z-scan*: a possibilidade de identificar o sinal da não linearidade através da observação da curva característica obtida de uma medida. A Figura 2.6(a) mostra uma curva típica de varredura *Z* para uma amostra que apresenta refração não linear positiva ($n_2 > 0$). Como podemos observar na figura, um mínimo de transmitância pré-focal (vale) seguido de um máximo de transmitância pós-focal (pico) é indicativo de uma refração não linear positiva. Para uma amostra que apresenta refração não linear negativa ($n_2 < 0$), o comportamento é análogo ao anterior, fornecendo configuração pico-vale invertida, como mostra a Figura 2.6(b). Desse modo, o sinal do índice de refração não linear de um material pode ser inferido do perfil da curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura *Z* na configuração fenda fechada.

Figura 2.6: Curvas características da técnica de varredura *Z* para um material que apresenta a) $n_2 > 0$ e b) $n_2 < 0$.



Fonte: Retirado da Ref. [34].

O desenvolvimento matemático da técnica de varredura *Z* foi desenvolvido por Sheik-Bahae e colaboradores [5]. Eles obtiveram uma expressão analítica da dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra para não linearidades de terceira ordem, embora a técnica possa ser usada para determinar não linearidades de várias ordens. Considerando um feixe de luz com perfil espacial gaussiano, operando no modo fundamental TEM_{00} e propagando-se na direção $+z$, podemos escrever o campo elétrico E como:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)} \quad (2.35)$$

onde $w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ é o raio do feixe, w_0 é o raio na cintura do feixe, $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right)$ é o raio de curvatura da frente de onda em z , $z_0 = \frac{kw_0^2}{2}$ é o comprimento de difração do feixe (parâmetro de Rayleigh), $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o módulo do vetor de onda, e λ é o comprimento de onda do *laser*. Todas as equações são válidas para um feixe viajando no espaço livre. $E_0(t)$ representa a radiação do campo elétrico no foco e contém o envelope temporal do pulso do *laser*. No termo $e^{-i\phi(z,t)}$ estão contidas todas as variações de fase radialmente uniformes. Para este caso, o interesse é calcular a variação de fase radial $\Delta\phi(r)$. É empregada, então, a aproximação do envelope variando lentamente (do inglês SVEA – *slowly varying envelope approximation*), e todas as outras mudanças de fase que são uniformes em r são desprezadas. Quando a amostra possui um comprimento L suficientemente pequeno para que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não linear sejam desprezadas, a amostra é considerada um meio fino. A condição de amostra fina é estabelecida considerando que: $L \ll z_0$, para difração linear, e $L \ll \frac{z_0}{\Delta\phi(0)}$, para refração não linear. Na maioria dos experimentos de varredura Z , este segundo critério é automaticamente satisfeito desde que a variação de fase $\Delta\phi$ seja pequena. Tal suposição simplifica consideravelmente o problema. Sendo assim, a amplitude \sqrt{I} e a fase ϕ do campo elétrico, como função de z' , são agora regidas pela SVEA por um par de equações simples:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \quad (2.36)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (2.37)$$

onde z' é a profundidade de propagação na amostra, $\alpha(I)$ contém os termos de absorção linear e não linear, e $\Delta n(I)$ é a variação do índice de refração. Resolvendo esse par de equações diferenciais, para o caso de não linearidades cúbicas onde os termos de absorção não linear são desprezáveis, obtém-se a mudança de fase na superfície de saída da amostra, que é dada pela expressão:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \Delta\phi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (2.38)$$

Da expressão (2.38), nota-se que segue a variação radial da intensidade incidente em uma dada posição da amostra z , onde a variação de fase radial é dada pela relação:

$$\Delta\phi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (2.39)$$

A mudança de fase no foco $\Delta\Phi_0(t)$ é definida como:

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff} \quad (2.40)$$

onde $\Delta n_0 = n_2 I_0$ é a mudança do índice de refração, $L_{eff} = \frac{1-e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$ é o comprimento efetivo da amostra, sendo L o comprimento da amostra e α_0 o coeficiente de absorção linear.

O campo elétrico complexo na saída da amostra E_S agora contém a distorção de fase não linear, e é dado pela expressão:

$$E_S(z, r, t) = E(z, r, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)} \quad (2.41)$$

Em virtude do princípio de Huygen, pode-se obter o padrão de campo distante do feixe no plano de abertura através da transformada de Hankel de ordem zero sobre E_S [56]. Seguindo um tratamento mais conveniente aplicado para um feixe de entrada gaussiano, Sheik-Bahae e colaboradores [5] utilizaram o método de decomposição Gaussiana desenvolvido por Weaire *et al.* [57], onde o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra é decomposto em um somatório de feixes gaussianos, por meio de uma expansão em série de Taylor do termo de fase não linear $e^{i\Delta\phi(z, r, t)}$ (distorção de fase pequena) na equação (2.41). Esta série é representada pela seguinte relação:

$$e^{i\Delta\phi(z, r, t)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} e^{-\frac{2mr^2}{w^2(z)}} \quad (2.42)$$

Cada um dos feixes gaussianos pode agora ser propagado para o plano de abertura, onde serão somados para reconstruir o feixe. Incluindo a curvatura inicial do feixe para o feixe focalizado, obtém-se o padrão do campo elétrico resultante na abertura como:

$$E_a(r, t) = E(z, r=0, t)e^{-\frac{\alpha L}{2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_m} \exp\left[-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m\right] \quad (2.43)$$

Os parâmetros apresentados na equação (2.43) são dados por:

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1} \quad (2.44)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2} \quad (2.45)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left[g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right] \quad (2.46)$$

$$R_m = d \left[1 - \frac{g}{g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}} \right]^{-1} \quad (2.47)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left[\frac{d}{g} \right] \quad (2.48)$$

onde d é definido como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano de abertura e $g = 1 + \frac{d}{R(z)}$.

O método de decomposição Gaussiana proposto acima é o mais adequado quando pequenas distorções de fase ($\Delta\Phi_0 \ll 1$) são detectadas pela técnica *Z-scan*, uma vez que apenas alguns termos da soma na equação (2.43) são necessários, além de poder ser estendido para não linearidades de ordens superiores. Seguindo esses procedimentos, Sheik-Bahae e colaboradores [5] determinaram a seguinte expressão para a transmitância normalizada:

$$T(x) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.49)$$

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

Para obtermos o valor do índice de refração não linear n_2 de um meio material usando a técnica de varredura *Z*, fazemos um ajuste teórico da curva obtida experimentalmente usando a equação (2.49), tomando $\Delta\Phi_0$ como parâmetro de ajuste e substituindo esse valor na equação (2.40). Por outro lado, Sheik-Bahae e colaboradores [5] também desenvolveram uma relação empírica entre a diferença dos valores no pico e no vale da curva de transmitância normalizada ΔT_{pv} e a variação de fase não linear $\Delta\Phi_0$, dada por:

$$\Delta T_{pv} = 0,406(1 - S)^{0,25} |\Delta\Phi_0| \quad (2.50)$$

A variação de transmitância normalizada entre o pico e o vale está relacionada com o índice de refração não linear. Esta equação é obtida substituindo $|\Delta\Phi_0|$ da equação (2.40) na equação (2.50) para obtermos o valor de n_2 , e é dada por:

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{pv}}{0,406(1-S)^{0,25}kL_{eff}I_0} \quad (2.51)$$

onde k é o vetor de onda, L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, I_0 é a intensidade do feixe em $z = 0$. O fator $\sqrt{2}$ é obtido da média temporal da variação do índice de refração não linear, admitindo-se um *laser* pulsado, com pulsos de perfil temporal gaussiano [46]. S é a transmitância linear da abertura e é representada pela expressão:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right) \quad (2.52)$$

com r_a denotando o raio de abertura e w_a a cintura do feixe no plano de abertura quando nenhum efeito não linear está presente. Fazendo uso da equação (2.51), podemos determinar a magnitude do índice de refração não linear n_2 sem a necessidade de um ajuste teórico.

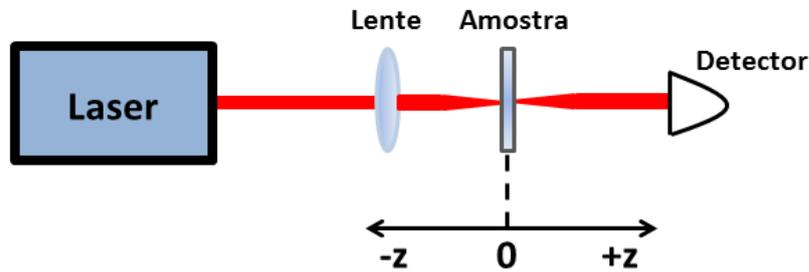
O tamanho da abertura S é um parâmetro importante, uma vez que o aumento dessa abertura reduz as variações em $T(z)$. Para uma abertura muito grande ou ainda sem abertura ($S = 1$), o efeito de refração não linear desaparece e $T(z) = 1$ para todo z e $\Delta\Phi_0$, se nenhuma absorção não linear existe. Para valores pequenos de $|\Delta\Phi_0|$, o pico e o vale ocorrem à mesma distância com relação ao foco, e para uma não linearidade cúbica, esta distância vale $\cong 0,86z_0$, de forma que a diferença entre as posições de pico e vale é dada pela relação [5]:

$$\Delta Z_{pv} \cong 1,7z_0 \quad (2.53)$$

A distância entre o pico e o vale ΔZ_{pv} é um parâmetro útil da curva de transmitância normalizada de uma medida de varredura Z , e permite a medida direta do comprimento de Rayleigh, z_0 , de um feixe incidente para uma dada não linearidade.

Conforme mencionado anteriormente, também é possível realizar medidas de absorção não linear através da técnica de varredura Z na configuração fenda aberta [5]. Neste caso, a abertura no campo distante é completamente removida e o detector coleta toda a luz transmitida pela amostra, conforme podemos ver na Figura 2.7.

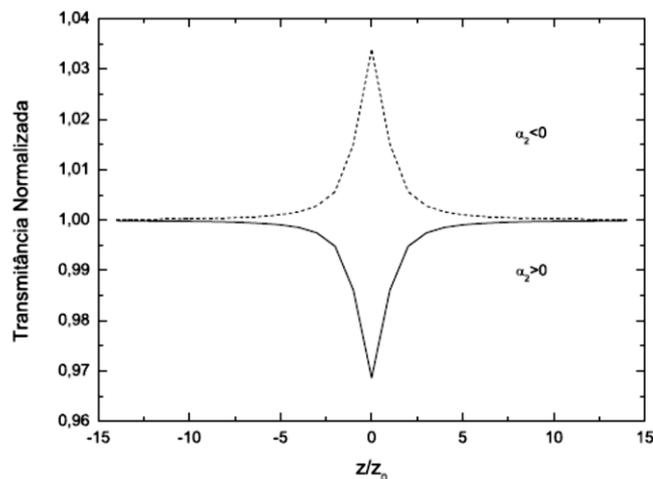
Figura 2.7: Representação esquemática do arranjo experimental da técnica de varredura Z na configuração fenda aberta.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Em uma medida de varredura Z na configuração fenda aberta, obtém-se o coeficiente de absorção não linear da amostra, já que nesta configuração a refração não linear é totalmente insensível ao experimento. As curvas de transmitância resultantes são simétricas com relação ao plano focal ($z = 0$), e estão associadas a processos de absorção não lineares que o meio pode apresentar, tais como, absorção de dois fótons, absorção saturada, etc. Essas curvas de transmitância são mostradas na Figura 2.8.

Figura 2.8: Curvas de transmitância características de uma medida de varredura Z na configuração fenda aberta. A curva possui transmitância máxima para o caso de absorção não linear negativa (absorção saturada) e transmitância mínima para o caso de absorção não linear positiva (absorção de vários fótons).



Fonte: Retirado da Ref. [26].

Em um experimento de varredura Z na configuração fenda aberta, a curva de transmitância característica pode ter os seguintes comportamentos: pode possuir uma

transmitância máxima, caso em que ocorre absorção saturada, e a absorção não linear é negativa ($\alpha_2 < 0$); ou pode possuir transmitância mínima, caso em que ocorre absorção de vários fótons, e a absorção não linear é positiva ($\alpha_2 > 0$). O coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser determinado da curva de transmitância normalizada através de um ajuste teórico usando a seguinte equação [5]:

$$T(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}(x^2+1)^m} \quad (2.54)$$

onde q_0 é um parâmetro de ajuste que contém a informação do coeficiente de absorção não linear, e é dado por:

$$q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff} \quad (2.55)$$

Em meios que apresentam ambas não linearidades de terceira ordem simultaneamente (refração e absorção não lineares), também é possível usar a técnica de varredura Z para determinar o valor de n_2 . O método consiste em realizar medidas de varredura Z com e sem abertura. Obtendo as duas curvas de transmitância normalizada, basta dividir a curva de transmitância obtida com a configuração fenda fechada pela curva de transmitância obtida com a configuração fenda aberta. A curva de transmitância normalizada resultante tem apenas informações da refração não linear, e concorda com o ajuste teórico feito com a equação (2.49).

A descrição que fizemos da técnica de varredura Z foi para medidas de não linearidades de terceira ordem de origem eletrônica. No entanto, esta técnica também é sensível a não linearidades de ordem superior e a outros mecanismos físicos que levam a refração não linear, entre eles, reorientação molecular, efeito térmico, redistribuição de população, etc. Na próxima seção, descreveremos o processo de medidas de não linearidades de origem térmica.

2.4.2 Técnica de varredura Z: não linearidades de origem térmica

A formação de uma lente térmica pode ser entendida através do estudo da interação da energia do *laser* com o material. Esta interação resulta no aquecimento da amostra, o que provoca modificações no seu índice de refração. Este aumento da temperatura da amostra segue o perfil do feixe de *laser*. O tempo necessário para a formação da lente térmica é

denominado como tempo de subida da lente térmica, e é determinado pelo tempo de trânsito de uma onda acústica através da cintura do feixe $t_a = \frac{w_0}{v_s}$, onde v_s é a velocidade do som na amostra [58]. Este tempo é da ordem de alguns nanossegundos para experimentos de varredura Z típicos [58]. Quando a duração do pulso de *laser* é menor do que o tempo de subida da lente térmica t_a , a lente térmica não afetará a propagação desse pulso. No entanto, para pulsos de *laser* com duração igual ou maior ao tempo de subida da lente térmica, esta afetará a propagação do feixe incidente.

Os efeitos térmicos aumentam à medida que o intervalo de tempo entre pulsos de *laser* consecutivos é menor do que a constante de tempo térmica característica, $t_c = \frac{w_0^2}{4D}$, onde w_0 é a cintura do feixe na posição da amostra e D é a difusividade térmica no material. Nesse caso, a lente térmica induzida será do tipo Kerr (lente local), ou seja, segue o perfil do feixe incidente. Para o caso em que o pulso de laser é da ordem ou maior do que t_c , a difusão de calor produzirá uma lente térmica não Kerr (lente não local), ou seja, que não seguirá o perfil do feixe [46]. Para *lasers* pulsados operando a alta taxa de repetição, uma lente térmica será formada devido ao calor acumulado no material se o intervalo de tempo entre os pulsos do feixe incidente for menor ou igual a constante de tempo térmica característica t_c . Esta lente atingirá seu estado estacionário quando as taxas de geração e difusão de calor forem iguais [46]. Neste caso, as medidas de varredura Z apresentam efeitos de não linearidades termo-ópticas.

Falconieri e Salvetti [59] apresentaram uma técnica que considera a geração de uma lente térmica num meio fino devido ao efeito acumulativo induzido por um feixe de *laser* pulsado (feixe gaussiano), com alta taxa de repetição considerando um processo de absorção de ordem arbitrária q . A propagação do feixe de *laser* é afetada pela lente térmica formada, resultando na sua convergência ou divergência no campo distante, dependendo das propriedades do material. O desenvolvimento teórico desta técnica é apresentado por Falconieri [58]. Ele obteve a seguinte expressão para a variação de intensidade (transmitância normalizada) no centro do feixe no campo distante:

$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1 + x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2qx}{[(2q + 1)^2 + x^2](1 + x^2)^{\frac{1}{2q}} + 2q + 1 + x^2} \right) \quad (2.56)$$

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

A equação (2.56) foi derivada levando em consideração a formação da lente térmica através de algum processo de absorção de q fótons. Considerando a formação da lente térmica a partir de um processo de absorção linear ($q = 1$), a equação (2.56) se reduz a:

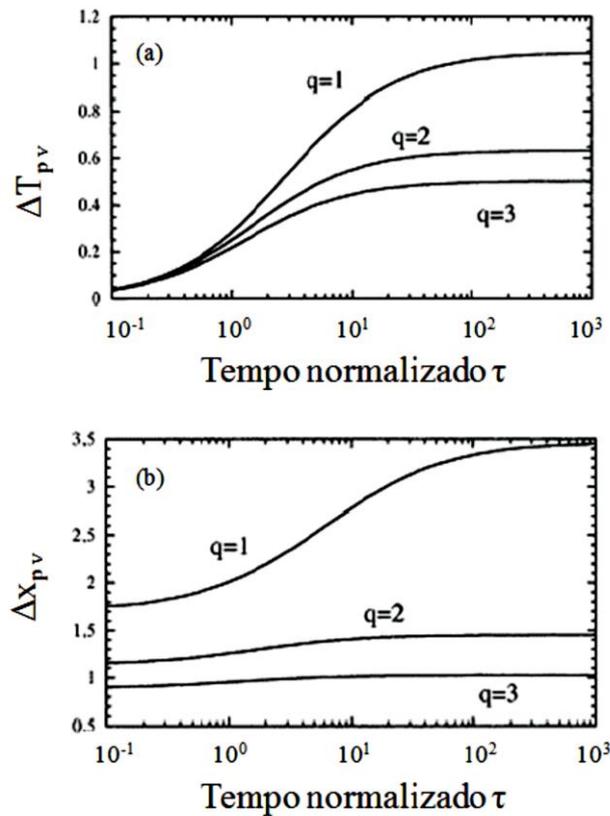
$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left(\frac{2x}{(9 + x^2)(1 + x^2)^{\frac{1}{2\tau}} + (3 + x^2)} \right) \quad (2.57)$$

onde o parâmetro θ é definido como a intensidade da lente térmica e representa, aproximadamente, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre o centro e a borda do feixe. Este parâmetro é representado por:

$$\theta = - \frac{P \alpha_0 L_{eff}}{\lambda \kappa} \frac{dn}{dT} \quad (2.58)$$

onde P é a potência média do laser, α_0 é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de excitação λ , L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra, κ é a condutividade térmica e é dada por $\kappa = \rho CD$, sendo ρ a densidade, C o calor específico da amostra e D a difusividade térmica. $\frac{dn}{dT}$ é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura. As equações (2.56) e (2.57) mostram que as curvas de uma varredura Z geradas por efeitos termo-ópticos são dependentes do tempo. Falconieri [58] propôs um estudo da dinâmica temporal dessas curvas para ilustrar a dependência temporal. Em seu estudo, Falconieri observou que a forma geral das curvas apresenta uma similaridade com a curva de uma varredura Z para o caso de não linearidade instantânea, mas há também uma clara dependência com a ordem q do processo de absorção. Ele discutiu as características das curvas de varredura Z em função dos parâmetros ΔT_{pv} e Δx_{pv} , conforme mostra a Figura 2.9.

Figura 2.9: a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e b) Distância pico-vale normalizada Δx_{pv} , como função do tempo normalizado $\tau = \frac{t}{t_c}$, para $q = 1, 2$ e 3 .



Fonte: Retirado da Ref. [58].

Conforme mostra a Figura 2.9(a), Falconieri observou que a diferença da transmitância normalizada entre o pico e o vale aumenta com o tempo de observação, e que para um tempo 10 vezes maior que a constante de tempo térmica característica t_c , a maior parte da não linearidade térmica já está desenvolvida, mas o tempo necessário para atingir certo percentual do valor de ΔT_{pv} no estado estacionário ($t \gg t_c$) depende da ordem do processo de absorção q . Ele observou também que a distância normalizada Δx_{pv} , como mostra a Figura 2.9(b), é uma função monotônica do tempo, que diminui quando a ordem do processo de absorção q aumenta.

Dois valores limites destes parâmetros podem contribuir para a interpretação dos resultados do experimento, quando consideramos tempos de observação muito curtos e muito longos. Para tempos muito curtos, ΔT_{pv} vai à zero, indicando que nenhuma contribuição térmica para a refração não linear foi ainda gerada, porém Δx_{pv} tende para um valor que depende do processo de absorção. Para $q = 1$, caso de absorção linear, por exemplo, $\Delta x_{pv} =$

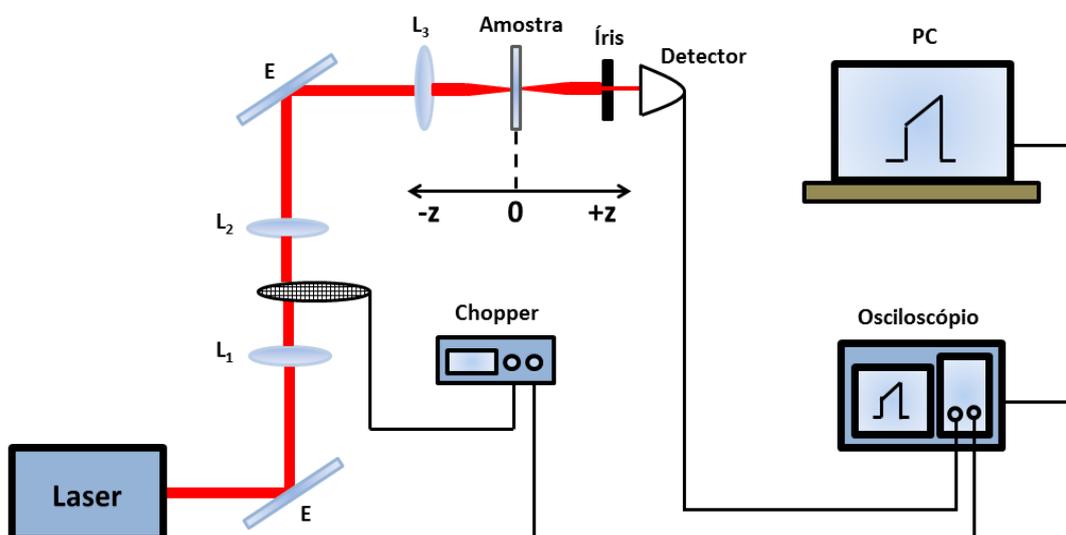
1,7, o que indica uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear [5]. Para tempos longos, tanto ΔT_{pv} quanto Δx_{pv} tendem para os seus valores máximos, o que corresponde ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, sendo $\Delta x_{pv} = 3,4$ para o caso em que $q = 1$ [58].

Podemos perceber, então, a importância de uma técnica que possa separar os efeitos não lineares de origem eletrônica e térmica. Utilizaremos a técnica de varredura Z com laser de alta taxa de repetição com o intuito de separar esses dois tipos de efeitos refrativos não lineares. Esta técnica será descrita na próxima seção.

2.4.3 Técnica de varredura Z: lasers de alta taxa de repetição

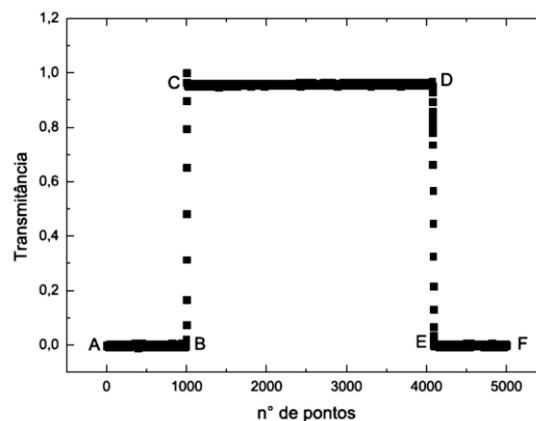
Usaremos a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição com o objetivo de separar as não linearidades ópticas de origem térmica e as de origem eletrônica. Esta técnica consiste em usar um aparato experimental típico de uma varredura Z utilizando um *laser* de alta taxa de repetição modulado por um *chopper*. Diferentemente da técnica de varredura Z convencional, onde a curva de transmitância normalizada é obtida em função da posição da amostra, nessa nova configuração pode-se determinar a evolução temporal da transmitância para cada posição z da amostra em relação às posições pré-focal e pós-focal. O aparato experimental desta técnica é mostrado na Figura 2.10.

Figura 2.10: Representação esquemática do aparato experimental de varredura Z utilizando *laser* de alta taxa de repetição.



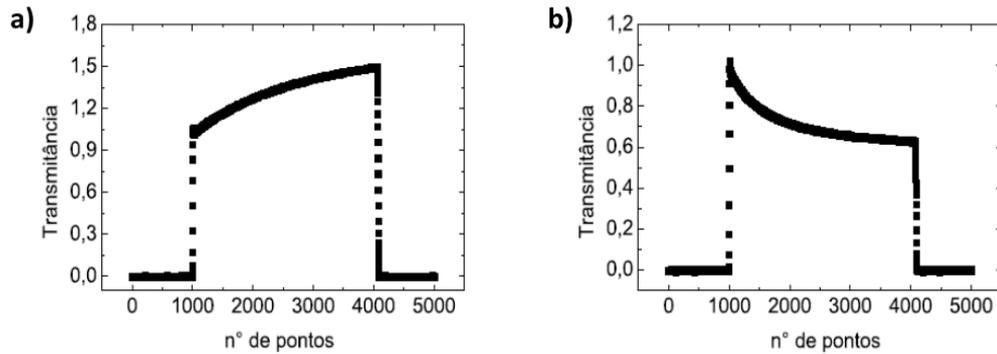
A Figura 2.10 representa o aparato experimental de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição utilizado em nosso trabalho. Nesse arranjo experimental, o feixe de luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 , na configuração de um telescópio. Essas lentes estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais, e entre elas é colocado um *chopper*, que é responsável pelo controle dos efeitos térmicos modulando a intensidade. Sem o *chopper*, esta técnica não teria sucesso, pois a alta taxa de repetição cria um gradiente de temperatura, o que, conseqüentemente, gera uma lente térmica dominada por efeitos de condução térmica. A lente L_3 focaliza o feixe na amostra, e a partir daqui, o aparato experimental é idêntico ao descrito anteriormente para a técnica de varredura Z convencional. A Figura 2.11 mostra um gráfico de uma curva obtida pelo osciloscópio da medida de varredura Z em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra onde os efeitos não lineares não estão presentes. A curva apresentada mostra o efeito de modulação do feixe de *laser* pelo *chopper*. No tempo entre os pontos A – B e E – F, a amostra não está exposta ao feixe de *laser*. No tempo entre os pontos B – C, o feixe começa a incidir na amostra, mas tem ainda o seu perfil transversal cortado pelo *chopper* (tempo de subida do envelope – *rise time*). No tempo entre os pontos C – D, o feixe de *laser* incide por completo na amostra. A Figura 2.12 apresenta o sinal adquirido pelo osciloscópio a) antes e b) depois do foco. Claramente observa-se uma forte distorção devido aos efeitos de refração não linear [26].

Figura 2.11: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.



Fonte: Retirado da Ref. [26].

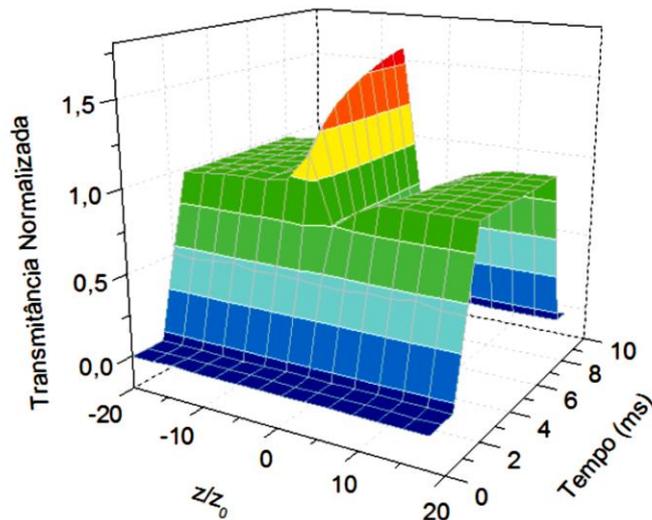
Figura 2.12: Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto a) antes e b) depois do foco.



Fonte: Retirado da Ref. [26].

Detectando o sinal para cada posição da amostra, obtém-se a variação da curva Z em função do tempo, que será uma curva tridimensional, como a mostrada na Figura 2.13. O eixo x representa a evolução temporal, o eixo y representa a posição normalizada da amostra em torno do ponto focal da lente, e o eixo z representa a transmitância normalizada.

Figura 2.13: Curva de varredura Z mostrando a evolução temporal.



Fonte: Retirado da Ref. [26].

Conhecendo a evolução temporal do sinal, podemos extrapolar esta curva para $t = 0$ e, desta forma, separar as contribuições térmicas das contribuições de origem eletrônica. Esta abordagem proporciona uma melhoria considerável, pois as medidas temporais adquiridas em algumas dezenas de μs são tomadas como representantes de não linearidades eletrônicas [60].

3. Caracterização da não linearidade óptica de nanotubos de carbono de única parede

Neste capítulo apresentaremos os resultados experimentais das medidas de caracterização de propriedades ópticas não lineares de amostras contendo nanotubos de carbono. Essas medidas foram realizadas utilizando a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição. Também serão apresentadas as medidas de espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis-NIR) e espectroscopia de fluorescência dessas amostras.

3.1 Introdução

A nanotecnologia vem despertando muito interesse nas comunidades científicas. Ao longo das últimas décadas, muito trabalho foi feito no sentido de atingir o controle em nível atômico e molecular. Com o surgimento dos materiais nanométricos, novas técnicas de caracterização foram investigadas e implementadas [61].

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono têm despertado grande interesse devido às suas características singulares. Essas novas estruturas de carbono são bastante versáteis e podem ser usados em diferentes áreas do conhecimento, cruzando as fronteiras da física, da química, das ciências dos materiais e da biologia [62]. Os nanotubos de carbono apresentam propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas muito particulares [63]. A caracterização é uma etapa importante para o desenvolvimento da área de nanotubos, uma vez que tais nanoestruturas apresentam características estruturais que podem influenciar nessas propriedades. Tais propriedades fazem dos nanotubos de carbono nanoestruturas com grande potencial para muitas aplicações tecnológicas, como por exemplo, no desenvolvimento de nanoeletrônicos [64], biossensores [65] e dispositivos ópticos não lineares [66]. Apesar desse grande potencial, ainda há poucos trabalhos experimentais que exploram de forma completa a resposta óptica não linear de compósitos de nanotubos de carbono de única parede. Através

deste trabalho foi possível explorar o efeito do caráter eletrônico da resposta óptica não linear desses nanotubos.

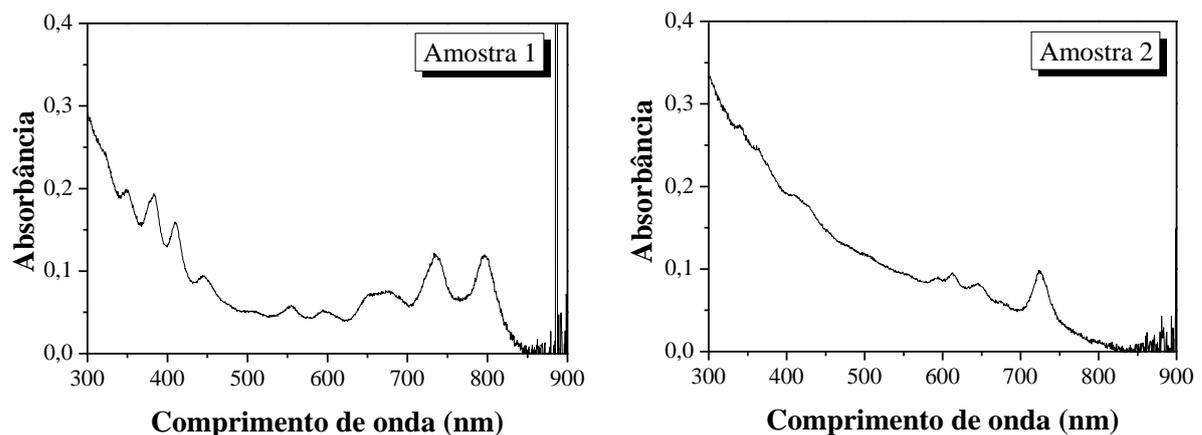
3.2 Amostras

Neste trabalho, utilizamos amostras contendo nanotubos de carbono de única parede produzidas através do método HiPco, nos laboratórios do National Institute of Standards and Technology, e cedidas pelo Professor Jeffrey Fagan. As amostras de nanotubos estavam dispersas em uma solução de desoxicolato de sódio (material de referência). Em nosso laboratório, utilizamos uma lavadora ultrassônica (*Unique USC-1400A*) onde foi feito o processo de sonicação para garantir que os nanotubos estejam dispersos na solução aquosa. Esse processo foi realizado antes de cada medida, durante 1 h para cada uma das amostras.

3.3 Medidas de espectroscopia de absorção óptica (UV-Vis-NIR)

O estudo das propriedades ópticas lineares das amostras contendo nanotubos de carbono foi realizado através de medidas espectroscópicas de absorção óptica utilizando um espectrofotômetro UV-Vis-NIR (*Shimadzu UV-3600*). As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, e as medidas foram realizadas na região entre 300 e 900 nm. Os resultados das medidas são mostrados na Figura 3.1.

Figura 3.1: Espectros de absorção linear na região entre 300 e 900 nm das amostras contendo nanotubos de carbono de única parede.



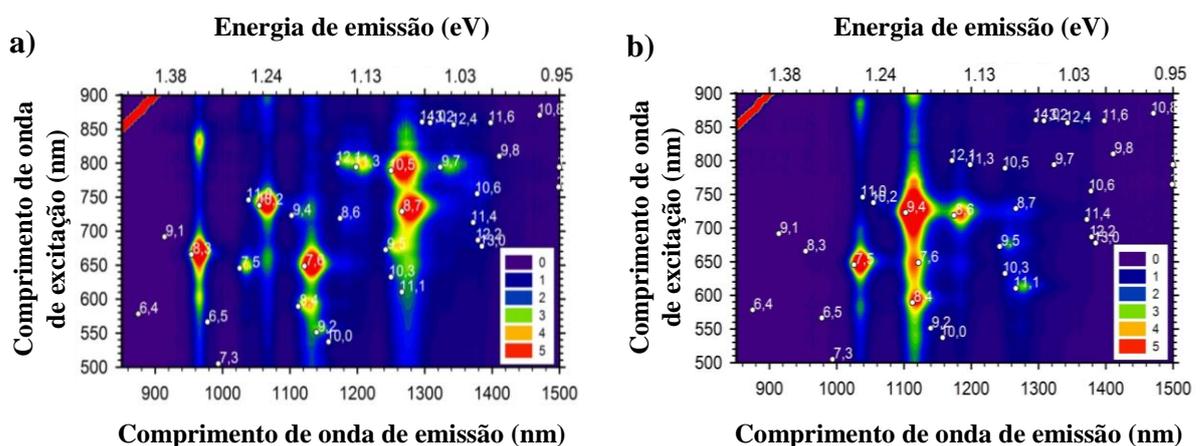
Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Nesta figura, identificamos as bandas de absorção nos espectros de absorbância de cada uma das amostras, onde podemos observar no espectro da Amostra 1 duas fortes bandas de absorção na região entre 700 e 820 nm, enquanto que o espectro da Amostra 2 apresenta apenas uma forte banda de absorção na região entre 700 e 750 nm. As bandas de absorção observadas correspondem às transições eletrônicas entre as singularidades de Van Hove nos nanotubos de carbono semicondutores.

3.4 Medidas de espectroscopia de fluorescência

As medidas de espectroscopia de fluorescência das amostras estudadas foram realizadas e cedidas pelo Professor Jeffrey Fagan, do National Institute of Standards and Technology. Os mapas de fluorescência das amostras podem ser visualizados na Figura 3.2.

Figura 3.2: Mapas de fluorescência das amostras contendo nanotubos de carbono de única parede. a) Amostra 1 e b) Amostra 2.



Fonte: National Institute of Standards and Technology (2015).

Nestes mapas foram registradas as emissões de fluorescência no intervalo de 850 a 1500 nm, com comprimento de onda de excitação na faixa de 500 a 900 nm. Os mapas obtidos apresentam um conjunto de sinais ou emissões que podem ser atribuídos às diversas espécies de nanotubos de carbono de única parede. Desse modo, os índices quirais indicados

permitem identificar os nanotubos dispersos nas amostras, e para as duas amostras estudadas, estas quiralidades correspondem à nanotubos de carbono de única parede semicondutores.

3.5 Medidas de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem

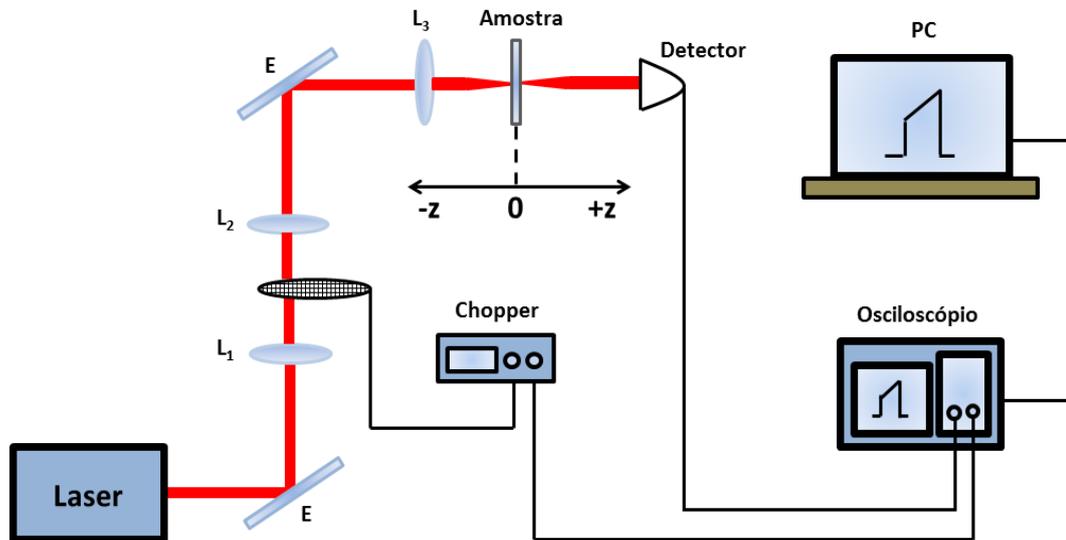
A caracterização das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem dos nanotubos de carbono de única parede foi realizada através da técnica de varredura Z, descrita no capítulo 2. Foram realizadas medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 e do índice de refração não linear n_2 .

3.5.1 Coeficiente de absorção não linear α_2

3.5.1.1 Aparato experimental

As medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 foram realizadas utilizando a técnica de varredura Z na configuração fenda aberta. No arranjo experimental, utilizamos um *laser* de Titânio Safira linearmente polarizado (*Chameleon Ultra Laser*), operando no regime pulsado (“*mode-locked*”), com taxa de repetição de 80 MHz e pulsos de 140 fs de duração. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, e movidas em torno do ponto focal da lente ($z = 0$) através de um motor de passo controlado por um computador. O feixe foi focalizado na amostra usando uma lente convergente de 6,5 cm de comprimento focal. A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector (*Photodetector Model 2307 New Focus*), colocado na região de campo distante, em função da posição da amostra. Utilizamos um osciloscópio digital (*Tektronix TDS5104B Digital Phosphor Oscilloscope*) para analisar a resposta temporal do sinal detectado. Em seguida, os dados eram enviados e armazenados em um computador. O arranjo experimental utilizado para as medidas de α_2 pode ser visto na Figura 3.3.

Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear.



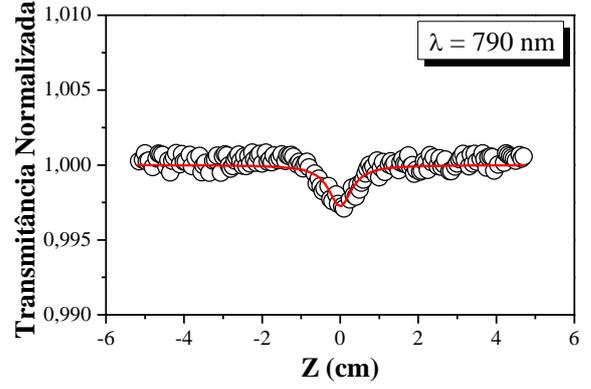
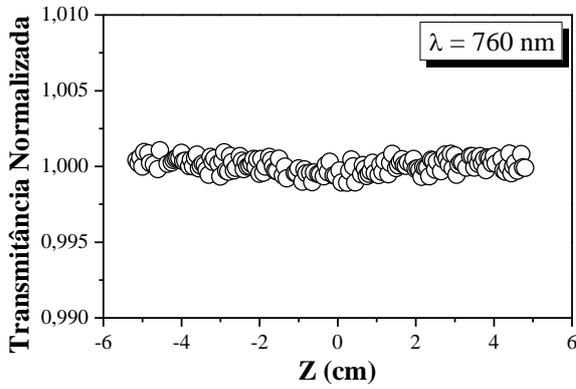
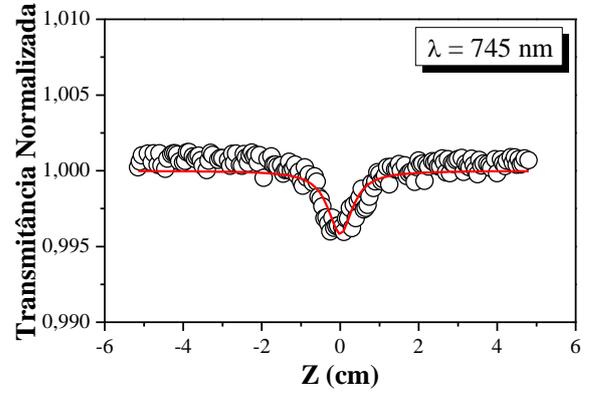
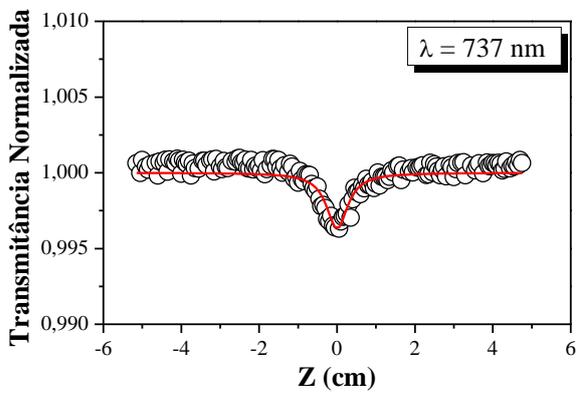
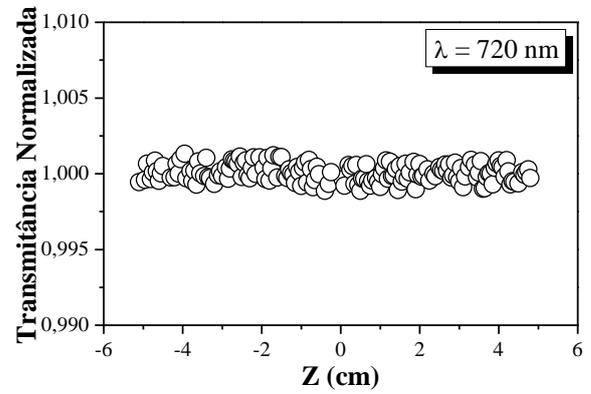
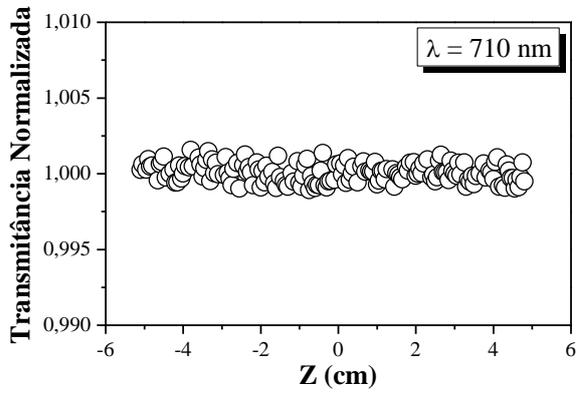
Fonte: Elaborado pela autora (2015).

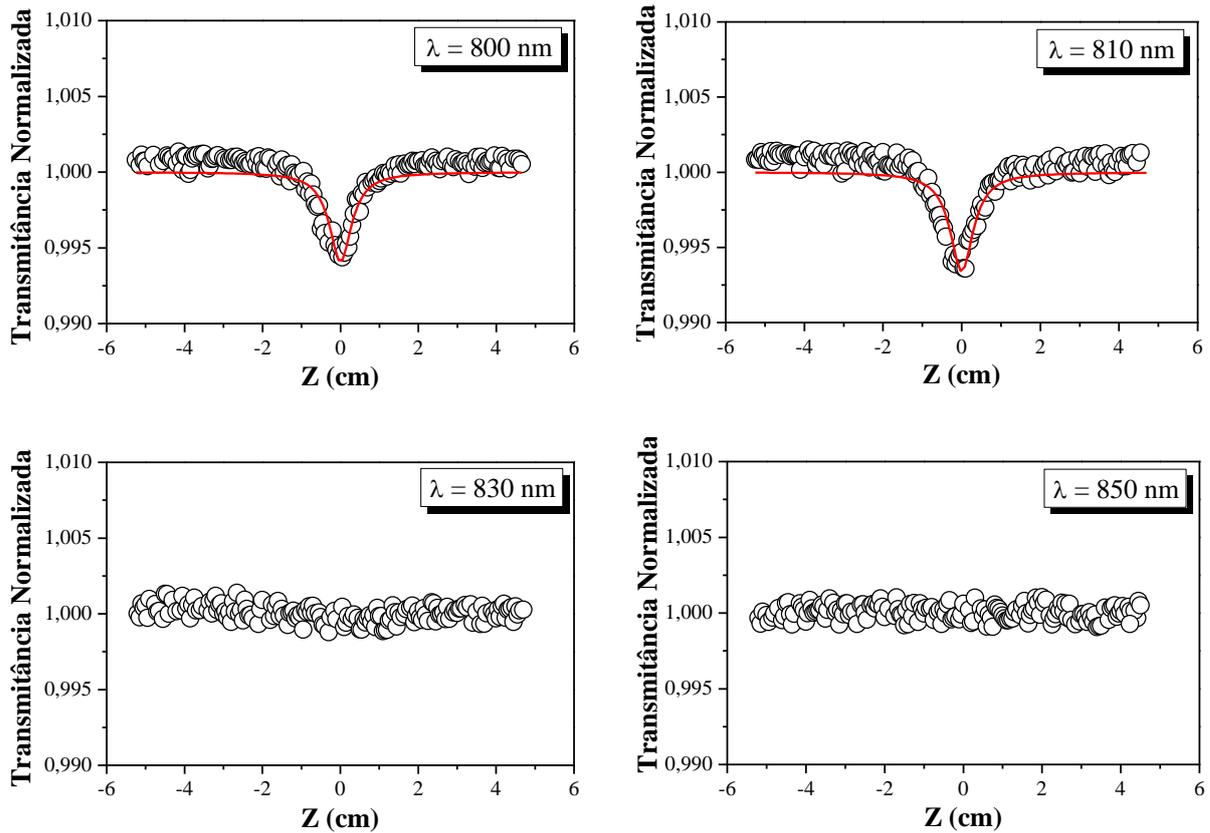
Neste arranjo experimental, o feixe de luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 , na configuração de um telescópio. Essas lentes estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais, e entre elas é colocado um *chopper*, operando em 5 Hz, que é responsável pelo controle dos efeitos térmicos modulando a intensidade. O *chopper* permite controlar o tempo de subida do envelope (*rise time*). A lente L_3 focaliza o feixe na amostra. Os comprimentos focais das lentes L_1 , L_2 e L_3 utilizadas neste experimento são de 12,5 cm, 12,5 cm e 6,5 cm, respectivamente. O controle de todo esse sistema de medidas foi realizado através de um programa elaborado em *LabView*.

3.5.1.2 Resultados: Amostra 1

Para a realização das medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 , foi utilizada uma potência $P = 20$ mW. A potência do *laser* foi mantida constante durante a realização de todas as medidas. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm. Foi utilizada uma fenda com raio 10,2 mm. A Figura 3.4 mostra os resultados das medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 para a Amostra 1.

Figura 3.4: Curvas de varredura Z na configuração fenda aberta para a Amostra 1. O laser foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm.





Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Considerando as condições experimentais estabelecidas, podemos observar que em alguns comprimentos de onda, a amostra apresentou absorção não linear, enquanto que em outros esse efeito não ocorreu. As curvas obtidas possuem transmitância mínima, ou seja, $\alpha_2 > 0$. Isto indica que ocorreu um processo de absorção de vários fótons. Assim, foi possível determinar o valor do coeficiente de absorção não linear α_2 para os comprimentos de onda onde a Amostra 1 apresentou tal efeito. Fazendo o ajuste das curvas com a equação (2.54) e utilizando a equação (2.55) para o cálculo de α_2 , obtivemos os valores apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores de α_2 obtidos para a Amostra 1.

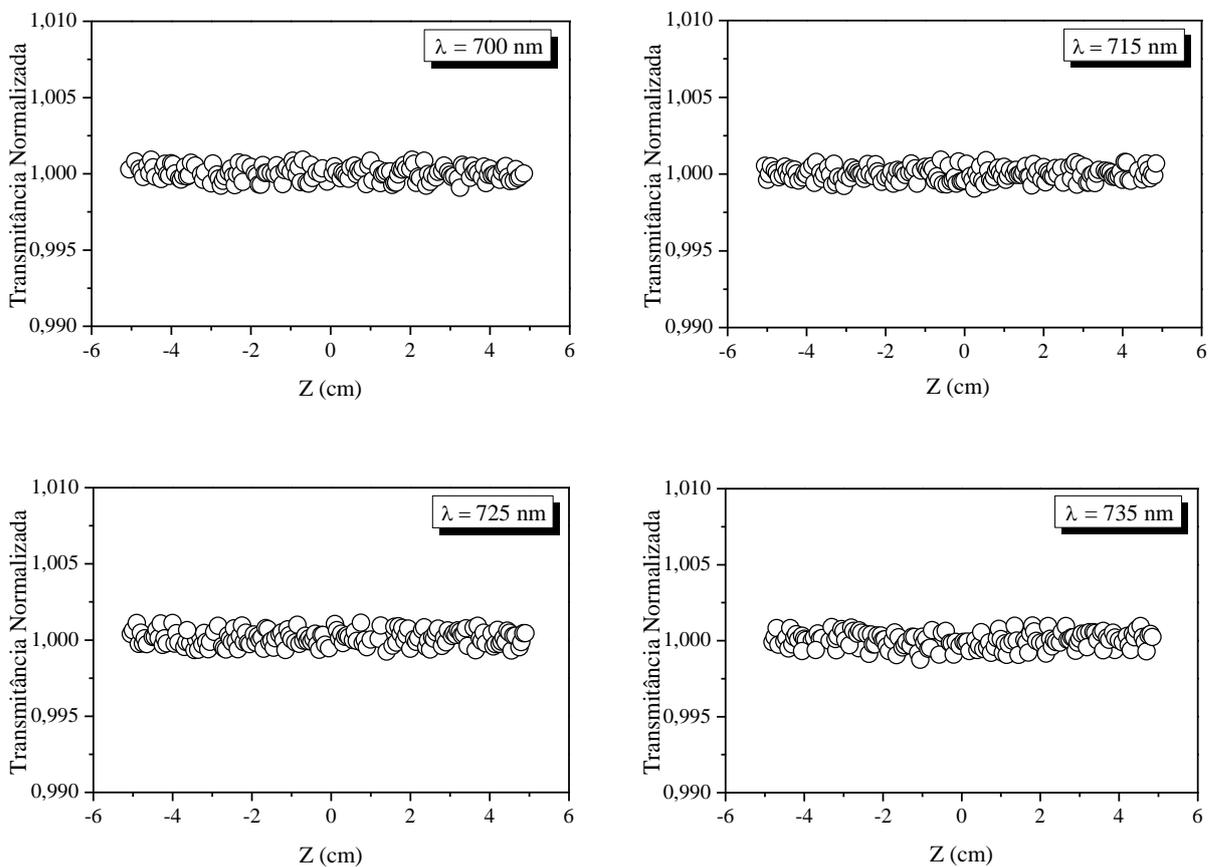
λ (nm)	710	720	737	745	760	790	800	810	830	850
α_2 (10^{-10} cm/W)	---	---	7,77	10,38	---	6,90	14,59	16,24	---	---

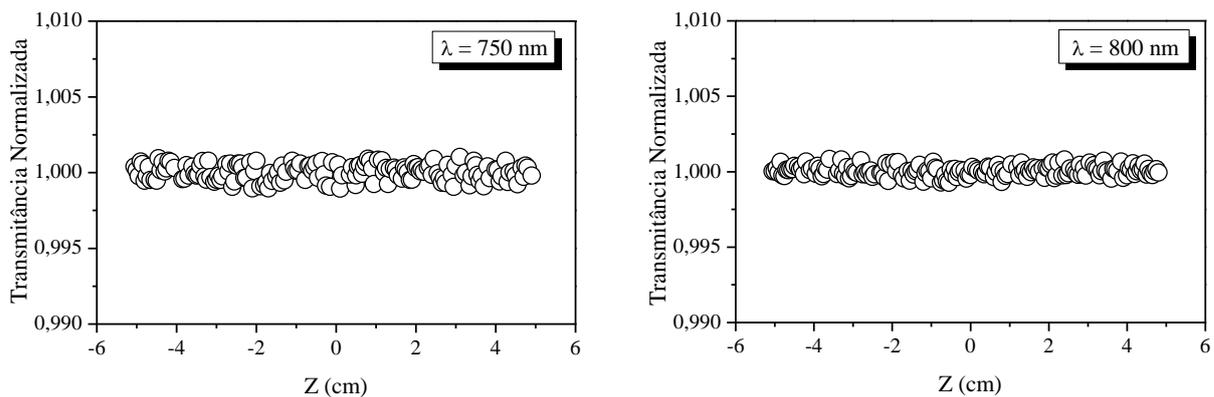
Fonte: Elaborado pela autora (2015).

3.5.1.3 Resultados: Amostra 2

Para a realização das medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 , foi utilizada uma potência $P = 25$ mW. A potência do *laser* foi mantida constante durante a realização de todas as medidas. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm. Foi utilizada uma fenda com raio 10,2 mm. A Figura 3.5 mostra os resultados das medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 para a Amostra 2.

Figura 3.5: Curvas de varredura Z na configuração fenda aberta para a Amostra 2. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm.





Fonte: Elaborado pela autora (2015).

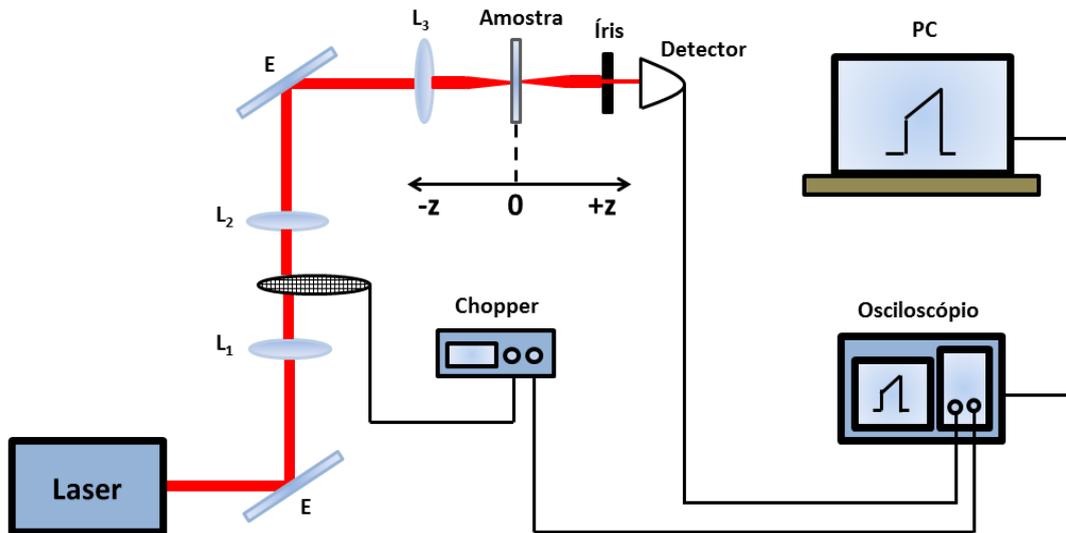
Podemos observar que em nenhum dos comprimentos de onda a amostra apresentou absorção não linear nas condições experimentais estabelecidas.

3.5.2 Índice de refração não linear n_2

3.5.2.1 Aparato experimental

As medidas do índice de refração não linear n_2 foram realizadas utilizando a técnica de varredura Z na configuração fenda fechada. No arranjo experimental, utilizamos um *laser* de Titânio Safira linearmente polarizado (*Chameleon Ultra Laser*), operando no regime pulsado (“*mode-locked*”), com taxa de repetição de 80 MHz e pulsos de 140 fs de duração. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, e movidas em torno do ponto focal da lente ($z = 0$) através de um motor de passo controlado por um computador. O feixe foi focalizado na amostra usando uma lente convergente de 6,5 cm de comprimento focal. A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector (*Photodetector Model 2307 New Focus*), colocado na região de campo distante, em função da posição da amostra. Utilizamos um osciloscópio digital (*Tektronix TDS5104B Digital Phosphor Oscilloscope*) para analisar a resposta temporal do sinal detectado. Em seguida, os dados eram enviados e armazenados em um computador. O arranjo experimental utilizado para as medidas de n_2 pode ser visto na Figura 3.6.

Figura 3.6: Arranjo experimental utilizado nas medidas de refração não linear.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

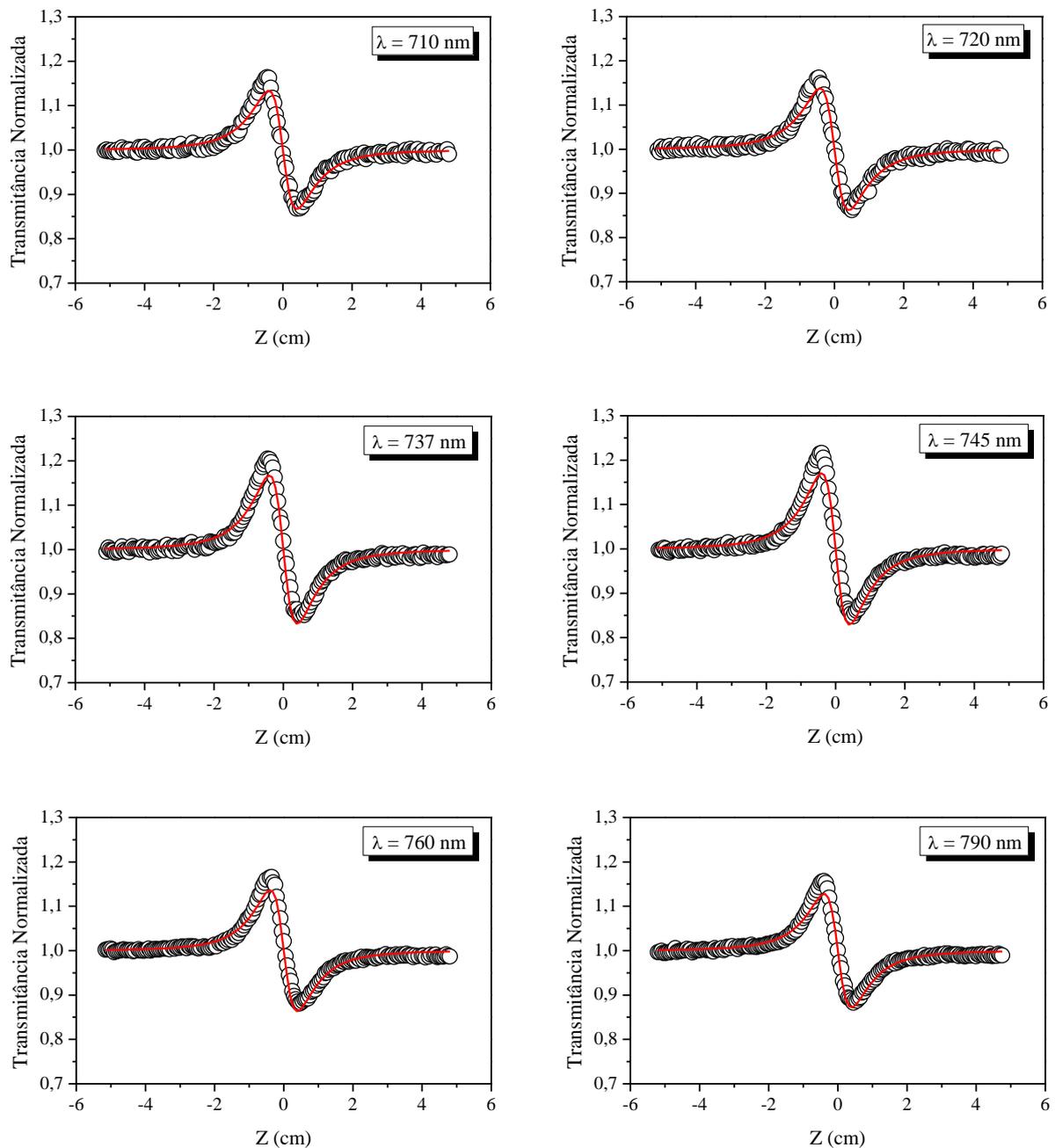
Neste arranjo experimental, o feixe de luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 , na configuração de um telescópio. Essas lentes estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais, e entre elas é colocado um *chopper*, operando em 5 Hz, que é responsável pelo controle dos efeitos térmicos modulando a intensidade. O *chopper* permite controlar o tempo de subida do envelope (*rise time*). A lente L_3 focaliza o feixe na amostra. Os comprimentos focais das lentes L_1 , L_2 e L_3 utilizadas neste experimento são de 12,5 cm, 12,5 cm e 6,5 cm, respectivamente. Detectando o sinal para cada posição da amostra, obtemos a variação da curva Z em função do tempo. A partir da curva que relaciona a variação da transmitância pico-vale e o tempo, é possível obter a evolução temporal do sinal e extrapolar esta curva para $t = 0$ e, desta forma, separar as contribuições de origem térmica das contribuições de origem eletrônica. O controle de todo esse sistema de medidas foi realizado através de um programa elaborado em *LabView*. Para determinarmos as contribuições eletrônicas para o índice de refração das amostras estudadas utilizamos o método proposto por Gnoli e colaboradores [60].

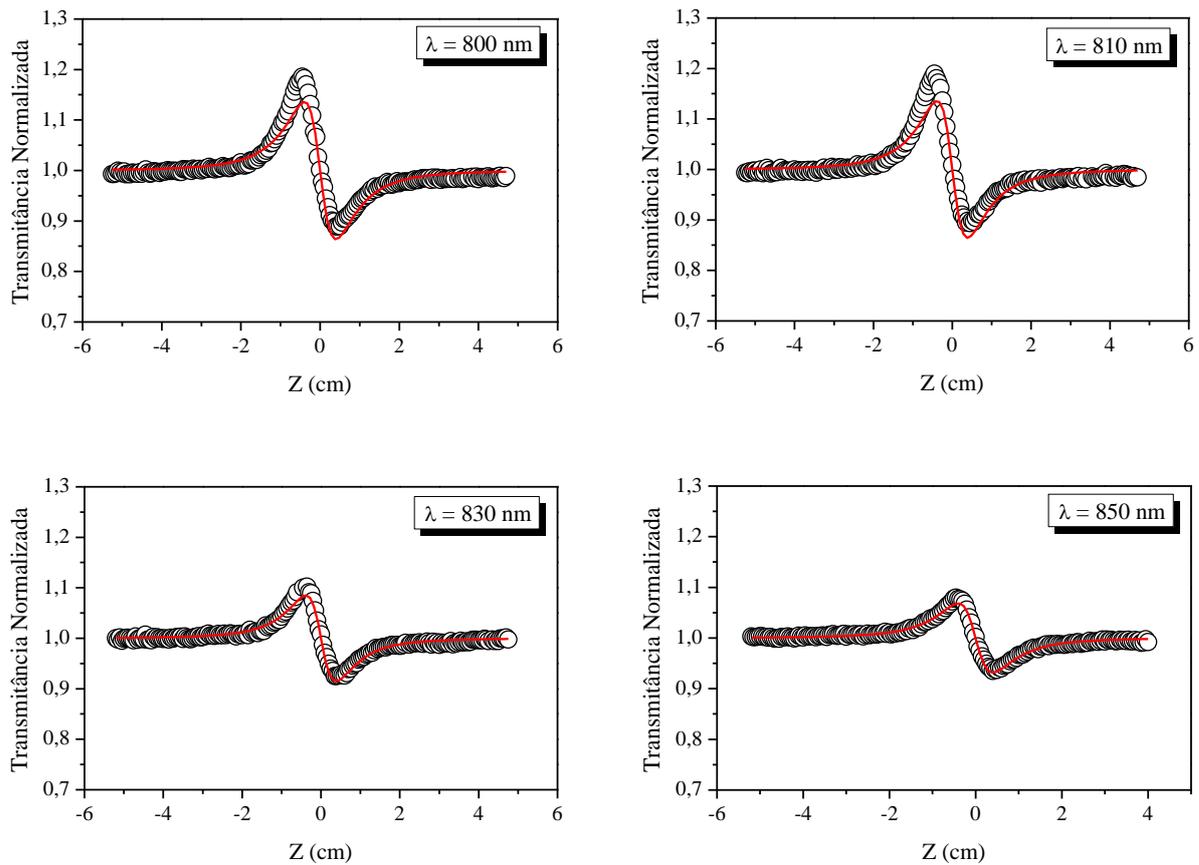
3.5.2.2 Resultados: Amostra 1

Para a realização das medidas do índice de refração não linear n_2 , foi utilizada uma potência $P = 20$ mW. A potência do *laser* foi mantida constante durante a realização de todas

as medidas. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm. Foi utilizada uma fenda com raio 1,5 mm. A Figura 3.7 mostra os resultados das medidas do índice de refração não linear n_2 para a Amostra 1.

Figura 3.7: Curvas de varredura Z na configuração fenda fechada para a Amostra 1. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 710 nm, 720 nm, 737 nm, 745 nm, 760 nm, 790 nm, 800 nm, 810 nm, 830 nm e 850 nm.





Fonte: Elaborado pela autora (2015).

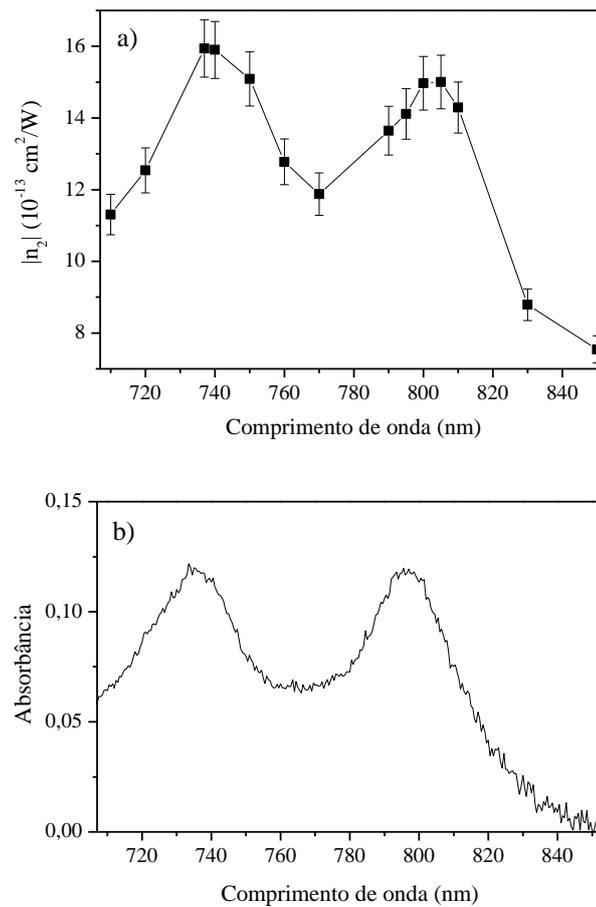
Nas curvas de transmitância de varredura Z apresentadas, os círculos em branco representam os pontos experimentais e a curva sólida em vermelho representa a curva de ajuste teórico. A configuração pico-vale apresentada por estas curvas é um indicativo de que os nanotubos de carbono contidos na Amostra 1 apresentam uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa, ou seja, autodesfocalizadora ($n_2 < 0$). Observamos que esta amostra apresenta ambas não linearidades de terceira ordem simultaneamente (refração e absorção não lineares). Nesse caso, dividimos a curva de transmitância obtida com a configuração fenda fechada pela curva de transmitância obtida com a configuração fenda aberta. A curva de transmitância normalizada resultante tem apenas informações da refração não linear, e concorda com o ajuste teórico feito com a equação (2.49). Assim, calculamos os valores do índice de refração não linear, com a equação (2.51), para os nanotubos de carbono contidos na Amostra 1, como pode ser observado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores de n_2 obtidos para a Amostra 1.

λ (nm)	710	720	737	745	760	790	800	810	830	850
$ n_2 $ ($10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$)	11,31	12,54	15,94	16,27	12,78	13,65	14,97	14,29	8,79	7,54

Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Na Figura 3.8(a), estão representados os valores de n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda de excitação do *laser*, e na parte (b), encontra-se o espectro de absorção linear na região onde se observa duas fortes bandas de absorção da Amostra 1.

Figura 3.8: a) Variação do índice de refração não linear n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda da *laser* para a Amostra 1. b) Espectro de absorção linear na região onde se observa duas fortes bandas de absorção da Amostra 1.

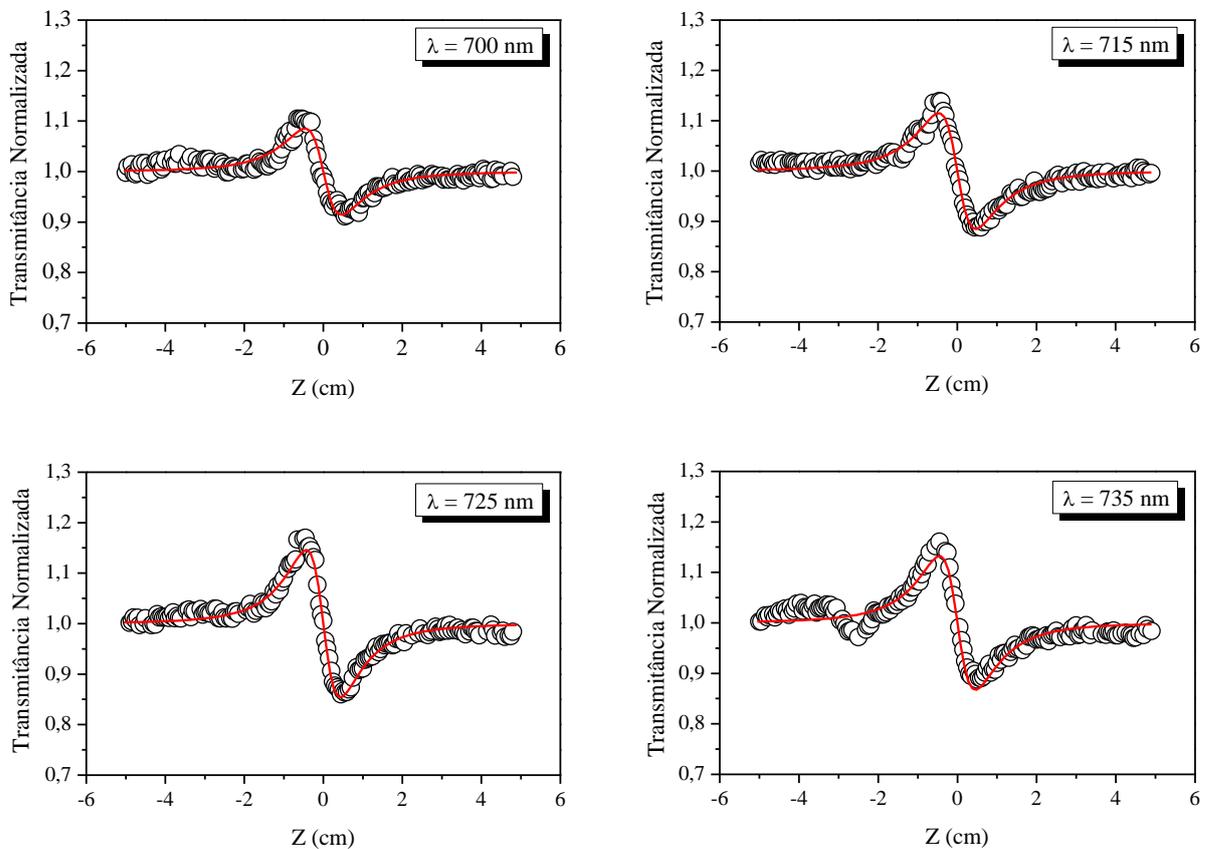
Fonte: Elaborado pela autora (2015).

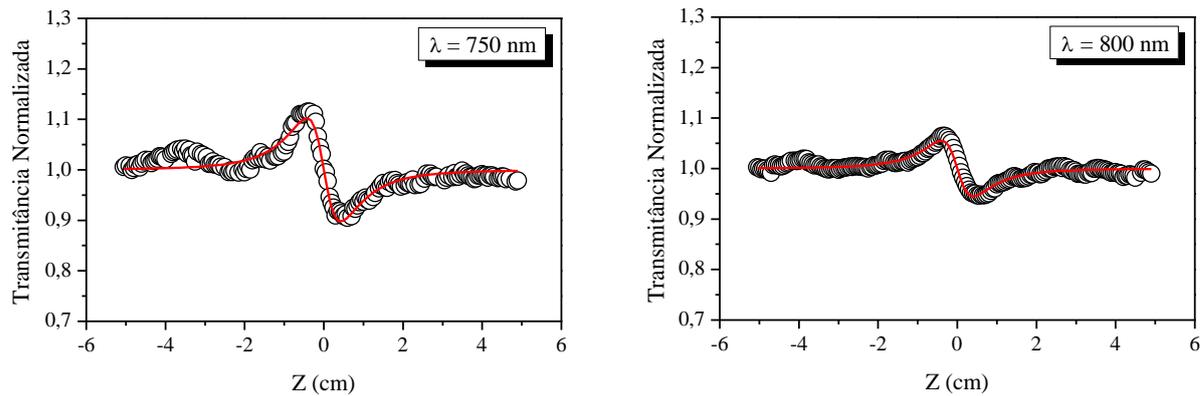
Observando a variação do índice de refração não linear n_2 para cada comprimento de onda do *laser*, nota-se que tal curva assemelha-se ao espectro de absorção linear para os mesmos comprimentos de onda, ou seja, na região das bandas de absorção. Assim, observamos que a Amostra 1 apresenta bandas de ressonância dentro da faixa de comprimento de onda do *laser* usado.

3.5.2.3 Resultados: Amostra 2

Para a realização das medidas do índice de refração não linear n_2 , foi utilizada uma potência $P = 25$ mW. A potência do *laser* foi mantida constante durante a realização de todas as medidas. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm. Foi utilizada uma fenda com raio 1,5 mm. A Figura 3.9 mostra os resultados das medidas do índice de refração não linear n_2 para a Amostra 2.

Figura 3.9: Curvas de varredura Z na configuração fenda fechada para a Amostra 2. O *laser* foi sintonizado nos seguintes comprimentos de onda: 700 nm, 715 nm, 725 nm, 735 nm, 750 nm e 800 nm.





Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Nas curvas de transmitância de varredura Z apresentadas, os círculos em branco representam os pontos experimentais e a curva sólida em vermelho representa a curva de ajuste teórico. A configuração pico-vale apresentada por estas curvas é um indicativo de que os nanotubos de carbono contidos na Amostra 2 também apresentam uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa, ou seja, autodesfocalizadora ($n_2 < 0$). Fazendo um ajuste com a equação (2.49), obtivemos os parâmetros necessários para o cálculo dos valores do índice de refração não linear, [equação (2.51)], para os nanotubos de carbono contidos na Amostra 2, como pode ser observado na Tabela 3.3.

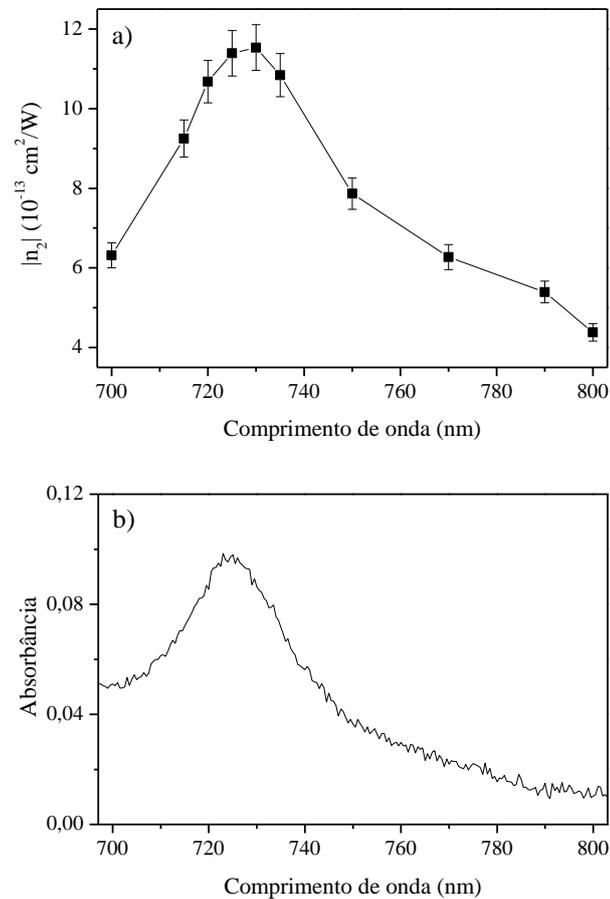
Tabela 3.3: Valores de n_2 obtidos para a Amostra 2.

λ (nm)	700	715	725	735	750	800
$ n_2 $ ($10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$)	6,31	9,25	11,39	10,84	7,87	4,38

Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Na Figura 3.10(a), estão representados os valores de n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda de excitação do *laser*, e na parte (b), encontra-se o espectro de absorção linear na região onde se observa um forte banda de absorção da Amostra 2.

Figura 3.10: a) Variação do índice de refração não linear n_2 , em módulo, em função do comprimento de onda do *laser* para a Amostra 2. b) Espectro de absorção linear na região onde se observa uma forte banda de absorção da Amostra 2.



Fonte: Elaborado pela autora (2015).

Observando a variação do índice de refração não linear n_2 para cada comprimento de onda do *laser*, nota-se que tal curva assemelha-se ao espectro de absorção linear para os mesmos comprimentos de onda, ou seja, na região da banda de absorção. Assim, observamos que a Amostra 2 também apresenta bandas de ressonância dentro da faixa de comprimento de onda do *laser* usado.

Por fim, realizamos medidas de varredura Z, com as configurações fenda aberta e fenda fechada, utilizando o material de referência, a solução de desoxicolato de sódio. Observamos que a solução não apresenta efeitos de refração e absorção não lineares. Desse modo, foi possível concluir que toda não linearidade apresentada se deve à presença dos nanotubos de carbono de única parede nas amostras.

Conclusões Finais

Nesta dissertação, realizamos o estudo e a caracterização de propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de amostras contendo nanotubos de carbono de única parede. Para isso, realizamos medidas para a obtenção do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , utilizando a técnica de varredura Z com *laser* de alta taxa de repetição.

Através das medidas realizadas, determinamos o valor do índice de refração não linear n_2 para as duas amostras estudadas, variando o comprimento de onda do *laser* na região onde as amostras exibiam fortes bandas de absorção. Ambas as amostras apresentaram uma intensa não linearidade de origem eletrônica negativa ($n_2 < 0$). Também foi possível determinar o valor do coeficiente de absorção não linear α_2 para uma das amostras, visto que a outra não apresentou tal efeito. A amostra com absorção não linear apresentou curvas de transmitância mínima ($\alpha_2 > 0$), indicativo de um processo de absorção de vários fótons.

Em trabalhos recentes [67], foi observado que amostras de nanotubos de carbono apresentaram suas não linearidades devido a processos de absorção de dois fótons, considerando que a ressonância dos nanotubos não coincidiu com a faixa do comprimento de onda do *laser* usado. Diferentemente, no trabalho apresentado as amostras contendo nanotubos de carbono apresentam bandas de ressonância dentro da faixa de comprimento de onda do *laser*. Deste modo, mostramos que de fato a não linearidade dos nanotubos tem uma relação direta com a ressonância de van Hove. Por fim, foi observado que toda não linearidade apresentada se deve à presença dos nanotubos de carbono de única parede nas amostras, visto que o material de referência não apresentou efeitos de refração ou absorção não lineares.

Referências

- [1] MAIMAN, T. H. Optical and microwave-optical experiments in ruby. **Physical Review Letters**, vol. 4, n. 11, p. 564-566 (1960).
- [2] FRANKEN, P. A. *et al.* Generation of Optical Harmonics. **Physical Review Letters**, vol. 7, n. 4, p. 118 (1961).
- [3] NIE, W. Optical nonlinearity: Phenomena, applications, and materials. **Advanced Materials**, vol. 5, p. 520-545 (1993).
- [4] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-Sensitivity, single-beam n_2 measurements. **Optics Letters**, vol. 14, n. 17, p. 955-957 (1989).
- [5] SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, vol. 26, n. 4, p. 760-769 (1990).
- [6] SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. Imperial College Press, Londres (1998).
- [7] MANOHARA, H. M. *et al.* Carbon nanotube Schottky diodes using Ti-Schottky and Pt-Ohmic contacts for high frequency applications. **Nano Letters**, vol. 5, n. 7, p. 1469-1474 (2005).
- [8] POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and applications. **Materials Science and Engineering**, vol. 43, n. 3, p. 61-102 (2004).
- [9] CHOPRA, N. Multifunctional and multicomponent heterostructured one-dimensional nanostructures: advances in growth, characterization and applications. **Materials Technology**, vol. 25, n. 3-4, p. 212-230 (2010).
- [10] MODI, A. *et al.* Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes. **Nature** 424, p. 171-174 (2003).
- [11] MEYYAPPAN, M. **Carbon Nanotubes: Science and Applications**. CRC Press (2005).
- [12] KRUPKE, R. *et al.* Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Science**, vol. 301, p. 344-347 (2003).
- [13] HARUTYUNYAN, A. R. *et al.* Nanotubes to order. **Science**, vol. 326, p. 116 (2009).
- [14] GOMEZ, L. M. *et al.* Scalable light-induced metal to semiconductor conversion of carbon nanotubes. **Nano Letters**, vol. 9, n. 10, p. 3592 (2009).
- [15] NOUGARET, L. *et al.* 80 GHz field-effect transistors produced using high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, vol. 94, n. 24, p. 243505 (2009).

- [16] HUANG, H. *et al.* Preferential destruction of metallic single-walled carbon nanotubes by laser irradiation. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 110, n. 14, p. 7316-7320 (2006).
- [17] LEE, H. W. Selective dispersion of high purity semiconducting single-walled carbon nanotubes with regioregular poly(3-alkylthiophene)s. **Nature communications**, vol. 2 (2011).
- [18] MULLER, O. *et al.* Optical limiting behavior of carbon nanotubes exposed to infrared laser irradiations studied by the Z-scan technique. **Applied Optics**, vol. 49, n. 7, p. 1097 (2010).
- [19] VIVIEN, L. *et al.* Nonlinear scattering origin in carbon nanotube suspensions. **Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials**, vol. 9, n. 3, p. 297 (2000).
- [20] VIVIEN, L. *et al.* Carbon nanotubes for optical limiting. **Carbon**, vol. 40, n. 10, p. 1789 (2002).
- [21] VIVIEN, L. *et al.* Optical limiting properties of single-wall carbon nanotubes. **Optics Communications**, vol. 174, n. 1-4, p. 271 (2000).
- [22] WANG, J. *et al.* Control of optical limiting of carbon nanotube dispersions by changing solvent parameters. **The Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, n. 14, p. 6148 (2010).
- [23] MARGULIS, V. A.; SIZIKOVA, T. A. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. **Physica B: Condensed Matter**, vol. 245, n. 2, p. 173-189 (1998).
- [24] WAN, X. G.; DONG, J. M.; XING, D. Y. Optical properties of carbon nanotubes. **Physical Review B**, vol. 58, p. 6756-6759 (1998).
- [25] XIE, R. H.; JIANG, J. Large third-order optical nonlinearities of C-60-derived nanotubes in infrared. **Chemical Physics Letters**, vol. 280, n. 1-2, p. 66-72 (1997).
- [26] VALADÃO, D. R. B. **Estudo de propriedades não lineares de compósitos com nanotubos de carbono**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- [27] KROTO, H. W. *et al.* C60 Buckminsterfullerene. **Nature**, vol. 318, n. 6, p. 162-163 (1985).
- [28] FANTINI, C. L. **Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento Raman ressonante**. 2005. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [29] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, vol. 354, p. 56 (1991).
- [30] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, vol. 363, p. 603 (1993).

- [31] ENDO, M. *et al.* Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, London, vol. 362, p. 2223-2238 (2004).
- [32] CARVALHO, E. J. F. **Separação de nanotubos por dispersão em solução de surfactantes: Um estudo teórico.** 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [33] Disponível em: http://www.lqes.iqm.unicamp.br/images/lqes_empauta_novidades_1278_grafite_estrutura.jpg Acesso em: 30 de Janeiro de 2015.
- [34] BRANDÃO-SILVA, A. C. **Estudo e caracterização das propriedades ópticas não lineares dos nanotubos de carbono de única parede semicondutores e metálicos.** 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- [35] LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto.** 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- [36] FANTINI, C. L. **Investigação micro-Raman de nanotubos alinhados.** 2001. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- [37] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. **Physical Review Letters**, vol. 68, 1579 (1992).
- [38] ODOM, T. W. *et al.* Structure and Electronic Properties of Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, p. 2794-2809 (2000).
- [39] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. **Physical Review B**, vol. 61, n. 4, p. 2981 (2000).
- [40] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. **Academic Press**, New York (1995).
- [41] MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T. Universal density of states for carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, vol. 81, n. 12, p. 2506 (1998).
- [42] SAMSONIDZE, Ge. G. *et al.* The concept of cutting lines in carbon nanotube. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 3, n. 6, p. 431 (2003).
- [43] KATAURA, H. *et al.* Optical properties of single-wall carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, vol. 103, n. 1-3, p. 2555 (1999).
- [44] SAMSONIDZE, G. G. *et al.* Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. **Applied Physics Letters**, vol. 85, n. 23, p. 5703 (2004).
- [45] POPOV, V. N. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model. **New Journal of Physics**, vol. 6, n. 17, p. 17 (2004).

- [46] SOUZA, R. F. **Caracterização das propriedades óticas não lineares de vidros teluretos, líquidos orgânicos e colóides de nanopartículas de ouro**. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- [47] BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. 2. ed. Academic Press. Nova York (2003).
- [48] FOWLES, G. R. **Introduction to Modern Optics**. 2. ed., Dover Publications Inc., Nova York (1989).
- [49] SHEN, Y. R. **The Principles of Nonlinear Optics**. John Wiley & Sons, Nova York (1984).
- [50] JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3. ed. John Wiley & Sons, Nova York (1999).
- [51] AGRAWAL, G. P. **Nonlinear Fiber Optics**. 3. ed. Academic Press, New York (2001).
- [52] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. **The Elements of Nonlinear Optics**. Cambridge, Nova York (1993).
- [53] SALEH, B. E. A.; TEICH, M. C. **Fundamentals of photonics**. John Wiley & Sons, New Jersey (1991).
- [54] BASS, M. *et al.* **Handbook of Optics**. 2. ed. McGraw-Hill, Nova York (1995).
- [55] SANTOS, B. H. B. **Estudo das contribuições térmica e eletrônica do índice de refração não linear utilizando a técnica de Z-scan resolvida no tempo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá.
- [56] GARKILL, J. D. **Linear Systems, Fourier Transforms and Optics**. New York, Wiley (1987).
- [57] WEAIRE, D. *et al.* Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb. **Optics Letters**, vol. 4, n. 10, p. 331-333 (1979).
- [58] FALCONIERI, M. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, vol. 1, n. 6, p. 662-667 (1999).
- [59] FALCONIERI, M.; SALVETTI, G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂. **Applied Physics B**, vol. 69, n. 2, p. 133-136 (1999).
- [60] GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optics Express**, vol. 13, n. 20, p. 7976-7981 (2005).
- [61] HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, vol. 27, n. 6, p. 986-992 (2004).

- [62] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, vol. 30, n. 7, 1695-1703 (2007).
- [63] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag: New York, vol. 80 (2001).
- [64] MISEWICH, J. *et al.* Electrically induced optical emission from a carbon nanotube. **Science**, vol. 300, n. 5620, p. 783-786 (2003).
- [65] BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Biosensors based on carbon nanotubes. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, vol. 385, n. 3, p. 452-468 (2006).
- [66] WANG, J.; CHEN, Y.; BLAU, W. J. Carbon nanotubes and nanotube composites for nonlinear optical devices. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 19, n. 40, p. 7425-7443 (2009).
- [67] BRANDÃO-SILVA, A. C. *et al.* Near infrared nonlinear refractive index dispersion of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes colloids. **Carbon**, vol. 77, p. 939-946 (2014).