



Universidade Federal de Pernambuco

Mestrado em Física

**Investigação de efeitos ópticos não lineares
de terceira e quinta ordens em coloides
metálicos**

Albert Stevens Reyna Ocas

Dissertação de Mestrado

Recife
10 de dezembro de 2012

Universidade Federal de Pernambuco

Albert Stevens Reyna Ocas

Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em coloides metálicos

Trabalho apresentado ao Programa de Mestrado em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: *Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo*

Recife
10 de dezembro de 2012

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno, CRB 4-1758

Ocas, Albert Stevens Reyna.

Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em colóides metálicos/ Albert Stevens Reyna Ocas – Recife: O Autor, 2012.

xiv; 102 p.: fig.; tab.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2013.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Nanociência. 2. Óptica não-linear. I. Araújo, Cid Bartolomeu. (orientador). II. Título.

535.2

(22. ed.)

FQ 2013-01



Universidade Federal de Pernambuco,
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-7640/2126-8449 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.ufpe.br/ppgfisica/> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

Albert Stevens Reyna Ocas

INVESTIGAÇÃO DE EFEITOS ÓPTICOS NÃO LINEARES DE TERCEIRA E QUINTA ORDEM EM COLOIDES METÁLICOS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Sandra Sampaio Vianna, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Tomaz Catunda, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos, consideram o candidato:

☒ Aprovado

☐ Reprovado

☐ Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em dez de dezembro de dois mil e doze.

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador

Profa. Sandra Sampaio Vianna

Prof. Tomaz Catunda

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, por me dar a oportunidade de viver e guiar-me em mais uma etapa de minha vida, por fortalecer meu coração, iluminar minha mente e por colocar no meu caminho aqueles que tem sido o meu apoio e companhia durante todo o período de estudo.

A minha mãe Graciela Ocas , por me dar a vida, pelo amor incondicional, por acreditar em mim e pelo constante apoio por mais longe que estivesse.

A meu pai Luis Reyna, pelos exemplos de perseverança e persistência que o caracterizam, por ensinar-me a ter valor para conseguir o sucesso, e por seu amor.

Obrigado meus pais, eu devo tudo isto a vocês.

A minha irmã Evelyn por ser o exemplo de uma irmã mais velha, com quem aprendi a lutar nos momentos mais difíceis; a meu irmão Luis que encheu minha vida com sorrisos e orgulho e para minha Kiara por ser uma fiel e leal companheira.

A minha namorada, e professora de português, Bianca, pelo seu amor, compreensão e companhia fazendo com que todo este tempo eu me sinta em casa em companhia de sua família. Obrigado, minha crespita, sou muito grato por toda tua ajuda e apoio ao longo deste tempo.

A meus avôs Benito Reyna, Dominga Pinco, Manuel Ocas; tios e primos que participaram direta ou indiretamente no logro desta meta.

Ao professor Cid B. de Araújo, pela oportunidade de envolver-me no mundo da óptica não linear, pelos ensinamentos, pela atenção, confiança e motivação para poder culminar esta dissertação, foi e será um prazer continuar trabalhando com você.

Aos professores Flávio Aguiar, Fernando Machado, Sérgio Coutinho, Antônio Azevedo,

Sandra Sampaio, Edilson Falcão cujos ensinamentos e discussões foram essenciais para minha formação profissional que contribuíram à culminação deste trabalho.

A meus amigos, Whualkuer Lozano, quem incentivou meu interesse pela óptica física, Edison Rosero, Lenin Fernández, Hugo Cabrera, Gustavo Galindez, Hans García, Anderson Amaral, Renato Silva, Kelly Jorge, Angelica Melo e companheiros da graduação, pela amizade, por todas as discussões acadêmicas, e por compartilhar ótimos momentos de folga e diversão.

Aos funcionários do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco: Alexsandra Melo (Secretaria da Pós-graduação), Carlos Alberto (Setor Financeiro), Maria Virginia (Lab. de Química), Severino R. P. da Silva (Oficina Mecânica). Um agradecimento em particular a Marcos Aurélio (Oficina de Eletrônica), por trabalhar arduamente para conseguir o ótimo funcionamento do laser.

A CAPES e CNPq pelo suporte financeiro.

Saber más, es ser más libre.

—CÉSAR ABRAHAM VALLEJO MENDOZA

Resumo

Coloides contendo nanopartículas metálicas são de amplo interesse para aplicações em áreas como fotônica ou plasmônica por apresentarem grande susceptibilidade óptica e resposta temporal ultrarrápida. Estes materiais são atraentes para aplicações de chaveamento e computação óptica, além de poderem ser usados para funções biomédicas como “genomics research” e “targeting” onde se exploram propriedades associadas aos plasmons superficiais das nanopartículas. Nesta Dissertação são analisados dois efeitos ópticos relacionados diretamente à existência do índice de refração não linear em coloides com nanopartículas de prata. Para isto foi utilizado o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG cujo comprimento de onda é 532 nm . No primeiro estudo, utilizamos o efeito de Autofocalização para obter as susceptibilidades efetivas de terceira, $\chi_{eff}^{(3)}$, e de quinta ordem, $\chi_{eff}^{(5)}$, de coloides contendo nanopartículas de prata em acetona usando a técnica de Varredura-Z. Variando a concentração das nanopartículas na solução, podemos observar que, devido aos sinais opostos dos índices de refração não lineares das nanopartículas e do solvente, existe certa concentração na qual o índice de refração de terceira ordem do coloide, $n_2 \propto \text{Re}\chi_{eff}^{(3)}$, se anula existindo ainda uma contribuição por parte do índice de refração de quinta ordem, $n_4 \propto \text{Re}\chi_{eff}^{(5)}$. No outro estudo, foi explorado o efeito de Automodulação de fase espacial no coloide, mediante a análise da formação e evolução de padrões de difração de um feixe gaussiano que atravessa a amostra. Foi possível observar que a variação de fase induzida pelo índice de refração não linear, não tem um comportamento linear com a intensidade, verificando assim, as contribuições de termos de altas ordens.

Palavras-chave:

Nanopartículas metálicas, susceptibilidade óptica, Autofocalização, Varredura-Z, Automodulação de fase.

Abstract

Colloids containing metallic nanoparticles are of wide interest for applications in areas such as photonics and plasmonics due to their large optical susceptibility and ultra-fast response time. These materials are attractive for applications in switching and optical computing, and can be used for biomedical functions as "genomics research" and "targeting" where it explores properties associated with surface plasmons of nanoparticles. This Dissertation analyzes two optical effects that are directly related to the existence of the nonlinear refractive index of colloids with silver nanoparticles. For the experiments it was used the second harmonic of a Nd:YAG laser with wavelength of 532 nm . In the first study, we used the self-focusing effect to obtain the effective third, $\chi_{eff}^{(3)}$, and fifth order, $\chi_{eff}^{(5)}$, susceptibility of colloids containing silver nanoparticles in acetone using the Z-scan technique. Varying the concentration of the nanoparticles in the solution, it can be observed that due to the opposite signs of the nonlinear refractive indices of the nanoparticles and the solvent, for a given filling fraction, the third order refractive index of the colloid, $n_2 \propto \text{Re}\chi_{eff}^{(3)}$, vanishes, but a non-zero contribution of the fifth order refractive index, $n_4 \propto \text{Re}\chi_{eff}^{(5)}$ is observed. In the other study, we explored the effect of spatial self-phase modulation in the colloid, through analysis of the formation and evolution of diffraction patterns of a Gaussian beam passing through the sample. It can be seen that the phase variation induced by the nonlinear refractive index, does not present a linear behavior with intensity, thereby determining the contributions of higher order terms.

Keywords: Metal nanoparticles, optical susceptibility, self-focusing, Z-scan, self-phase modulation.

Sumário

1	Introdução	1
2	Conceitos Básicos	5
2.1	Introdução	5
2.2	Conceitos de óptica não linear	6
2.2.1	Efeitos ópticos não lineares; polarização não linear e susceptibilidade não linear	7
2.2.2	Modelo do oscilador anarmônico	12
2.2.3	Refração não linear	18
2.2.4	Absorção não linear	21
2.2.5	Autofocalização e Autodesfocalização	24
2.2.6	Mecanismos físicos para a polarização não linear	25
2.2.7	Influência do campo local sobre os efeitos não lineares	28
2.3	Nanopartículas metálicas	31
2.3.1	Propriedades eletrônicas	34
2.3.2	Propriedades ópticas	36
2.3.3	Nanopartículas de prata	39
2.3.4	Efeitos de campo local	42
2.3.5	Ressonância de Plasmon Superficial	43
2.3.6	Modelo de Maxwell-Garnett e Teoria do meio efetivo	47
3	Resultados e discussões	52

3.1	Introdução	52
3.2	Competição entre efeitos de terceira e quinta ordens	54
3.3	Automodulação de fase espacial por efeitos não lineares de alta ordem	65
4	Conclusões e perspectivas	75
A	Preparação das amostras	76
B	Técnica de Varredura Z	78
C	Integral de difração de Fresnel-Kirchhoff	85
D	Teoria de Maxwell-Garnett	91
	Referências Bibliográficas	96

Lista de Figuras

2.1	Diagrama de níveis de energia para a absorção de dois fótons.	21
2.2	Transmitância em função da intensidade da luz incidente para um absorvedor saturável.	23
2.3	Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.	24
2.4	Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano.	25
2.5	Células unitárias cúbicas das redes de Bravais	32
2.6	Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas.	34
2.7	Representação dos dois regimes importantes para a interação da luz com nanopartículas metálicas dependendo da escala de tamanho envolvida	39
2.8	Cálice de Licurgo	40
2.9	Esquema da oscilação do plasmon para uma esfera metálica	44
2.10	Morfologia típica de nanopartículas metálicas	46
2.11	Geometria de Maxwell-Garnett para um material composto.	47
3.1	Distribuição dos tamanhos das nanopartículas de prata contidas no coloide	53
3.2	Espectro de absorção linear do coloide	53
3.3	Arranjo experimental da técnica de varredura Z	55
3.4	Curva de varredura Z característica na configuração de fenda fechada para diferentes fatores de preenchimento	56

3.5	Curva de varredura Z característica na configuração de fenda aberta para diferentes fatores de preenchimento	57
3.6	Curva de varredura Z na configuração de fenda fechada e fenda aberta, obtida em 532 nm para diferentes intensidades picos do laser	58
3.7	Dependência de $ \Delta T_{p,v} /I$ em relação a intensidade incidente para a refração não linear.	60
3.8	Dependência de $ \Delta T_{p,v} /I$ em relação a intensidade incidente para a absorção não linear.	61
3.9	Dependência linear dos coeficientes não lineares de terceira ordem em relação ao fator de preenchimento das nanopartículas no coloide.	62
3.10	Dependência linear dos coeficientes não lineares de quinta ordem em relação ao fator de preenchimento das nanopartículas do coloide.	63
3.11	Comparação entre os coeficiente não lineares de terceira ordem (n_2 e α_2) com as contribuições dos coeficientes efetivos não lineares de quinta ordem (n_4I e α_4I), para uma intensidade pico de 9.0 GW/cm^2	65
3.12	Arranjo experimental para Automodulação de fase espacial.	66
3.13	Padrão de difração de um feixe gaussiano, em campo distante, produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona	66
3.14	Distribuição de intensidade do padrão de difração produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona	68
3.15	Programa para a distribuição de intensidade do padrão de difração produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona	69
3.16	Padrão de difração de um feixe gaussiano com sua respectiva distribuição de intensidade produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, para um fator de preenchimento $f = 18 \times 10^{-4}$ e diferentes intensidades.	70

3.17	Dependência de $\Delta\varphi_0/I$ em relação à intensidade incidente para um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona.	71
3.18	Padrão de difração de um feixe gaussiano, experimental e teórico, produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, para diferentes fatores de preenchimento.	73
A.1	Absorbância do coloide prístino de prata	77
B.1	Arranjo experimental básico de Varredura Z	78
B.2	Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo	80

Lista de Tabelas

3.1	Parâmetros não lineares para diferentes valores de fator de preenchimento de um coloide contendo nanopartículas de prata em água.	64
3.2	Valores dos índices de refração não lineares de terceira, quinta, sétima e nona ordens encontrados mediante o efeito de automodulação de fase espacial.	72

CAPÍTULO 1

Introdução

A interação da luz com a matéria tem sido objeto de intenso estudo por parte da comunidade científica durante muitas décadas. Através da análise desta interação é possível desvendar a estrutura atômica de meios materiais, bem como determinar suas propriedades ópticas. A óptica não linear estuda os fenômenos decorrentes da modificação das propriedades ópticas de um meio devido à incidência da luz. Portanto, o feixe incidente deve ser intenso o suficiente para que possa modificar as propriedades ópticas do material. Tipicamente, apenas a radiação provida por uma fonte de luz coerente, como o laser, pode induzir estas mudanças. Por este motivo a óptica não linear surgiu apenas após a invenção do laser. O laser surgiu em 1960 em um trabalho onde Maiman observa emissão estimulada com comprimento de onda de 694 nm , proveniente de um cristal de Rubi excitado opticamente [1]. Collins e colaboradores estudaram a coerência desta fonte [2]. Pouco tempo após da invenção do Laser, no ano de 1961, Franken e colaboradores [3] observaram a geração do segundo harmônico em um cristal de quartzo (SiO_2), excitado por um laser de Rubi. Este trabalho é considerado por muitos o marco inicial da óptica não linear.

Após a observação da geração de segundo harmônico, um grande número de efeitos ópticos não lineares foram observados, tais como: efeitos de absorção multifotônica, efeitos de casamento de fase, geração de soma e subtração de frequências, mistura de ondas, amplificação óptica paramétrica entre outros [4], seus princípios elucidados e diversas aplicações para dispositivos ópticos não lineares tornaram-se possíveis. Dentre estas aplicações podemos destacar dispositivos para comunicações ópticas, processamento de dados e análise de sinais.

Com esta finalidade, as propriedades ópticas de diferentes classes de materiais vem sendo

investigadas e novos materiais estão sendo projetados para apresentar grandes respostas ópticas não lineares [5]. Materiais que apresentam não linearidades ópticas altas, são utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos, optoeletrônicos e fotônicos, tais como lasers, sensores, amplificadores, moduladores e chaves ópticas, destinados para aplicações na indústria, na medicina, nas telecomunicações e diversas áreas. Em particular materiais ópticos que possuem um alto índice de refração não linear de origem eletrônica e pequena absorção não linear possuem um grande potencial para serem empregados na elaboração de chaves ópticas ultrarrápidas, sistemas ópticos de transmissão e processamento de dados [6].

Com o advento da nanotecnologia, tem havido nos últimos anos um crescente interesse na pesquisa e no desenvolvimento de sistemas compostos nanoestruturados com propriedades muito específicas e aplicações diversas. Entre estes, os coloides contendo nanopartículas metálicas (NPs) surgem como materiais promissores para aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia. Este crescente interesse pode ser atribuído ao fato de que materiais com dimensões nanométricas apresentam propriedades físicas e químicas distintas das propriedades do material que o constitui em tamanho macroscópico (*bulk*). Devido à dependência do tamanho e da morfologia com relação às propriedades, a investigação de NPs abre uma gama de aplicações em muitos setores na medicina e na indústria, como por exemplo, sensores baseados em ressonância de plasmon, sensores biológicos e aplicações envolvendo lasers [7].

Para a óptica não linear, a produção de materiais nanométricos expandiu enormemente a gama de materiais ópticos com potencial para a inovação de processos tecnológicos como o incremento da capacidade para armazenar e processar informação em tempos da ordem dos femtosegundos que fazem interessante o estudo. Passou a ser possível combinar materiais distintos para se obter sistemas híbridos que apresentem propriedades ópticas não lineares otimizadas [8], como vidros dopados com nanocristais semicondutores (quantum dots), vidros contendo nanopartículas metálicas, corantes contendo nanopartículas, nanotubos de carbono e líquidos orgânicos com nanopartículas metálicas. Podemos destacar a grande influência que as

nanopartículas metálicas exercem sobre as propriedades refrativas de um sistema. Ao adicionar nanopartículas metálicas em um determinado hospedeiro, podemos observar um aumento significativo no índice de refração não linear, de origens eletrônica e térmica, do sistema. Obtendo um meio não linear mais eficiente para aplicações em chaveamento óptico, faz-se necessário identificar uma combinação adequada entre o hospedeiro e as nanopartículas metálicas que gerem um material com grande índice de refração não linear eletrônico, mas com pequeno índice de refração não linear térmico.

As propriedades ópticas não lineares das NPs têm sido foco de estudo em muitas áreas, especialmente no caso em que o material é um metal nobre por exibir a Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR, do inglês *Localized Surface Plasmon Resonance*) numa banda de extinção no regime visível [9]. A banda LSPR é sensível a mudanças no índice de refração próximo à nanopartícula metálica, provocando deslocamentos na banda de absorção, permitindo que sensores de LSPR sejam utilizados para diversas aplicações, tais como: detecção de líquidos e gases específicos, mudanças na temperatura ou unidade e sensores biológicos [10].

Quanto à caracterização das propriedades ópticas não lineares das NPs metálicas a técnica de varredura Z (*Z-scan*), proposta por Sheik-Bahae em 1989 [11], é amplamente usada, devido à simplicidade experimental e fácil análise do módulo e sinal do índice de refração e do coeficiente de absorção não linear, com uma alta precisão. Diversas extensões desta técnica foram propostas a fim de melhorar sua sensibilidade ou aplicabilidade. Nesta dissertação, apresentaremos as análises de dados experimentais da técnica de varredura Z mediante o método da Decomposição Gaussiana (método convencional) e mediante a equação integral da difração de Fresnel-Kirchhoff, que nos permite obter os parâmetros não lineares de até quinta ordem.

A presente dissertação encontra-se estruturada em quatro capítulos:

- No Capítulo 2, descrevemos um embasamento teórico voltado à óptica não linear, discutiremos a origem da não linearidade óptica ressaltando contribuições de terceira e quinta

ordens relacionadas ao índice de refração e coeficiente de absorção não linear. Apresentaremos também o efeito de lente induzida por resposta eletrônica e lente térmica. Em seguida, descreveremos as propriedades ópticas das nanopartículas metálicas e a sua influência sobre a resposta não linear devida ao efeito do campo local.

- No Capítulo 3, discutimos os resultados experimentais da técnica de varredura Z de colóides contendo nanopartículas de prata em acetona, variando a intensidade do laser e o fator de preenchimento do coloide. Usamos o método da decomposição gaussiana e a teoria do meio efetivo para obter o comportamento dos índices de refração e dos coeficientes de absorção não lineares de terceira e quinta ordem em relação ao fator de preenchimento. Também, mostramos os resultados do processo de automodulação de fase espacial por efeitos da susceptibilidade de terceira e quinta ordens e as análises e simulações usando a equação integral de difração de Fresnel-Kirchhoff.
- Para finalizar, no Capítulo 4 são apresentadas as conclusões deste trabalho e suas perspectivas.

As contribuições principais desta dissertação consistem da determinação experimental do índice de refração não linear de quinta ordem na ausência do índice de refração não linear de terceira ordem em colóides metálicos. Até o presente momento, não se conhece na literatura resultados que permitam o estudo das propriedades ópticas não lineares de quinta ordem isolando o termo de terceira ordem em colóides metálicos. Outra contribuição original é o estudo da formação dos padrões de difração em um meio opticamente delgado induzido pelos índices de refração não lineares de terceira e quinta ordem de origem eletrônica. Estas experiências fornecem a primeira observação do efeito de automodulação de fase espacial num coloide metálico, sem a influência de efeitos térmicos.

CAPÍTULO 2

Conceitos Básicos

2.1 Introdução

Ao longo da história da óptica, e de fato, até há relativamente pouco tempo, pensava-se que todos os meios ópticos eram lineares. As consequências desta hipótese são de longo alcance:

- As propriedades ópticas dos materiais, tais como o índice de refração e um coeficiente de absorção, são independentes da intensidade da luz.
- Um princípio fundamental da óptica clássica como o princípio da superposição, é aplicável.
- A frequência de luz nunca é alterada por atravessar um meio.
- Dois feixes de luz na mesma região de um meio, não tem nenhum efeito um sobre outro, de modo que a luz não pode ser utilizada para controlar a luz.

A operação do primeiro laser em 1960 nos permitiu analisar o comportamento da luz em materiais ópticos, em intensidades mais elevadas do que era possível anteriormente. Experiências realizadas na era pós-laser demonstram claramente que um meio óptico exibe um comportamento não linear, como é exemplificado pelas seguintes observações:

- O índice de refração, e, conseqüentemente, a velocidade da luz em um meio óptico não linear dependem da intensidade do campo.
- O princípio da superposição é violado em um meio óptico não linear.

- A frequência da luz se altera à medida que passa através de um meio óptico não linear; a luz pode mudar de vermelho para azul, por exemplo.
- Fótons interagem dentro dos confins de um meio óptico não linear, de modo que a luz pode, efetivamente, ser utilizada para controlar a luz.

O comportamento óptico não linear não é observado quando a luz viaja no espaço livre. A "não linearidade" reside no meio, através do qual a luz viaja. A interação da luz com a luz é, portanto, guiada pelo meio não linear. A presença de um campo óptico modifica as propriedades do meio, o qual por sua vez, modifica as características do campo original.

Neste capítulo, temos por objetivo explorar os conceitos físicos necessários para se compreender os efeitos ópticos não lineares devido à interação de um feixe laser com um meio não linear composto por nanopartículas metálicas.

2.2 Conceitos de óptica não linear

A óptica não linear é a disciplina da física na qual a densidade de polarização elétrica do meio é estudada como uma função não linear do campo eletromagnético da luz [12]. Sendo um amplo campo de pesquisa na propagação de ondas eletromagnéticas, a interação não linear entre a luz e a matéria conduz a um amplo espectro de fenômenos, tais como a conversão de frequência óptica, sólitons ópticos, conjugação de fase, e dispersão Raman. Além disso, muitas das ferramentas de análise utilizadas em óptica não linear são de caráter geral, tais como as técnicas perturbativas e considerações de simetria, e podem, igualmente bem, serem aplicadas em outras disciplinas da dinâmica não linear.

2.2.1 Efeitos ópticos não lineares; polarização não linear e susceptibilidade não linear

Em condições típicas de iluminação e temperatura, os materiais apresentam valores fixos em seu coeficiente de absorção, constante dielétrica e na polarização induzida. No entanto, quando se trabalha com feixes de luz muito intensos, estes valores não são mais constantes e dão origem ao que é conhecido como efeitos ópticos não lineares, devido a sua magnitude depender não linearmente do campo elétrico da luz incidente [13]. Vários efeitos não lineares são desenvolvidos como consequência do índice de refração não linear, estritamente da modulação espacial ou alterações na magnitude, devido à presença de ondas eletromagnéticas. Efeitos não lineares ocorrem em todos os dielétricos quando existem potências ópticas suficientemente grandes (campos eletromagnéticos intensos) propagando-se dentro deles. Os efeitos não lineares influem na capacidade de transmissão dos sistemas de comunicações ópticas através de fenômenos básicos.

As não linearidades podem ser classificadas em duas categorias:

- Aquelas produzidas devido à dependência do índice de refração com a intensidade do campo aplicado, que por sua vez é proporcional ao quadrado da amplitude, tais como: automodulação de fase (SPM, do inglês Self-Phase Modulation), modulação de fase cruzada (CPM, do inglês Cross-Phase Modulation) e a mistura de quatro ondas (FWM, do inglês Four Wave Mixing) [14][15].
- Aquelas produzidas por efeitos de dispersão na fibra, devido à interação de ondas de luz com fônons (vibrações moleculares), tais como: Espalhamento Raman estimulado (SRS, do inglês Stimulated Raman Scattering) e espalhamento Brillouin estimulado (SBS, do inglês Stimulated Brillouin Scattering) [16][17].

É importante notar que os efeitos não lineares dependem da potência do sinal transmitido.

Polarização e susceptibilidade não linear

Quando uma radiação óptica incide sobre um meio material, o campo elétrico $\mathbf{E}$ associado induz uma polarização elétrica $\mathbf{P}$. De um ponto de vista microscópico, um meio material pode ser descrito como um sistema composto por partículas carregadas positivamente (núcleos iônicos) e negativamente (elétrons). A origem desta polarização está relacionada com o surgimento de momentos de dipolos elétricos devido à existência destas partículas carregadas. Desta forma, a força associada com o campo elétrico aplicado produz um deslocamento relativo entre estas partículas de tal modo que as cargas positivas tendem a se moverem no sentido do campo, enquanto as cargas negativas mover-se-ão no sentido oposto. Deste deslocamento de cargas resulta o aparecimento de momentos de dipolos elétricos. Em geral, a polarização $\mathbf{P}$ é uma função de $\mathbf{E}$ que descreve completamente a resposta do meio ao campo aplicado, e na aproximação de dipolo elétrico, é definida como a média dos momentos de dipolos elétricos induzidos por unidade de volume.

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

Quando a luz incidente é de baixa intensidade, a polarização induzida varia lentamente com o campo elétrico aplicado. Assim, podemos descrever essa dependência pela expressão:

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

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

Por outro lado, quando incidimos um campo elétrico intenso, como aquele emitido por um laser [18], a resposta do meio torna-se não linear com o campo elétrico aplicado. Em geral, esta resposta não linear pode ser expressa escrevendo a polarização como uma expansão em série

de potências no campo elétrico da radiação óptica dada por:

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

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordens, respectivamente, e representam não linearidades de ordens superiores na resposta do meio material. Por simplicidade, consideramos aqui que $E(t)$ e $P(t)$ são grandezas escalares [13]. Portanto, da forma como as equações 2.1 e 2.2 estão escritas, descrevem somente as interações ópticas lineares e não lineares que ocorrem em um meio material sem perdas e sem dispersão, sendo $\chi^{(n)}$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) grandezas reais, escalares e constantes.

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

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

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

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

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

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

onde $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ e $\mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots$ são as contribuições linear e não linear da polarização do material, respectivamente. Como vemos nesta representação, a polarização é uma grandeza vetorial que depende explicitamente das frequências dos campos ópticos envolvidos no processo analisado. Assim, podemos obter uma expressão mais geral para a polarização, no domínio da frequência, semelhante à serie dada pela equação 2.2, dada por:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \right], \quad (2.6)$$

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

Como todo fenômeno eletromagnético, a propagação da luz num sistema material não linear também é governada pelas equações de Maxwell, onde, supondo um meio sem densidades de carga ($\rho = 0$) e de corrente livre ($\mathbf{J} = \mathbf{0}$), podemos escrever

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (2.7)$$

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

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

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

onde $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$ são os vetores de campo elétrico e magnético, respectivamente, $\mathbf{D}$ é o vetor deslo-

camento elétrico e $\mathbf{B}$ é o vetor densidade de fluxo magnético.

Os vetores $\mathbf{D}$ e $\mathbf{B}$ originam-se da resposta aos campos elétricos e magnético $\mathbf{E}$ e $\mathbf{H}$, respectivamente, propagando-se no meio, e estão ligados com eles através das seguintes relações constitutivas

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.11)$$

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

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, $\mathbf{P}$ e $\mathbf{M}$ são as polarizações elétricas e magnéticas induzidas.

Se consideramos um meio não magnético, temos $\mathbf{M} = \mathbf{0}$, e também que a não linearidade do material será incluída através da relação constitutiva dada pela equação 2.11, separando a polarização nas suas contribuições linear e não linear, fazendo $\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$, podemos reescrever o vetor deslocamento elétrico da seguinte forma:

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

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

Usando as equações de Maxwell podemos obter a equação de onda que descreve a propagação de luz num meio não linear. Seguindo o procedimento padrão para se obter a equação de onda, tomamos o rotacional da equação 2.9, mudamos a ordem das derivadas espacial e temporal no lado direito da igualdade na equação resultante, e usando as equações 2.12 e 2.10, obtemos:

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

Substituindo o valor de D usando a equação 2.13, sabendo que $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ é a velocidade da luz no vácuo e mediante a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, podemos reescrever

a equação anterior como segue:

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

Esta equação é a forma mais geral da equação de onda usada na óptica não linear. Considerando que o primeiro termo do lado esquerdo dessa equação pode ser desprezado na maioria dos casos que são de interesse na óptica não linear, por exemplo, se $\mathbf{E}$ é descrito como uma onda plana transversal, este termo se anula. Deste modo, podemos escrever a equação de onda da seguinte forma:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{D}^{(1)}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (2.16)$$

Se considerarmos o caso mais simples, de um meio não linear isotrópico, sem perda e sem dispersão ($\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$), a equação de onda assume a seguinte forma:

$$-\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\epsilon}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}^{(NL)}}{\partial t^2}. \quad (2.17)$$

Pode-se observar que esta equação tem a forma de uma equação de onda não homogênea, onde a polarização não linear atua como uma fonte de novas componentes de frequência do campo eletromagnético.

2.2.2 Modelo do oscilador anarmônico

O modelo de Lorentz do átomo, que trata o átomo como um oscilador harmônico, é conhecido por fornecer uma descrição muito boa das propriedades ópticas lineares de vapores atômicos e sólidos não metálicos. Este modelo basicamente descreve o movimento de um elétron ligado ao núcleo atômico, no qual permite calcular o deslocamento feito pelo elétron devido à aplicação de um campo eletromagnético, com o qual podemos obter a polarização induzida no meio e posteriormente a susceptibilidade, que é a responsável pelas propriedades lineares da refração

e absorção. Assim, é necessário estender este modelo permitindo a possibilidade de uma não linearidade na força de recuperação exercida sobre o elétron. Então, podemos associar a este modelo a equação de um oscilador harmônico forçado, da seguinte maneira:

$$m \left[\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}} - (\xi^{(2)} \tilde{\mathbf{x}}^2 + \xi^{(3)} \tilde{\mathbf{x}}^3 + \dots) \right] = -e\tilde{\mathbf{E}}(t), \quad (2.18)$$

onde $\tilde{\mathbf{x}}$ é o deslocamento da posição média¹, Ω é a frequência de ressonância, Γ é uma constante de amortecimento, e e m são a carga e massa do elétron, respectivamente. O termo do lado direito é relacionado à força exercida sobre o elétron pelo campo aplicado. Do lado esquerdo vemos que o primeiro e terceiro termos estão relacionados ao oscilador harmônico simples, o segundo termo é devido ao amortecimento e o quarto termo é devido a interações anarmônicas.

Consideraremos agora a situação em que o campo elétrico é intenso o suficiente para tornar relevantes alguns termos anarmônicos da equação 2.18, mas vamos supor que os coeficientes que multiplicam as potências pares dos termos anarmônicos são nulos $\xi^{(2n)} = 0$. Este é o caso específico de um material que possui simetria de inversão [19]. Supondo que apenas o termo anarmônico de terceira ordem é relevante devido à intensidade do campo incidente, a equação 2.18, torna-se:

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}} - \xi^{(3)} [\tilde{\mathbf{x}} \cdot \tilde{\mathbf{x}}] \tilde{\mathbf{x}} = -\frac{e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}. \quad (2.19)$$

Considerando que o campo elétrico é dado por:

$$\tilde{\mathbf{E}}(r, t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (2.20)$$

podemos ver que nosso campo tem três frequências que podem ser distintas; isto se deve ao fato de que queremos obter a solução mais geral possível para a interação de terceira ordem.

Podemos resolver a equação 2.19, utilizando um método perturbativo análogo ao de Rayleigh-Schrödinger [13], que consiste em substituir $E(t)$ por $\lambda E(t)$ onde λ representa a intensidade

¹Neste trabalho, usamos o til ($\sim$), para denotar uma quantidade que varia rapidamente com o tempo.

da perturbação. Desta maneira, podemos ver que as soluções possíveis são dadas por uma série de potências do parâmetro λ como:

$$\tilde{\mathbf{x}}(t) = \lambda \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)} + \lambda^3 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)} + \dots \quad (2.21)$$

Temos, pois, substituindo a equação 2.21 na equação 2.19, o seguinte sistema:

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(1)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(1)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} = \frac{-\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}, \quad (2.22)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(2)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)} = 0, \quad (2.23)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(3)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)} - \xi^{(3)} \left[\tilde{\mathbf{x}}^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} \right] \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} = 0, \quad (2.24)$$

de forma que para os termos proporcionais a λ , λ^2 e λ^3 , respectivamente.

Usando:

$$\tilde{\mathbf{x}}^{(1)}(t) = \sum \tilde{\mathbf{x}}^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (2.25)$$

resolvemos a equação 2.22 e obtemos:

$$\mathbf{x}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)}, \quad (2.26)$$

onde $D(\omega_n) = \Omega^2 - 2i\Gamma\omega_n - \omega_n^2$. A polarização linear no domínio da frequência é dada por:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = -Ne\mathbf{x}^{(1)}(\omega_n), \quad (2.27)$$

pois é a soma de todos os N momentos de dipolo induzidos no material. Substituindo a equação 2.26 em 2.27 obtemos

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2\mathbf{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)}. \quad (2.28)$$

Neste contexto, podemos expressar a polarização em termos da susceptibilidade linear nas

componentes cartesianas como:

$$P_i^{(1)}(\omega_n) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_j(\omega_n), \quad (2.29)$$

onde

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta_{ij} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m D(\omega_n)} \delta_{ij}. \quad (2.30)$$

A resposta de segunda ordem do sistema é dada pela solução da equação 2.23 e desde que esta é a equação para um oscilador amortecido, cuja solução para o estado estacionário se anula, obtemos

$$\tilde{\mathbf{x}}^{(2)} = 0. \quad (2.31)$$

Para encontrarmos $\tilde{\mathbf{x}}^{(3)}(\omega_q)$, substituímos a equação 2.26 e a equação 2.25 na equação 2.24. Procedendo analogamente ao que foi feito para $\mathbf{x}^{(1)}$, no domínio da frequência, obtemos

$$\mathbf{x}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{mnp} \frac{\xi^{(3)} e^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)}, \quad (2.32)$$

onde $D(\omega_q) = \Omega^2 - 2i\Gamma\omega_q - \omega_q^2$ e considerando um caso onde $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$. Semelhante ao caso linear, obtemos o termo de polarização de terceira ordem, dada por

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) = -Ne\mathbf{x}^{(3)}(\omega_q). \quad (2.33)$$

Substituindo a equação 2.32 na equação 2.33, podemos escrever cada uma das componentes cartesianas da polarização não linear de terceira ordem como

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{mnp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p), \quad (2.34)$$

onde

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 \delta_{ij} \delta_{kl}}{\epsilon_0 m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)}. \quad (2.35)$$

Embora correta, a equação 2.35 não mostra explicitamente a simetria da interação que surge devido ao fato de que a escolha de quem nomeamos $E_j(\omega_m)$, $E_k(\omega_n)$ e $E_l(\omega_p)$ é arbitrária. Convencionalmente, a equação anterior pode ser reescrita de maneira tal que mostre esta simetria, conhecida como simetria de permutação intrínseca. Como existem seis permutações nas quais os campos podem ser tomados, definimos a susceptibilidade de terceira ordem como sendo um sexto da soma das seis expressões análogas a equação 2.35 com os campos em todas as ordens possíveis. Fazendo uso destas considerações, vemos que apenas três contribuições distintas ocorrem e a susceptibilidade não linear de terceira ordem pode ser dada pela seguinte expressão:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 [\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{kj}]}{3\epsilon_0 m^3 D(\omega_m)D(\omega_n)D(\omega_p)D(\omega_q)}. \quad (2.36)$$

Para simplificar a notação, usaremos $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$. Para materiais isotrópicos, a susceptibilidade não linear de terceira ordem possui as seguintes propriedades de simetria [20].

$$\begin{aligned} \chi_{1111}^{(3)} &= \chi_{2222}^{(3)}, \\ \chi_{1122}^{(3)} &= \chi_{1133}^{(3)} = \chi_{2211}^{(3)} = \chi_{2233}^{(3)} = \chi_{3311}^{(3)} = \chi_{3322}^{(3)}, \\ \chi_{1212}^{(3)} &= \chi_{1313}^{(3)} = \chi_{2323}^{(3)} = \chi_{2121}^{(3)} = \chi_{3131}^{(3)} = \chi_{3232}^{(3)}, \\ \chi_{1221}^{(3)} &= \chi_{1331}^{(3)} = \chi_{2112}^{(3)} = \chi_{2332}^{(3)} = \chi_{3113}^{(3)} = \chi_{3223}^{(3)}, \end{aligned} \quad (2.37)$$

de forma que somente os 21 termos acima dos 81 são não nulos.

Devemos atentar ao fato que os quatro tipos de elementos de $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega)$ que são diferentes de zero, estão relacionados entre si, pela expressão [21]:

$$\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = \chi_{1122}^{(3)}(\omega) + \chi_{1212}^{(3)}(\omega) + \chi_{1221}^{(3)}(\omega). \quad (2.38)$$

De uma forma compacta, a susceptibilidade pode ser expressa por

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \chi_{1212}^{(3)} \delta_{ik} \delta_{jl} + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il} \delta_{kj}. \quad (2.39)$$

Consideremos agora o caso do índice de refração não linear, que está associado ao elemento degenerado em frequências $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$. Para esta frequência, temos que a condição de simetria de permutação intrínseca requer que $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)}$. Assim temos que

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl}) + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il} \delta_{kj}. \quad (2.40)$$

A polarização não linear para o caso do índice de refração não linear é então dada por:

$$P_i^{(3)}(\omega) = 3\epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(-\omega), \quad (2.41)$$

de modo que, substituindo a equação 2.40 na equação 2.41 e considerando o carácter tensorial, obtemos

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = 6\epsilon_0 \chi_{1122}^{(3)} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{E} + 3\epsilon_0 \chi_{1221}^{(3)} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}^*, \quad (2.42)$$

onde podemos associar elementos do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem da equação acima a dois coeficientes A e B , segundo a notação de Maker e Terhune [22], de forma que:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = 3\epsilon_0 A (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{E} + \epsilon_0 B (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}^*. \quad (2.43)$$

Supondo agora que os campos possuem polarização linear na mesma direção, temos pois que a susceptibilidade não linear pode ser dada em função dos coeficientes A e B por

$$3\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = A + \frac{1}{2}B. \quad (2.44)$$

2.2.3 Refração não linear

Um dos efeitos causados pelos campos elétricos associados com os feixes intensos dos lasers é a mudança momentânea do índice de refração do material representada por $n = n_0 + \Delta n$, onde n_0 é o índice de refração linear e Δn é a mudança do índice de refração induzida pelo feixe óptico. Esta mudança Δn no índice de refração do material é frequentemente denominada como refração não linear. O surgimento do índice de refração não linear é devido a uma série de fenômenos físicos diferentes. As contribuições mais importantes podem ser dadas por:

$$n_2 = n_2(\text{eletrônico}) + n_2(\text{nuclear}) + n_2(\text{eletrostricção}) + n_2(\text{térmico}). \quad (2.45)$$

O termo eletrônico se deve às deformações dos orbitais eletrônicos e possui uma resposta praticamente instantânea quando comparado ao pulso de luz laser incidente, sendo da ordem de fentosegundos (comparado a frequência de transições ópticas de elétrons ligados). O termo nuclear é caracterizado pelo tempo de resposta na ordem da escala temporal de movimentos nucleares, em torno de um picosegundo. Esta resposta pode ser considerada lenta em relação à resposta eletrônica.

Os efeitos de eletrostricção são ocasionados pela variação do índice de refração causado pela deformação induzida pelo campo elétrico do laser, ou seja, há um deslocamento das moléculas para as regiões de maior intensidade do campo elétrico ocasionando uma variação na densidade do meio. É esperado que este processo responda na escala do tempo ω/v ou maior, onde ω é o raio do feixe laser incidente e v é a velocidade do som no meio.

O efeito térmico produz uma mudança do índice de refração devido a um aquecimento no local em que a amostra absorve luz. O tempo de resposta é mais longo (milissegundos) e depende das propriedades térmicas do material.

Nesta seção, discutiremos brevemente o primeiro termo por tratar-se do mecanismo que deu origem às não linearidades observadas no coloide caracterizado neste trabalho. Os efeitos de

eletrostricção são minimizados por trabalharmos com pulsos de duração de 80 *ps*. Os efeitos térmicos também não serão relevantes porque trabalharemos com baixa taxa de repetição de pulsos ópticos.

Índice de refração não linear devido à polarização eletrônica

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

Para tanto, considere uma onda monocromática incidindo sobre um meio centrossimétrico com não linearidade de terceira ordem. A polarização não linear induzida neste material pode ser expressa como:

$$\mathbf{P}^{(NL)}(\omega) = 3\varepsilon_0\chi_{1111}^{(3)} |\mathbf{E}(\omega)|^2 \mathbf{E}, \quad (2.46)$$

onde o fator 3 corresponde à soma de três comutações da onda incidente e $\chi^{(3)}$ toma a forma de uma constante devido ao meio ser isotrópico.

A polarização total pode ser expressa como a soma dos termos da polarização linear mais o da polarização não linear, de forma que

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi^{(1)}(\omega)\mathbf{E}(\omega) + 3\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2 \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0\chi_{ef}(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (2.47)$$

onde a susceptibilidade efetiva do meio, $\chi_{ef}(\omega)$, pode ser expressa como função do campo elétrico. Substituindo a equação 2.47 na expressão que associa a polarização ao vetor deslocamento $D = \epsilon_0 E + P$, observamos que a constante dielétrica do meio pode ser dada por

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0 \{1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2\}. \quad (2.48)$$

Por outro lado, sabemos que a constante elétrica de um material também pode ser dada por:

$$\epsilon(\omega) = \left(n + i\frac{\alpha c}{2\omega}\right)^2, \quad (2.49)$$

onde α representa o coeficiente de absorção e c a velocidade da luz. Para o caso em que a absorção do material é muito menor que o índice de refração, de forma que esta possa ser desprezada, e considerando somente a parte real desta equação, obtemos que o índice de refração pode ser dado por

$$n = n_0 \left(1 + \frac{3 \operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)] |\mathbf{E}(\omega)|^2}{n_0^2}\right)^{\frac{1}{2}} \approx n_0 + \frac{3}{2} \frac{\operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)] |\mathbf{E}(\omega)|^2}{n_0}. \quad (2.50)$$

Para um grande número de materiais, podemos modelar o índice de refração como uma função linear da intensidade do campo incidente, ou seja,

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.51)$$

onde $I = 2n_0\epsilon_0 c |\mathbf{E}(\omega)|^2$ é a intensidade do campo incidente e n_2 é definido como índice de refração não linear de terceira ordem do material. Com as duas equações anteriores podemos relacionar o coeficiente de refração não linear à parte real do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem.

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{\operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)]}{n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (2.52)$$

Os materiais não absorvedores que apresentam a característica definida na equação 2.51, ou seja, a mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico são chamados de materiais tipo Kerr.

2.2.4 Absorção não linear

Outro processo não linear, associado com a interação de um feixe laser com um meio não linear, é a absorção não linear. Mecanismos físicos de diferentes naturezas podem contribuir para a absorção não linear, por exemplo: pode estar associada com a absorção de dois fótons, absorção do estado excitado (absorção saturável ou absorção saturável reversa), e absorção multifotônica em geral.

Absorção de dois fótons

Este processo envolve a absorção simultânea de dois fótons entre dois estados sem que exista uma ressonância real para uma transição intermediária de um fóton.

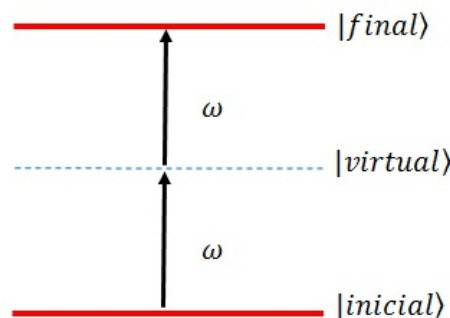


Figura 2.1 Diagrama de níveis de energia para a absorção de dois fótons. As linhas sólidas estão representando os níveis de energias reais (estados reais) e a linha tracejada está representando o nível virtual (estado virtual).

Este processo está representado na figura 2.1 e a absorção ocorre envolvendo estados virtuais. Para que o processo de absorção de dois fótons seja eficiente, os fótons devem ser forneci-

dos numa taxa suficientemente alta para que exista uma probabilidade razoável de que os dois fótons estejam presentes simultaneamente, o que torna o processo de absorção de dois fótons dependente da intensidade do feixe de laser incidente.

Este processo óptico não linear está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade não linear. Conforme o procedimento seguido para a refração não linear, deduzimos a expressão para o coeficiente de dois fótons. Para isso, igualamos as partes imaginárias das equações 2.48 e 2.49, onde obtemos:

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{nc} \text{Im}(\chi^{(3)}) |\mathbf{E}(\omega)|^2. \quad (2.53)$$

Considerando o termo da refração linear ($n = n_0$) e a intensidade do feixe óptico proporcional à amplitude do campo elétrico, temos:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) I. \quad (2.54)$$

Também podemos modelar o coeficiente de absorção como uma função linear da intensidade do campo incidente,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I, \quad (2.55)$$

onde $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0 c} \text{Im}(\chi^{(1)})$ é o coeficiente de absorção linear, e α_2 o coeficiente de absorção não linear que está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem mediante:

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (2.56)$$

Absorção saturada

É um fenómeno óptico não linear, em que a absorção óptica de um material diminui com

o aumento da intensidade da luz. Tais materiais são também referidos como absorvedores saturáveis. Quando a intensidade da luz incidente é suficientemente alta, os elétrons do estado fundamental de um absorvedor saturável são excitados para um estado de energia superior, em uma taxa tal que não há tempo suficiente para eles decaírem ao estado fundamental. Então as populações dos dois estados ficam iguais. Toda transição para o estado excitado tem uma transição induzida para o estado fundamental. Portanto aumentando-se a intensidade incidente não haverá crescimento do número de fótons absorvidos. A figura 2.2 mostra uma dependência não linear da transmitância em relação a intensidade de luz.

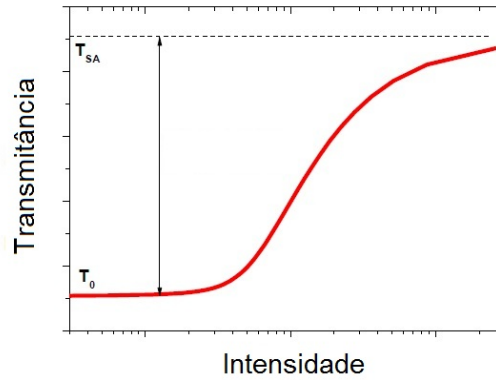


Figura 2.2 Transmitância em função da intensidade da luz incidente para um absorvedor saturável.

Este fenômeno é descrito por um coeficiente de absorção que depende da intensidade incidente da radiação laser mediante a expressão:

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + I/I_s}, \quad (2.57)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção de baixa intensidade, e I_s é um parâmetro conhecido como a intensidade de saturação.

O efeito de absorção saturada está representado na figura 2.2.

2.2.5 Autofocalização e Autodesfocalização

Uma notável consequência da dependência do índice de refração não linear com a intensidade é o efeito de autofocalização. Este é um processo óptico não linear induzido pela mudança no índice de refração de materiais submetidos a intensa radiação eletromagnética, que provoca o confinamento do feixe e o focaliza em uma pequena região, dentro ou fora do material, por isso é considerado um efeito de lente induzida. A autofocalização é o resultado de uma distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante sua propagação no material.

Considere um feixe de perfil transversal gaussiano, propagando-se em um meio com um índice de refração n dado por $n = n_0 + \Delta n$. Se Δn for positivo, a parte central do feixe, por ter maior intensidade, deverá experimentar um maior índice de refração que as bordas e, portanto, viaja com menor velocidade. Consequentemente, como o feixe viaja em um meio, a frente de onda original do feixe fica progressivamente mais distorcida, como vemos na Figura 2.3. Esta distorção é similar ao imposto a um feixe por uma lente positiva, ou seja, convergente. Desde que a propagação do raio óptico é na direção perpendicular à frente de onda, o feixe aparentará ser focalizado por ele mesmo, isto é, o feixe se autofocaliza.

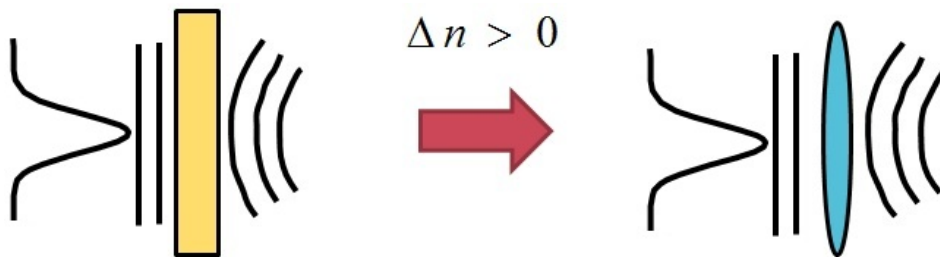


Figura 2.3 Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.

Considerando meios não lineares onde a mudança no diâmetro do feixe dentro do mesmo possa ser desprezada, isto é, meios ditos finos, temos que o efeito de autofocalização é chamado autoação externa. Em casos contrários ao descrito anteriormente, temos que o efeito é de autoação interna, ou seja, ele focaliza no meio. Se Δn for positivo, o índice de refração aumenta com a intensidade do feixe óptico e o meio se comporta como uma lente fina convergente. De

forma oposta, se Δn for negativo, a distorção na frente de onda do feixe é oposta àquela causada pela autofocalização e o feixe diverge, como pode ser visto na Figura 2.4. Neste caso, o meio se comporta como uma lente divergente e o efeito é chamado de autodesfocalização.

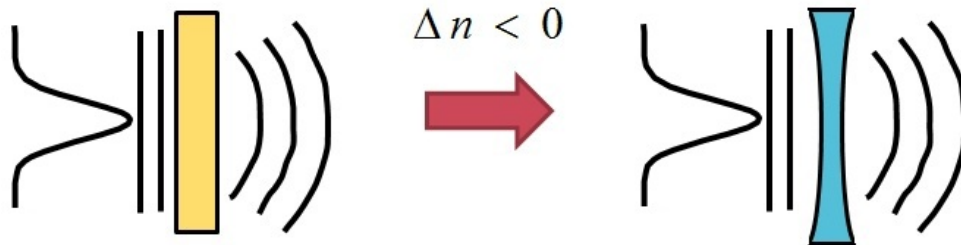


Figura 2.4 Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano.

Além da autofocalização existem outros fenômenos de auto-ação, tais como automodulação de fase, autoaprisionamento, etc. Em geral, o efeito de autofocalização é responsável por danos ópticos em materiais. Se o mecanismo que origina a refração não linear é o efeito Kerr óptico, a lente induzida é referida como lente tipo Kerr, contudo, se o efeito é térmico a lente induzida é referida como lente térmica. Os efeitos de autoação (autofocalização e autodesfocalização) são empregados, na técnica de varredura Z, para medir a variação do índice de refração do material em relação à intensidade. Discutiremos detalhes desta técnica no Apêndice B.

2.2.6 Mecanismos físicos para a polarização não linear

Similarmente à polarização linear na matéria, vários mecanismos são responsáveis pela polarização não linear. Dependendo das frequências dos campos aplicados e das polarizações não lineares resultantes, os possíveis mecanismos podem contribuir de uma maior ou menor forma. Para campos electromagnéticos comparavelmente baixos, todos os mecanismos descritos abaixo, com exceção do último, podem ser considerados como sendo estritamente lineares. As não linearidades aparecem quando os campos são aumentados grandemente. Então, baseados nisto descrevemos alguns mecanismos físicos que podem provocar respostas da polarização não linear no meio.

- **Polarização eletrônica**

Denota a distorção da camada externa da nuvem eletrônica de átomos, íons e moléculas, respectivamente, em gases, líquidos ou sólidos induzida pela ação de um campo óptico, em relação ao estado não perturbado. Este mecanismo tem o tempo de resposta muito rápida ($< 10^{-15}$ s). Vários efeitos de mistura de frequências ópticas se baseiam neste mecanismo, tais como geração de segundo e terceiro harmônicos, efeito de soma de frequência, oscilação paramétrica óptica, interação paramétrica de quatro fótons.

- **Polarização iônica**

Denota a contribuição de um campo óptico que induz movimentos relativos (vibração, rotação, etc) entre o núcleos (ou íons) dentro de uma molécula. O tempo de resposta deste mecanismo é aproximadamente 10^{-12} segundos. Os efeitos que obedecem este mecanismo são: *Raman resonance-enhanced four-wave-mixing effect*, *Raman enhanced refractive index change*.

- **Reorientação molecular**

Denota a contribuição adicional da polarização elétrica de um campo óptico induzindo uma reorientação de moléculas anisotrópicas em um líquido. O tempo de resposta deste processo é dependente da viscosidade rotacional das moléculas no líquido e é aproximadamente da ordem de 10^{-12} - 10^{-13} segundos. Alguns efeitos baseados neste mecanismo são: Espalhamento Kerr estimulado, Efeito Kerr relacionado a mudança do índice refração.

- **Movimento acústico induzido**

Denota a contribuição da polarização de um campo óptico induzindo um movimento acústico macroscópico relacionado com a denominada interação de eletrostricção. O tempo de resposta deste mecanismo é da ordem de 10^{-9} - 10^{-10} segundos, dependendo do meio. Entre os efeitos que obedecem este mecanismo podemos citar o espalhamento de Brillouin, efeito de autofocalização, optical breakdown.

- **Mudança de população induzida**

As distribuições das moléculas em seus diferentes autoestados podem ser alteradas pela absorção de um ou dois fótons ou de outras interações ressonantes (por exemplo, transição Raman), que pode dar origem a uma contribuição adicional para a polarização do meio. O tempo de resposta desta contribuição depende fortemente das propriedades dinâmicas de transição e relaxação molecular para um meio característico, mas em geral, é mais lenta do que os mecanismos acima discutidos. Exemplos disso são os processos não lineares de ressonância amplificada.

- **Redistribuição espacial de elétrons**

Portadores de carga excitados em sólidos (elétrons ou buracos) podem ser redistribuídos espacialmente devido a um padrão de luz espacialmente modulado. Este é um grande efeito em todos os materiais chamados fotorrefrativos. O tempo de resposta depende da mobilidade dos portadores e do campo elétrico interno. Em geral, este mecanismo é lento em comparação com os tempos de resposta até aqui discutidos. Exemplos são todos os processos que podem ser resumidos no termo da não linearidade fotorrefrativa.

- **Redistribuição espacial de íons**

Existem alguns materiais em que se redistribuem os íons em lugar de elétrons mediante um padrão de luz espacialmente modulado. Obviamente este efeito novamente é consideravelmente mais lento e de menor importância no âmbito dos materiais fotorrefrativos.

Finalmente, para uma dada condição de interação entre um campo laser e um meio, é muito importante determinar o tipo de processo não linear e o principal mecanismo que contribui nesse processo.

2.2.7 Influência do campo local sobre os efeitos não lineares

O campo que induz uma transição óptica em um meio material é denominado de campo local, e é diferente do campo externo e do campo médio dentro do meio para densidades atômicas do sistema maiores a 10^{15} átomos/cm³ [23]. A fim de explicar os efeitos de campo local sobre as propriedades ópticas de um material, é necessário utilizar um modelo apropriado que relacione o campo local com seus análogos macroscópicos, isto é, o campo médio e a polarização.

Para um meio homogêneo o campo local pode ser relacionado com o campo médio macroscópico $\tilde{\mathbf{E}}$ da seguinte forma

$$\tilde{\mathbf{E}}_{loc} = L\tilde{\mathbf{E}}, \quad (2.58)$$

onde L é o fator de correção de campo local. Um modelo para descrever os efeitos de campo local em um material homogêneo é o Modelo de Lorentz, que de forma simples, trata o meio como uma rede cúbica de dipolos pontuais do mesmo tipo e define o campo local como a soma do campo externo mais o campo de interação. No caso de um sistema molecular é o campo que as outras moléculas polarizadas, devido ao campo incidente, criam sobre a molécula de interesse dentro de uma cavidade esférica imaginária de raio muito maior do que a distância entre os dipolos e muito menor do que o comprimento de onda óptico. As contribuições para o campo local dos dipolos situados no interior da cavidade esférica são contabilizadas exatamente, enquanto que os dipolos fora da cavidade são tratados como uma distribuição uniforme, caracterizado pela polarização média macroscópica. Esta abordagem produz a seguinte expressão [24, 25]

$$\tilde{\mathbf{E}}_{loc} = \tilde{\mathbf{E}} + \frac{1}{3\epsilon_0}\tilde{\mathbf{P}}. \quad (2.59)$$

Em 1962, Bloembergen e colaboradores mostraram como incluir os efeitos de campo local em interações ópticas não lineares envolvendo materiais homogêneos. Com o objetivo de demonstrar como os efeitos de campo local modificam a susceptibilidade óptica não linear,

consideraremos o caso mais simples de um meio homogêneo centrossimétrico que pode ser descrito pelo modelo de Lorentz do campo local, onde a polarização pode ser representada como a soma de um termo linear mais termos não lineares

$$\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{P}}^L + \tilde{\mathbf{P}}^{NL}. \quad (2.60)$$

Representamos a contribuição linear, em relação ao campo local, mediante a seguinte expressão:

$$\tilde{\mathbf{P}}^L = N\epsilon_0\gamma^{(1)}\tilde{\mathbf{E}}_{loc} = N\epsilon_0\gamma^{(1)} \left[\tilde{\mathbf{E}} + \frac{1}{3\epsilon_0}\tilde{\mathbf{P}}^L + \frac{1}{3\epsilon_0}\tilde{\mathbf{P}}^{NL} \right], \quad (2.61)$$

onde $\gamma^{(1)}$ expressa a polarizabilidade linear. Simultaneamente podemos expressar a constante dielétrica linear $\epsilon^{(1)}$ em termos do valor $N\gamma^{(1)}$ que representa a densidade de número de moléculas que possuem polarizabilidade linear $\gamma^{(1)}$ da seguinte forma:

$$\epsilon^{(1)} = 1 + \chi^{(1)} = 1 + \frac{N\gamma^{(1)}}{1 - \frac{1}{3}N\gamma^{(1)}}. \quad (2.62)$$

Usando a equação 2.62, podemos obter uma expressão para a polarização linear com relação ao campo local em termos da constante dielétrica linear

$$\tilde{\mathbf{P}}^L = \left(\epsilon^{(1)} - 1 \right) \left[\epsilon_0\tilde{\mathbf{E}} + \frac{1}{3}\tilde{\mathbf{P}}^{NL} \right]. \quad (2.63)$$

Além disso, podemos expressar o vetor deslocamento como:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \epsilon_0\tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0\tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}}^L + \tilde{\mathbf{P}}^{NL}. \quad (2.64)$$

Substituindo a equação 2.63 em 2.64, obtemos:

$$\tilde{\mathbf{D}} = \epsilon_0\epsilon^{(1)}\tilde{\mathbf{E}} + \left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} \right) \tilde{\mathbf{P}}^{NL}, \quad (2.65)$$

onde pode-se observar que o termo da polarização não linear aparece multiplicado por um fator $(\epsilon^{(1)} + 2)/3$, que representa o fator de correção de campo local de Lorentz (L_{Lor}). E devido ao termo adicionado, Bloembergen, em 1965, introduziu a denominação de “Polarização de fonte não linear” ($\tilde{\mathbf{P}}^{NLS}$), definido por:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{NLS} = \left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} \right) \tilde{\mathbf{P}}^{NL}. \quad (2.66)$$

Também, para uma boa aproximação podemos relacionar os campos locais e macroscópicos por substituir $\tilde{\mathbf{P}}$ e $\tilde{\mathbf{P}}^{(L)}$ na equação 2.59, obtendo:

$$\tilde{\mathbf{E}}_{loc} = \left(\frac{\epsilon^{(1)} + 2}{3} \right) \tilde{\mathbf{E}} = L_{Lor} \tilde{\mathbf{E}}. \quad (2.67)$$

Da substituição da expressão 2.63 da polarização linear na equação 2.60 obtemos a seguinte expressão para a polarização total,

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{\mathbf{E}} + \tilde{\mathbf{P}}^{NLS}. \quad (2.68)$$

Se limitarmos nossas considerações para as não linearidades de terceira ordem, então podemos expressar a polarização não linear de terceira ordem da seguinte forma:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = N \epsilon_0 \gamma^{(3)} |\tilde{\mathbf{E}}_{loc}|^2 \tilde{\mathbf{E}}_{loc}, \quad (2.69)$$

onde $\gamma^{(3)}$ expressa a polarizabilidade não linear de terceira ordem. Mediante a substituição da equação 2.59 do campo local na equação anterior e desprezando os termos das polarizações não lineares de altas ordens, obtemos

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = 3N \epsilon_0 \gamma^{(3)} |\tilde{L}_{Lor}|^2 \tilde{L}_{Lor} |\tilde{\mathbf{E}}|^2 \tilde{\mathbf{E}}. \quad (2.70)$$

Usando as equações 2.66, 2.68 e 2.70 com $\tilde{\mathbf{P}}^{NL} = \tilde{\mathbf{P}}^{(3)}$, obtemos a expressão final para a polarização total como:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{\mathbf{E}} + 3N\epsilon_0 \gamma^{(3)} |\tilde{L}_{Lor}|^2 \tilde{L}_{Lor}^2 |\tilde{\mathbf{E}}|^2 \tilde{\mathbf{E}}. \quad (2.71)$$

Alternativamente, a polarização total pode ser representada como uma expansão em série de Taylor, como na equação 2.47, e como consequência obtemos as expressões para a susceptibilidade linear e não linear de terceira ordem da seguinte forma:

$$\chi^{(1)} = N\gamma^{(1)} \tilde{L}_{Lor}, \quad (2.72)$$

$$\chi^{(3)} = N\gamma^{(3)} |\tilde{L}_{Lor}|^2 \tilde{L}_{Lor}. \quad (2.73)$$

Por inspeção destas equações, pode-se ver que a susceptibilidade óptica linear depende em primeira potência do fator de correção de campo local, enquanto que a susceptibilidade não linear de terceira ordem está influenciada com a terceira potência do (L_{Lor}). Esta potência extra na expressão para $\chi^{(3)}$, deriva-se da polarização de fonte não linear 2.66. A implicação física é que a presença da polarização não linear modifica a resposta linear óptica do material propriamente dito. Claramente, a influência do campo local na resposta óptica não linear é muito mais significativa do que nas propriedades lineares, uma vez que depende da ordem de não linearidade.

2.3 Nanopartículas metálicas

As nanopartículas metálicas têm sido intensamente investigadas durante os últimos anos. Suas características como: tamanho, cristalinidade, forma e distribuição espacial na amostra são fatores que definem suas propriedades. A dimensão de uma nanopartícula não possui um va-

lor padrão, os intervalos designados geralmente variam de 1 a 100 *nm*, se for superior a esta dimensão são considerados micropartículas.

A maior parte dos sólidos têm uma estrutura cristalina, onde os átomos estão dispostos regularmente e de forma ordenada, como é o caso das nanopartículas metálicas e estas se cristalizam em três estruturas cristalinas diferentes, ou redes de Bravais, que possuem um arranjo tridimensional as quais são mostradas na Figura 2.5.

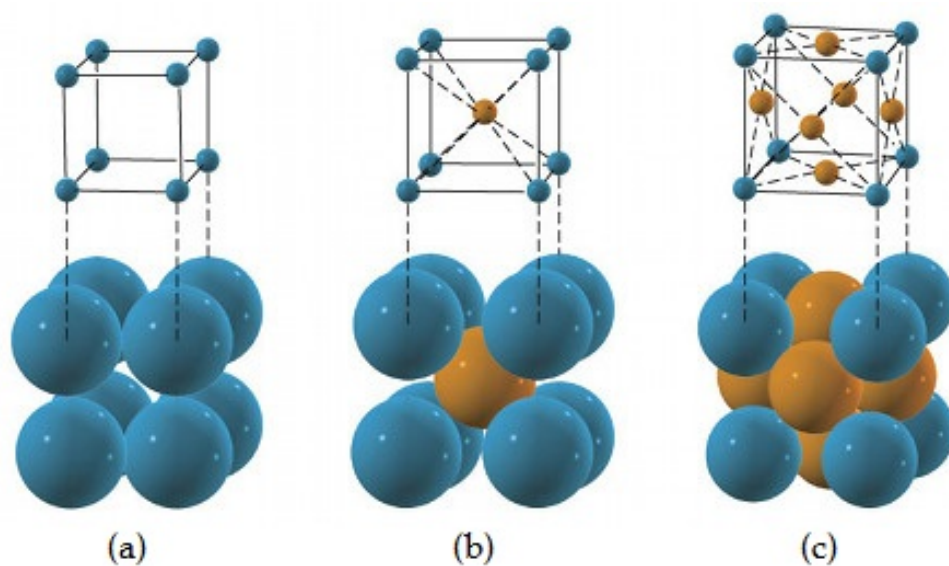


Figura 2.5 Células unitárias cúbicas das redes de Bravais (a) célula cúbica, (b) célula cúbica de corpo centrado, (c) célula cúbica de face centrada

Em escala nanométrica, a maioria das nanopartículas metálicas possuem estrutura cúbica de face centrada (FCC). As propriedades destas são geralmente muito diferentes daqueles metais no nível micro e macro. Tang e Ouyang [26] estudaram o efeito da cristalinidade de nanopartículas esféricas de prata. Estas tinham a mesma forma e tamanho, a única variação foi a quantidade e tipo de defeitos. Os autores demonstraram que os defeitos cristalinos modificam a reatividade, o módulo de elasticidade e as propriedades fotofísicas das nanopartículas de prata.

Recentemente, as propriedades ópticas de diversas nanopartículas metálicas causaram grande interesse devido ao uso potencial como catalisadores, sensores, dispositivos optoeletrônicos, bem como em dispositivos médicos e produtos farmacêuticos [27]. Por exemplo, as nanopartí-

culas de ouro tem um enorme potencial para o diagnóstico e terapia de câncer. Elas convertem de forma eficiente a luz em calor localizado, o qual pode ser usada em terapia fototérmica.

Outra aplicação é a utilização de nanopartículas metálicas em células de combustível e sensores analíticos. Guo e Wang [28] mostram avanços recentes na pesquisa de fabricação de nanopartículas metálicas de ouro, prata, paládio, etc onde manipula a sua composição, forma, combinação de metais para obter nanopartículas híbridas, e sua microestrutura, para aplicação em células de combustível e sensores com base na detecção de fluorescência.

Para o caso das aplicações fotovoltaicas, as nanopartículas metálicas foram aplicadas a célula solar com base de silício, o que pode resultar num forte aumento do campo eléctrico em torno delas, quando são irradiadas com luz e apresentam uma dispersão significativa para um diâmetro adequado das nanopartículas. As células orgânicas também apresentaram melhorias, quando são incorporados nanomateriais de carbono, como nanotubos ou nanopartículas de óxido de metal.

No entanto, nos últimos anos, o aprimoramento de métodos de produção, em especial a síntese coloidal de nanopartículas, propiciou a produção de amostras de alta qualidade, motivando o estudo experimental sistemático dos efeitos de forma e o desenvolvimento de novas aplicações. Particularmente, nanopartículas anisotrópicas de metais nobres (ouro e prata) vem recebendo muita atenção devido às novas aplicações científicas e tecnológicas explorando suas propriedades ópticas. Uma das grandes vantagens da produção de nanopartículas em fase líquida é o controle das propriedades individuais e a possibilidade de manipulação pós-síntese, como a deposição controlada sobre uma superfície ou a formação de arranjos ordenados nos quais efeitos coletivos originados pela interação entre as nanopartículas podem ser estudados detalhadamente.

2.3.1 Propriedades eletrônicas

A estrutura de bandas de energia eletrônica em metais origina-se do arranjo periódico dos átomos na rede cristalina. A transição destes estados de *volume metálico* (em inglês, *bulk metal*) para a condição de nanopartícula metálica (aglomerado nanométrico de poucas dezenas ou até milhares de átomos) é caracterizada pela mudança das propriedades eletrônicas.

Átomos isolados possuem níveis de energia eletrônica discretos. Quando mais átomos são reunidos em um aglomerado, inicia-se a formação de bandas de energia, ainda discretas, centradas nos níveis de energia originais. Com o aumento progressivo da quantidade de átomos (e, consequentemente, com o aumento do tamanho da nanopartícula) os níveis centrais da banda de energia se aproximam, tornando-se quase contínuos, enquanto as regiões da base e topo da banda ainda se mostram discretizadas. No limite em que o número de átomos apresenta-se suficientemente grande, consistindo em um *volume metálico*, as bandas de energia adquirem o caráter contínuo como é mostrado na Figura 2.6

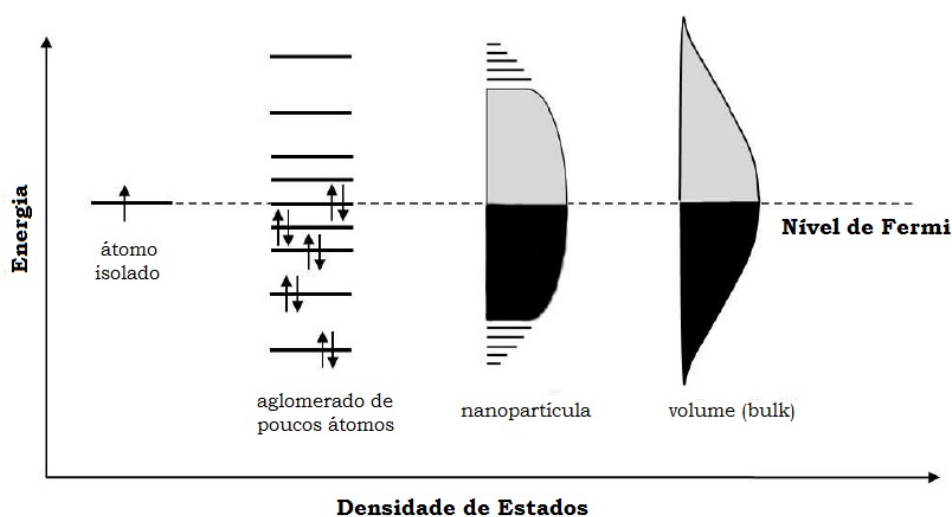


Figura 2.6 Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas. O aumento da quantidade de átomos (e da densidade de estados) provoca a transição do discreto para o contínuo. Em cinza, estados eletrônicos desocupados [29].

É interessante destacar uma importante diferença entre as bandas de energia eletrônica de

nanopartículas metálicas e nanopartículas semicondutoras. Em metais, o nível de Fermi (último nível de energia eletrônica ocupado em $T = 0\text{ K}$) se encontra no centro da banda de condução (semipreenchida), enquanto que em semicondutores o nível de Fermi localiza-se entre a banda de valência e a banda de condução (totalmente preenchida e totalmente vazia, respectivamente, em $T = 0\text{ K}$). Com o decréscimo das dimensões (ou do número de átomos), a transição do espectro de energia contínuo para o discreto ocorre inicialmente nas extremidades das bandas. Desse modo, efeitos de tamanho (discretização, neste caso) são percebidos primeiramente pelos elétrons de nanopartículas semicondutoras [30]. Ou seja, com o mesmo tamanho, as nanopartículas metálicas ainda podem apresentar características de volume (*bulk*) devido ao fato de seus elétrons livres se encontrarem na região central da banda, onde a discretização dos níveis de energia eletrônica ainda não é notável. É necessário, portanto, uma maior redução nas dimensões metálicas para que a modificação das propriedades eletrônicas, provenientes da discretização, seja mensurável [31].

O comportamento dos elétrons em um sólido depende da interação deste com a rede cristalina (através de fônons, defeitos ou impurezas) e com outros portadores de carga. Com a redução das dimensões, estas interações são modificadas em maior ou menor grau. Por exemplo, a densidade de estados para elétrons e fônons diminui com o tamanho, reduzindo a interação elétron-fônon e aumentando o *tempo de relaxação eletrônica* (tempo que o elétron demora em retornar ao estado original).

Entretanto, a partir de um determinado ponto, a interação dos elétrons com a superfície do material será certamente modificada com a diminuição de tamanho. Espalhamento dos elétrons pelos sítios (íons positivos) da rede cristalina é frequente. Agora, porém, colisões dos elétrons com a superfície da nanopartícula tornam-se também relevantes, gerando um mecanismo adicional de redução do tempo de relaxação eletrônica.

Desse modo, pode ocorrer uma competição entre as diferentes interações eletrônicas: o tempo de relaxação é maior para nanopartículas do que para o volume metálico (*bulk*) devido à

interação elétron-fônon reduzida naquelas; para nanopartículas ainda menores, o espalhamento de elétrons pela superfície torna-se dominante, tornando o tempo de relaxação menor.

De fato, espalhamento de elétrons por fônons, defeitos, impurezas, outros elétrons ou pela superfície da nanopartícula metálica (formas *não radiativas* de relaxação eletrônica) não são os únicos mecanismos responsáveis pela alteração nas propriedades eletrônicas. Estas podem ser modificadas pela *funcionalização* da nanopartícula, isto é, modificação de sua superfície. Um agente surfactante acoplado à superfície da nanopartícula metálica pode ocasionar uma troca de carga, alterando assim a densidade eletrônica, além de promover o surgimento de novos estados eletrônicos (estados de superfície).

2.3.2 Propriedades ópticas

Uma característica marcante das nanopartículas coloidais de metais nobres é a forte coloração da solução. Enquanto soluções de nanopartículas esféricas de ouro variam do vermelho-vinho ao violeta quando as partículas constituintes aumentam de tamanho, soluções de prata apresentam uma variação do amarelo ao marrom. As cores das soluções coloidais tem sido objeto de interesse por séculos e a pesquisa científica remonta às investigações de Faraday [32]. Essas variações de coloração devem-se à extinção da luz incidente (absorção e/ou espalhamento) em faixas de comprimentos de onda específicas, que dependem fortemente do tamanho, forma, e vizinhança química das nanopartículas. Hoje em dia, esse comportamento distinto tem sido explorado na marcação de células e DNA [33]. Porém, a aplicação das propriedades ópticas das nanopartículas metálicas não está restrita à coloração. Como mencionado anteriormente, o aumento do campo elétrico nas vizinhanças das nanopartículas tem sido explorado na intensificação de processos ópticos de baixa eficiência e no desenvolvimento da óptica em escala nanométrica. As propriedades ópticas de nanopartículas e sua dependência com o tamanho e forma podem ser descritas por teorias baseadas na eletrodinâmica clássica, que datam do início do século passado, e também por modelos baseados em teorias quânticas. Porém, na prática,

a abordagem quântica é restrita apenas aos efeitos de tamanho para partículas muito pequenas ($< 4\text{ nm}$ de diâmetro). O problema geral da absorção e do espalhamento de luz por uma única esfera de material arbitrário foi resolvido pela primeira vez, com um formalismo matemático rigoroso, por Mie em 1908, dentro da eletrodinâmica clássica [34]. Ele obteve uma solução das equações de Maxwell, recém publicadas na época, em coordenadas esféricas, aplicando uma expansão em multipolos dos campos elétricos e magnéticos incidentes e condições de contorno adequadas. Esta solução ficou conhecida como Teoria de Mie. Esta teoria divide o problema da resposta óptica das nanopartículas em duas partes: a eletromagnética, que é tratada por “primeiros princípios” e a parte do material, que é abordada introduzindo uma função dielétrica externa, a qual pode ser obtida experimentalmente ou a partir de um modelo microscópico. A teoria de Mie é, portanto, restrita por este caráter fenomenológico, não fornecendo informações sobre as propriedades microscópicas do material, tais como estados eletrônicos e movimento dos elétrons.

Foi apenas depois de aproximadamente 60 anos que as ressonâncias de Mie foram interpretadas seguindo o conceito moderno de excitações coletivas de diferentes ordens multipolares, os chamados plásmons. Nos modelos quânticos, as excitações coletivas surgem naturalmente e as propriedades ópticas resultantes concordam com as previsões das teorias clássicas no limite de tamanhos de 6 a 10 nm de diâmetro. No caso de nanopartículas metálicas, as excitações coletivas tem sido comumente denominadas de plásmons de superfície, ou mais especificamente de plásmons de superfície localizados (ou de partículas) para distinguir dos plásmons livres excitados em materiais massivos. Os picos nos espectros ópticos de nanopartículas metálicas são denominados de ressonâncias de plásmom de superfície (SPR, do inglês Surface Plasmon Resonance).

De uma maneira geral, podemos dividir a interação da luz com nanopartículas metálicas em dois regimes dependendo das escalas de tamanho envolvidas:

- Quando o diâmetro da nanopartícula é muito menor que o comprimento de onda da radi-

ação incidente, conhecido como regime quase-estático

- Quando o diâmetro é apenas menor ou da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda.

Para a região óptica $\lambda \sim 300 - 1100\text{ nm}$, o tamanho de corte entre estes dois regimes é aproximadamente 10 nm de diâmetro. Para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação, entra-se no regime conhecido como óptica geométrica.

No caso geral, a dependência da posição dos picos de ressonância com o tamanho das nanopartículas é determinada pelas mudanças de fase da onda incidente no interior das nanopartículas (efeitos de retardo) que causam inomogeneidades da polarização e excitações multipolares. Estes efeitos de tamanho ficaram conhecidos como *efeitos extrínsecos*, já que não dependem de características específicas do material. No caso *quase-estático*, podemos considerar que os campos elétrico e magnético sentidos pela nanopartícula apresentam uma fase espacialmente constante, porém dependente do tempo. Os efeitos de tamanho, neste caso, provêm de uma dependência da própria função dielétrica com o tamanho e por isso são conhecidos como *efeitos intrínsecos*. Estes dois regimes e suas principais características estão representados na Figura 2.7.

Os efeitos de tamanho extrínsecos, que tem maior relevância nas aplicações ópticas recentes e principalmente os efeitos de forma são mais bem descritos através da eletrodinâmica clássica. As mudanças de fase e as condições de contorno que levam aos efeitos de forma são difíceis de serem tratados dentro de uma abordagem quântica. As teorias quânticas são mais apropriadas para descrever os efeitos intrínsecos, embora também existam modelos clássicos para explicá-los [36].

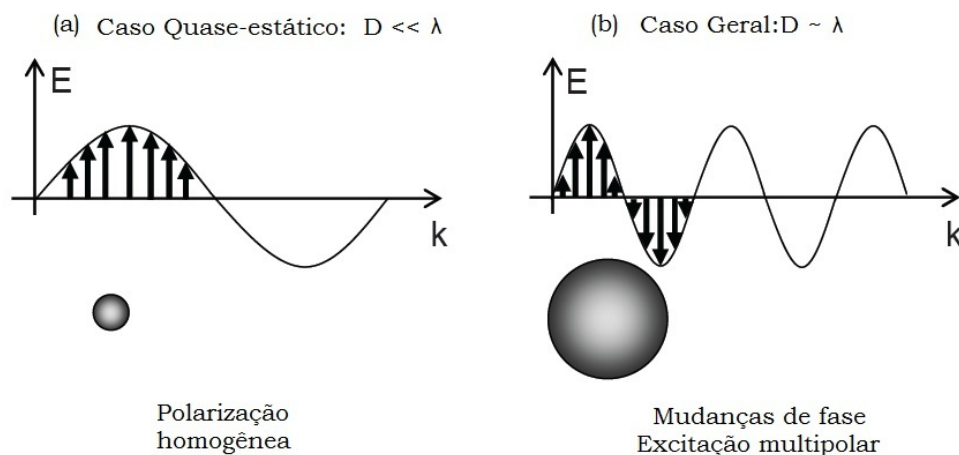


Figura 2.7 Representação dos dois regimes importantes para a interação da luz com nanopartículas metálicas dependendo da escala de tamanho envolvida [35].

2.3.3 Nanopartículas de prata

Nanopartículas metálicas em soluções coloidais são conhecidas e utilizadas desde a antiguidade. Nanopartículas de prata, por exemplo, eram utilizadas para purificar água. Outra utilização notável de nanopartículas metálicas é o famoso Cálice de Licurgo (figura 2.8), que se encontra atualmente no Museu Britânico. O Cálice de Licurgo é uma peça do quarto século a.C., feita de vidro e nele incorporadas nanopartículas de prata e de ouro. Visto do exterior, o cálice apresenta a figura mitológica de Licurgo, nela gravada em verde. Iluminada do interior, a figura muda para o vermelho [37].

A diferença de cores decorre da diferença entre reflexão e refração. A luz refletida pela superfície do cálice filtra alguns comprimentos de onda devido à sua própria estrutura óptica. A luz que é refratada através do vidro, no entanto, além de ser absorvida na superfície, também é absorvida pelas nanopartículas metálicas em seu interior, mudando assim o espectro visível.

Para entender o comportamento de estruturas nanométricas, diversos grupos de pesquisa em todo o mundo tem voltado a sua atenção para a síntese, caracterização, modificação e aplicação de nanopartículas metálicas, em especial do grupo 11 da tabela periódica (*Au*, *Ag* e *Cu*).

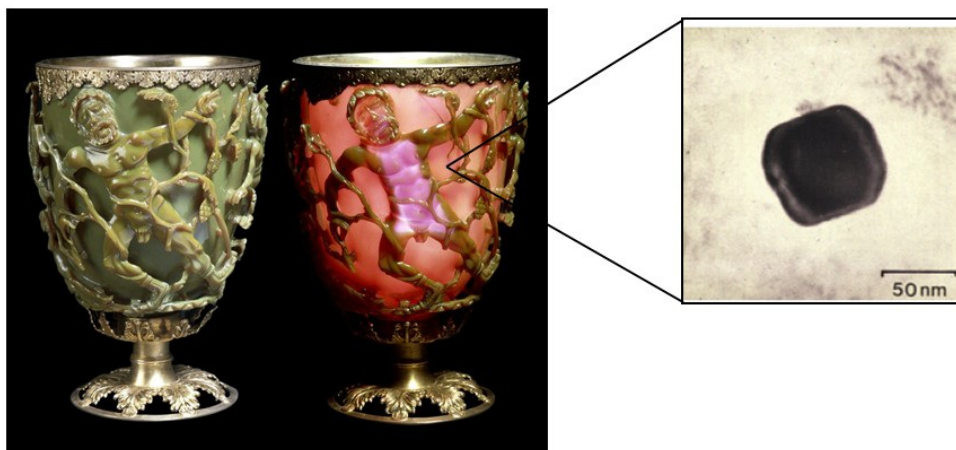


Figura 2.8 Esquerda: Cálice de Licurgo, que visto do exterior, a figura nela gravada em verde, mas iluminada do interior, a figura muda para o vermelho. Direita: Microscopia eletrônica de transmissão mostrando uma nanopartícula metálica.

Investigações intensivas em nanopartículas metálicas suspensas em solução (nanopartículas coloidais) tem sido feitas exaustivamente devido às suas propriedades ópticas e eletrônicas fortemente dependentes do tamanho e da forma. Porém, estas partículas se encontram em um equilíbrio metaestável, ou seja, tendem a se agregar com o tempo ou mesmo a partir de pequenas perturbações. E esta é uma das dificuldades de se trabalhar com esses sistemas [38].

Principais sínteses de nanopartículas de prata em líquidos

Existem diversas rotas de síntese descritas na literatura. Entre elas, inclui-se a redução química de íons de prata em soluções aquosas (com e sem agentes estabilizantes) e a decomposição térmica em solventes orgânicos. Cada rota de síntese leva a peculiaridades nos resultados: nanopartículas esféricas, elípticas, cúbicas, cilíndricas, diferentes tamanhos médios e dispersões de tamanho, etc.

As rotas de síntese por redução química mais conhecidas são a redução química de nitrato de prata (AgNO_3) em borohidreto de sódio (NaBH_4) e a redução química de nitrato de prata em citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). A primeira fornece nanopartículas menores, porém menos está-

veis com o tempo. Já a segunda, devido a uma capa protetora de citrato, fornece nanopartículas maiores, mas estáveis ao longo do tempo. Neste trabalho, utilizamos a segunda rota de síntese por se tratar de um sistema mais estável e facilmente preparado, os detalhes da preparação da amostra são tratados no Apêndice A.

Principais aplicações de nanopartículas de prata

Utilizações mais recentes podem ser encontradas na eletrônica molecular, onde as nanopartículas metálicas têm sido utilizadas como *pad* condutor para acoplamento da ponta de microscópios à molécula em estudo, por sua vez adsorvida a uma superfície metálica, formando assim junções moleculares; a formação de estruturas automontadas bidimensionais também já pode ser observada. Outra aplicação é uso do DNA como ferramenta para crescimento de partículas, onde algumas das aplicações é a utilização do reconhecimento molecular de sequências para formar estruturas bidimensionais e crescimento de nanopartículas.

Devido ao seu pequeno tamanho, as nanopartículas de prata podem entrar em contato com bactérias, penetrar nas mesmas e suprimir a sua respiração e seu crescimento. Esta atividade antibacteriana (nanobiocida) já é amplamente usada no mercado como aplicação em refrigeradores, celulares, roupas, etc. Também são a base de sistemas nanobiotecnológicos com potencial para uso no transporte e entrega de medicamentos dentro do organismo humano.

Nanopartículas de prata são utilizadas como substrato em intensificação do espalhamento Raman por superfície (SERS, do inglês, Surface Enhanced Raman Scattering), e apresenta grandes vantagens sob os demais substratos: são fáceis de preparar, através da redução de sais de prata em soluções aquosas; as nanopartículas estão se movendo sempre por movimento Browniano, mudando assim a população de partículas atingida pelo laser; existe uma nova superfície em cada análise e, além disso, nanopartículas podem ser facilmente caracterizadas por espectroscopia UV-Vis.

2.3.4 Efeitos de campo local

O campo que conduz a uma transição atômica num material, denominado campo local, é diferente em geral do campo externo e do campo médio no interior do meio. A diferença com relação ao campo médio não desempenha um papel significativo quando se considera um meio de baixa densidade. Para descreverem as propriedades ópticas de um sistema deste tipo, pode-se usar o campo macroscópico. No entanto, se a densidade de um sistema atômico é superior a $\approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a influência dos efeitos de campo local tornam-se significativos e não podem ser desprezados.

As oscilações coletivas dos elétrons associados à ressonância de plasmon de superfície dão origem aos campos elétricos locais induzidos perto da superfície da nanopartícula. O campo elétrico induzido, proveniente da separação de cargas nas nanopartículas, durante as oscilações de ressonância de plasmons é muito grande para distâncias muito pequenas da superfície. Para as nanopartículas de prata, os valores do campo induzido podem ser dezenas de vezes maiores do que os valores do campo elétrico incidente. Hao e Schatz [39] fizeram cálculos para uma esfera de prata com um diâmetro de 20 nm e verificou-se que, devido à ressonância de plasmon de superfície, o campo elétrico incidente é reforçado por aproximadamente 13 vezes na superfície da partícula imediata. Este fator de intensificação rapidamente cai para valores menores em relação à distância com a superfície. Esta intensificação de campos locais é responsável pelo aumento das taxas de processos dependentes do campo nas superfícies de metais nanoestruturados. Enquanto, dentro dos fenômenos em que o efeito de campo local desempenha um papel crucial, temos a intensificação da superfície fotoquímica (do inglês, Surface-Enhanced Photochemistry) e geração de segundo harmônico (do inglês, Second Harmonic Generation), talvez a mais célebre técnica analítica baseada na intensificação do campo elétrico local por superfícies metálicas é a Espectroscopia Raman amplificada por superfície (do inglês, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy). Jeanmaire e Van Duyne [40] encontraram no final do ano 1970 que “pyridine molecules physisorbed onto a rough silver electrode” exibem um sinal Ra-

man extraordinariamente forte. Esses aumentos de sinal podem ser tão grandes como 10^{14} , dos quais um fator de $10^7 - 10^8$ é atribuído aos efeitos de campo local. O grande melhoramento na detecção proporcionada pelo aumento do sinal, resultou em uma série de técnicas analíticas, incluindo métodos que nos permitem sondar moléculas individuais [41].

Wenseleers [42] demonstrou que a absorção de dois fótons (do inglês, Two-Photon Absorption), da fluorescência induzida de um corante orgânico sofreu grandes melhorias quando o corante foi depositado sobre uma superfície composta de ilhas de prata (silver islands) com uma geometria fractal. Os autores interpretam este comportamento em termos da presença dos chamados “hot-spots” na superfície da película de prata, nos quais a intensificação do campo local podem ser tão grandes quanto $1,6 \times 10^5$. Os efeitos de campo local sobre TPA também foram demonstrados por Cohanoschi e Hernandez [43]. Eles usaram medições da técnica de Varredura Z para mostrar que a combinação de um corante orgânico em solução com agregados de nanopartículas de ouro resultaram num aumento da secção transversal de TPA por um fator de 480 vezes.

As consequências potencialmente importantes de melhorias da resposta não linear de moléculas devido à proximidade de nanoestruturas metálicas formam um dos pontos de motivação para o trabalho em nanopartículas de prata apresentados nesta dissertação.

2.3.5 Ressonância de Plasmon Superficial

Por analogia com a parte flúida do sangue, Langmuir usou a palavra plasma para descrever o estado gasoso ionizado que ele observou em certas regiões de um bulbo de tungstênio, cujo tempo de vida ele tentou prolongar [44]. Hoje o termo é utilizado para descrever qualquer mistura de partículas em movimento, eletricamente carregadas e com densidades e energias diferentes.

Para uma partícula esférica muito menor que o comprimento de onda da luz visível (diâmetro $d \ll \lambda$), um campo eletromagnético incidente de frequência ν é capaz de induzir uma

oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, de maneira que todos os elétrons confinados ficam submetidos ao mesmo campo em um dado intervalo de tempo. Com isso o movimento da nuvem eletrônica sob influência do campo elétrico leva a uma separação dipolar de cargas na superfície da partícula em função da oscilação coletiva dos elétrons. Em outras palavras, por períodos muito curtos de tempo, os elétrons acumulam-se mais em uma região da partícula do que em outra, conforme é ilustrado pela Figura 2.9. Neste fenômeno participam todos os elétrons contidos nas partículas metálicas, mas é denominado superficial, devido o diâmetro da partícula ser muito menor comparado ao comprimento de penetração da luz [45].

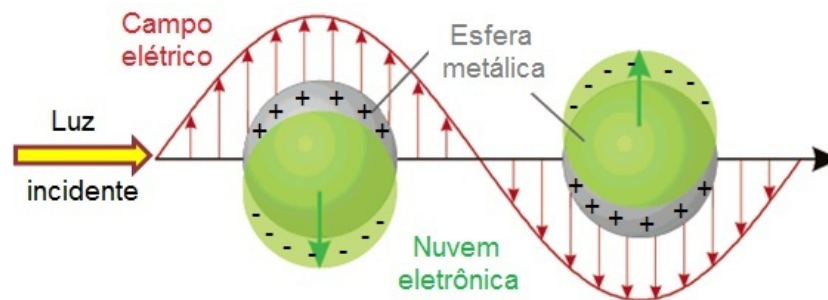


Figura 2.9 Esquema da oscilação do plasmon para uma esfera metálica, que mostra o deslocamento da nuvem de elétrons da banda de condução em relação ao núcleo [46].

Entretanto, essa condição é energeticamente desfavorável, em virtude da diminuição de entropia e o sistema tender a relaxar para retornar à condição inicial, com elétrons distribuídos uniformemente por toda a partícula. Assim, surge uma força restauradora, que contribui para a formação do plasmon e gera uma frequência de oscilação eletrônica interna na nanopartícula. Caso essa frequência de oscilação seja igual à frequência da radiação eletromagnética incidente, chegamos à condição de ressonância plasmônica. A ressonância plasmônica produz intensas oscilações eletrônicas na partícula, mesmo que a luz incidente seja de baixa intensidade.

Quando as partículas são iluminadas em comprimentos de onda dentro da faixa de ressonância do plasmon, há um aumento da intensidade do campo próximo à superfície da partícula e muito maior que a intensidade da onda que a excitou. Esse campo é altamente dependente da

forma, dimensão, proximidade e magnitude do acoplamento entre os plasmons das partículas adjacentes e vem sendo intensamente estudado pelas espectroscopias de superfície.

Ao adotar uma aproximação quase-estática, é permitido que as equações de Maxwell sejam aplicadas ignorando-se contribuições como por exemplo, excitações devido ao campo magnético. Além disso, é possível entender a resposta óptica de nanopartículas metálicas a um campo elétrico. Sob a influência do campo externo aplicado E_0 , o campo elétrico dentro da partícula E_i é dado pela seguinte equação [25]:

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}, \quad (2.74)$$

onde ϵ_h e ϵ_{NP} são as constantes dielétricas do meio hospedeiro e da nanopartícula metálica, respectivamente. O campo eletromagnético ao redor da partícula pode ser obtido resolvendo a equação de Laplace $\nabla^2 \varphi = 0$, em que φ é o potencial elétrico que está relacionado ao campo E_0 mediante, $E_0 = -\nabla \varphi$, através de duas condições:

- O potencial elétrico φ é contínuo na superfície da esfera
- O componente normal do deslocamento elétrico D também é contínua na superfície da esfera.

O dipolo gerado pela influência do campo eletromagnético sobre uma nanopartícula metálica esférica mencionado anteriormente, pode ser escrito como:

$$\mathbf{P} = \sigma \epsilon_h \mathbf{E}_0, \quad (2.75)$$

em que a polarizabilidade estática da esfera, σ , pode ser obtida pela solução da equação de Laplace, sendo dada por:

$$\sigma = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h}, \quad (2.76)$$

onde o valor da constante dielétrica ϵ , leva em consideração as contribuições da parte real e

imaginária como foi expressada na equação 2.49.

Para os metais nobres, a consequência é uma banda na região do visível, que, dependendo da energia em que se encontra, dá informações qualitativas sobre a forma e tamanho (figura 2.10). A interpretação dessa banda ainda é algo extremamente delicado de se atribuir. Ao absorver energia, os elétrons de valência das moléculas são promovidos para um nível eletrônico excitado. No caso das partículas, fornecer energia aos plasmons seria como promovê-los para um “nível plasmônico excitado”. Porém, para que isso ocorra, é necessário uma perda da coerência dos elétrons superficiais em um tempo absolutamente curto.

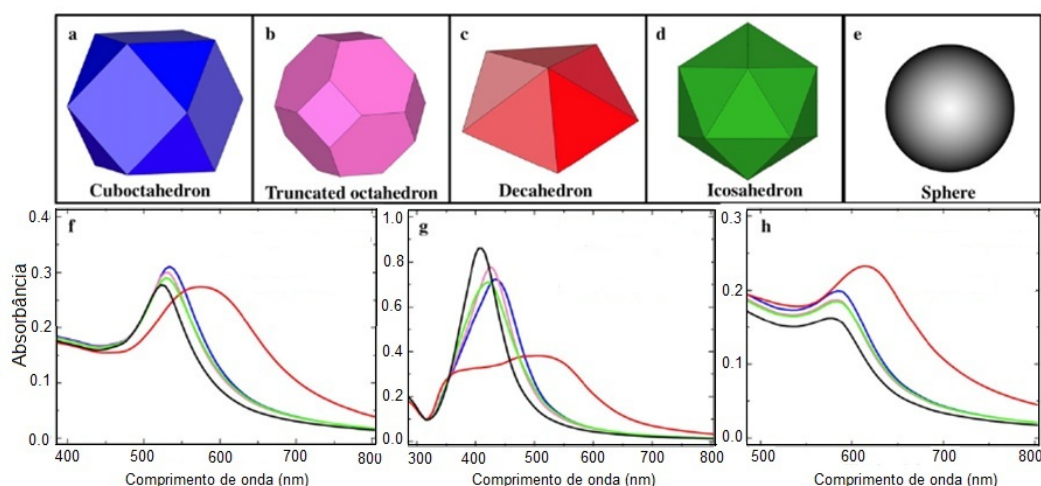


Figura 2.10 Morfologia típica de nanopartículas que são “Single-domain nanocrystals” como: (a) cuboctaedro e (b) octaedro truncado; ou do tipo “Multiply twinned particles” como: (c) decaedro, (d) icosaedro e (e) esfera. Espectro de absorção para as nanopartículas de (f) ouro, (g) prata e (h) cobre, com morfologia cubo-octaedral (azul), octaedral truncada (rosa), decaedral (vermelho), icosaedral (verde) e esférica (preto). O tamanho das nanopartículas são de aproximadamente 5 nm. para todas as configurações [47].

De acordo com Maier [48], os processos de relaxação de uma oscilação plasmônica são compostos de decaimentos radiativos (espalhamento) e não radiativos (absorção) temporais, compondo a extinção de luz visível. Para partículas metálicas com $d \ll \lambda$, onde $5 \text{ nm} < d < 30 \text{ nm}$, a energia de relaxação é resultante principalmente de processos não radiativos, por isso a banda observada nos espectros pode ser chamada de banda de absorção.

2.3.6 Modelo de Maxwell-Garnett e Teoria do meio efetivo

O modelo de Maxwell-Garnett, introduzido no século XIX, descreve as propriedades ópticas lineares de um material composto, constituído de uma pequena concentração de inclusões esféricas (nanopartículas esféricas) embebidas num material hospedeiro dielétrico, não absorvedor e homogêneo. Neste modelo, considera-se uma geometria para o material composto onde as inclusões, pequenas partículas de raio a , estão aleatoriamente distribuídas no material hospedeiro, numa distância característica b , onde $a \ll b \ll \lambda$, sendo λ o comprimento de onda do laser de excitação, conforme podemos observar na figura 2.11.

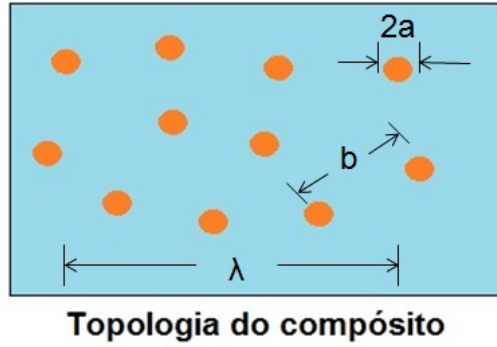


Figura 2.11 Geometria de Maxwell-Garnett para um material composto.

Com este modelo é possível mostrar que o meio composto é opticamente equivalente a um meio com uma constante dielétrica efetiva dada por [49]:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_h \left[1 + \frac{3\beta f}{1 - \beta f} \right], \quad (2.77)$$

com o fator de campo local representado por:

$$\beta = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}, \quad (2.78)$$

onde ϵ_{NP} e ϵ_h são as constantes dielétricas lineares das nanopartículas e do meio hospedeiro e f é o fator de preenchimento (razão entre o volume ocupado pelas nanopartículas e o volume

da amostra).

No caso de um material homogêneo (material contendo moléculas que estão flutuando no vácuo) a constante dielétrica do meio é relacionada com a polarizabilidade microscópica γ , mediante a equação de Lorentz-Lorenz [50]

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \gamma \quad (2.79)$$

No entanto, um material heterogêneo contendo nano-inclusões em um meio hospedeiro com constante dielétrica ε_h , obedece o modelo de Maxwell Garnett dada pela equação 2.77. O coeficiente de absorção linear de um material composto (α_0) está relacionado com a parte imaginária da constante dielétrica efetiva mediante a seguinte equação:

$$\alpha_0 = \left(\frac{\omega}{cn_0} \right) \text{Im}(\varepsilon_{ef}), \quad (2.80)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, c é a velocidade da luz e ω é a frequência do laser. Da substituição das equações 2.77 e 2.78 na equação 2.80, podemos observar que o coeficiente de absorção linear tem uma dependência linear com o fator de preenchimento f . Desta forma, é possível, a partir do espectro de absorção linear do material composto, determinar a concentração volumétrica (fator de preenchimento) de inclusões. De forma análoga, pode-se determinar a relação entre o índice de refração e o fator de preenchimento a partir do cálculo de $\text{Re}(\varepsilon_{ef})$.

O modelo de Maxwell-Garnett foi generalizado por Sipe e Boyd [51] para o caso onde o hospedeiro e as inclusões são materiais não lineares, como é descrito no Apêndice D. Considerando o material composto como um meio centrossimétrico interagindo com luz linearmente polarizada, é possível mostrar que a sua susceptibilidade efetiva de terceira ordem, para peque-

nos valores de f , está relacionada com aquela dos seus constituintes pela seguinte equação:

$$\chi_{ef}^{(3)} = f \frac{\chi_{NP}^{(3)}}{P^2 |P|^2} + \frac{\chi_h^{(3)} \left\{ 1 - f \left\{ 1 - 0.4 \left[4|\beta|^2 \beta^2 + (3|\beta|^2 \beta^2 + \beta^3) + 9(|\beta|^2 + \beta^2) \right] \right\} \right\}}{|1 - \beta f|^2 (1 - \beta f)^2}, \quad (2.81)$$

com

$$P = (1 - \beta f) \frac{(\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h)}{3\epsilon_h}, \quad (2.82)$$

onde $\chi_{NP}^{(3)}$ e $\chi_h^{(3)}$ correspondem aos elementos diagonais das susceptibilidades não lineares de terceira ordem da nanopartícula e do meio hospedeiro, respectivamente. Para os fatores de preenchimento usados nesta experiência ($f \leq 6.5 \times 10^{-5}$), temos que $f \ll 1$ e como consequência $\beta f \ll 1$, observando-se que $\chi_{ef}^{(3)}$ varia linearmente com f .

Utilizamos este modelo para verificar o comportamento não linear do coloide sob estudo em função do fator de preenchimento, conforme veremos no Capítulo 3.

Entretanto, quando as nanopartículas apresentam uma alta não linearidade de terceira ordem, estas podem exibir termos não lineares de ordem superior, devido à influência do campo local. Então, com a finalidade de estudar as propriedades ópticas não lineares de um compósito, onde o meio hospedeiro tem uma não linearidade baixa em comparação com as nanopartículas, Kothari [52] propôs uma solução exata para encontrar a constante dielétrica total do meio (ϵ_{total}), mediante a teoria do meio efetivo baseado na abordagem da matriz-T, a qual prevê que o campo elétrico local deve ser o mesmo em todas as nanopartículas, independentemente de seu arranjo local dentro de um meio composto. Sob estas condições, podemos escrever as equações 2.81 e 2.82 na forma:

$$\chi_{ef}^{(3)} = f \frac{\chi_{NP}^{(3)}}{P'^2 |P'|^2}, \quad (2.83)$$

onde

$$P' = \frac{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_h}. \quad (2.84)$$

A constante dielétrica total é dada por:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{ef} + 4\pi \frac{\chi_{eff}^{(3)} |P'|^2 |E_{loc}|^2}{1 + a_0 |E_{loc}|^2}, \quad (2.85)$$

com

$$a_0 = 4\pi \left(1 - \frac{f}{P'}\right) \left(\frac{\chi_{NP}^{(3)}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}\right), \quad (2.86)$$

onde o campo local, E_{loc} , está relacionado ao campo macroscópico de Maxwell, $\langle E \rangle$, mediante a seguinte expressão:

$$\langle E \rangle = P' E_{loc} \left(1 + a_0 |E_{loc}|^2\right). \quad (2.87)$$

Para campos pequenos, a equação 2.85, pode ser expandida em série de potências do campo macroscópico de Maxwell, de forma a ter uma expressão para a constante dielétrica total $\epsilon_{total} = \epsilon_{ef} + 4\pi \chi_{total}^{(3)} |\langle E \rangle|^2$ com a susceptibilidade não linear total de terceira ordem dada por:

$$\chi_{total}^{(3)} = \chi_{ef}^{(3)} + \bar{\chi}^{(5)} |\langle E \rangle|^2 + \bar{\chi}^{(7)} |\langle E \rangle|^4 + \bar{\chi}^{(9)} |\langle E \rangle|^6 + \dots, \quad (2.88)$$

onde:

$$\begin{aligned} \bar{\chi}^{(5)} &= -\eta_0 \chi_{ef}^{(3)}, & \eta_0 &= \frac{2a_0 + a_0^*}{|P'|^2}, \\ \bar{\chi}^{(7)} &= (\eta_1 + \eta_0^2) \chi_{ef}^{(3)}, & \eta_1 &= \frac{a_0^2 + |a_0|^2 + (a_0^*)^2}{|P'|^4}, \\ \bar{\chi}^{(9)} &= -(\eta_2 + 2\eta_1 \eta_0 + \eta_0^3) \chi_{ef}^{(3)}, & \eta_2 &= \frac{2a_0^3 + 3|a_0|^2 (a_0 + a_0^*) + 2(a_0^*)^3}{|P'|^4}, \end{aligned} \quad (2.89)$$

destas equações, podemos observar que os valores das susceptibilidades de quinta $(\bar{\chi}^{(5)})$, sétima $\bar{\chi}^{(7)}$ e nona ordem $\bar{\chi}^{(9)}$ vão depender do valor da susceptibilidade de terceira ordem dada pela expressão 2.83, deduzida a partir do modelo de Maxwell-Garnett.

Com isto, podemos obter uma expressão para os parâmetros não lineares do meio composto, relacionando o índice de refração e coeficiente de absorção não linear com a parte real e

imaginaria da susceptibilidade não linear respectivamente, da seguinte forma [53]:

$$n_2 \left(\frac{m^2}{W} \right) = \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c} \text{Re} \left[\chi^{(3)} \right], \quad \alpha_2 \left(\frac{m}{W} \right) = \frac{3\omega}{2\varepsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im} \left[\chi^{(3)} \right], \quad (2.90)$$

$$n_4 \left(\frac{m^4}{W^2} \right) = \frac{5}{4\varepsilon_0^2 n_0^3 c^2} \text{Re} \left[\chi^{(5)} \right], \quad \alpha_4 \left(\frac{m^3}{W^2} \right) = \frac{5\omega}{2\varepsilon_0^2 n_0^3 c^3} \text{Im} \left[\chi^{(5)} \right], \quad (2.91)$$

$$n_6 \left(\frac{m^6}{W^3} \right) = \frac{35}{16\varepsilon_0^3 n_0^4 c^3} \text{Re} \left[\chi^{(7)} \right], \quad \alpha_6 \left(\frac{m^5}{W^3} \right) = \frac{35\omega}{8\varepsilon_0^3 n_0^4 c^4} \text{Im} \left[\chi^{(7)} \right], \quad (2.92)$$

$$n_8 \left(\frac{m^8}{W^4} \right) = \frac{63}{16\varepsilon_0^4 n_0^5 c^4} \text{Re} \left[\chi^{(9)} \right], \quad \alpha_8 \left(\frac{m^7}{W^4} \right) = \frac{63\omega}{8\varepsilon_0^4 n_0^5 c^5} \text{Im} \left[\chi^{(9)} \right]. \quad (2.93)$$

Resultados e discussões

3.1 Introdução

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados obtidos neste trabalho que estão relacionados com a técnica de Varredura Z, baseados nos efeitos de autofocalização e automodulação de fase espacial, aplicado em um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona em diferentes concentrações e intensidades. Os resultados serão apresentados e discutidos com base na teoria apresentada no capítulo 2.

O coloide, usado para as duas experiências, foi preparado de acordo com o procedimento descrito no Apêndice A. No entanto, com a finalidade de diminuir a dispersão de forma e tamanho das nanopartículas, submetemos 5 ml da amostra em um processo de fotofragmentação (*ablação laser*) [54] [55], que consiste em irradiar o coloide com o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm), operado “*Q-switched*”, com pulsos de 8 ns, a uma taxa de repetição de 10 Hz, durante 2 horas. Durante o tratamento a laser, o coloide é mantido sob uma agitação de moderada a lenta.

O resultado final é um coloide homogêneo de coloração amarelada, apresentando partículas essencialmente esféricas. A figura 3.1 mostra que o tamanho médio das nanopartículas é de 9 nm, a medida foi feita no laboratório de Polímeros Não Convencionais do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, mediante o equipamento de caracterização de nanopartículas, coloides e proteínas *Zetasizer Nano*, da linha de instrumentação analítica *Malvern*, que usa a técnica de *Dynamic Light Scattering* para medir a difusão de partículas que se movem sob o movimento Browniano, e converte esta em uma distribuição de tamanho

utilizando a relação de Stokes-Einstein [56].

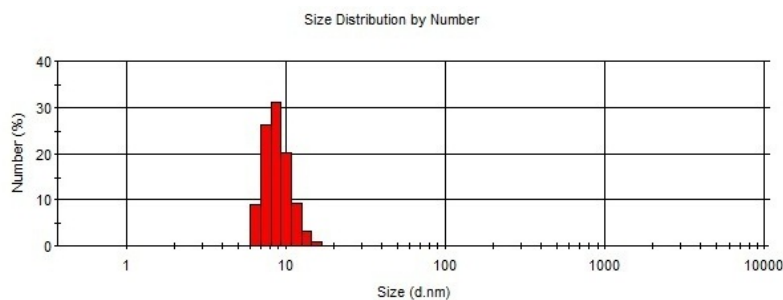


Figura 3.1 Distribuição dos tamanhos das nanopartículas de prata contidas no coloide (diâmetro das partículas $\approx 9\text{ nm}$).

No espectro de absorção óptica do coloide, figura 3.2, nota-se um estreitamento da banda de plasmons por volta dos 400 nm e um aumento no pico da absorbância em relação ao espectro do coloide pristino. Também pode-se observar o espectro de absorção da acetona (linha tracejada) como curva de referência [57], confirmando que a absorção do coloide na faixa de $320 - 800\text{ nm}$ é devida à presença das nanopartículas.

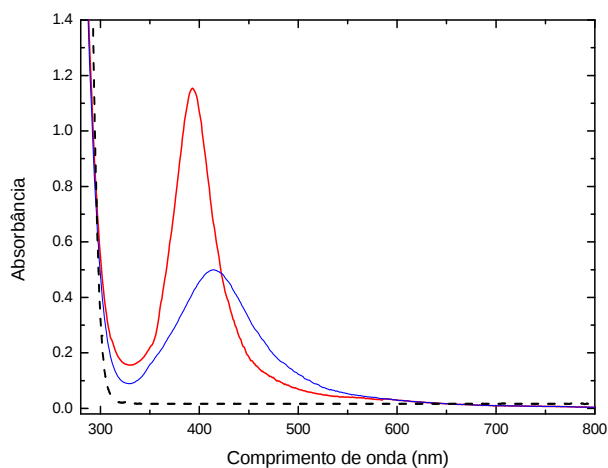


Figura 3.2 Espectro de absorção linear do coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, antes (linha azul) e depois (linha vermelha) do processo de fotofragmentação laser, e do solvente (linha tracejada). Comprimento da amostra ($l = 1\text{ mm}$)

3.2 Competição entre efeitos de terceira e quinta ordens

A técnica de Varredura Z, descrita no Apêndice B, é uma técnica de espectroscopia não linear que basicamente explora o efeito de autofocalização ou autodesfocalização de um feixe luminoso intenso. Para sua aplicação usamos como fonte de luz o segundo harmônico de um laser Nd:YAG, operando “*mode-locked*” e “*Q-switched*”, com pulsos de 80 ps de duração em 532 nm. A luz que sai do laser passa por um sistema extrator de pulsos que permite realizar medidas com pulsos selecionados numa baixa taxa de repetição (10 – 100 Hz) para evitar a influência de efeitos térmicos nos parâmetros medidos. Depois passará por uma lâmina de meia onda ($\lambda/2$) e um polarizador (*P*) para ser monitorado por um detector rápido, o que nos permitirá controlar a intensidade e flutuações do laser. O feixe será dividido em dois usando um *beam splitter* (*B.S.*) onde um dos feixes, chamado *feixe principal*, passará por uma lente convergente de 10 cm de distancia focal (*lente A*) e depois será dirigido até dois detectores lentos, de fenda fechada para a refração (*D.R.*) e de fenda aberta para a absorção (*D.A.*) em campo distante. O outro feixe, chamado *feixe de referência* é usado para obter dados com uma melhor relação sinal-ruído, e para isso usamos componentes ópticos iguais ao feixe principal e percorrendo as mesmas distâncias, como é mostrado na figura 3.3. Colocaremos a amostra em uma base controlada por um computador ao longo do eixo de propagação do feixe e fazemos uma varredura nas vizinhanças do plano focal da lente *A*. Detectores lentos e um integrador do tipo *BOXCAR* foram usados no processamento do sinal. Valores negativos de *z* correspondem às localizações da amostra entre a lente de focalização e o seu plano focal. O sistema de medição foi calibrado com *dissulfureto de carbono líquido* (CS_2), com base no índice de refração não linear de terceira ordem $n_2 = +3.1 \times 10^{-14} cm^2/W$ [11].

O coloide investigado foi preparado adicionando 20 a 300 μl de suspensão de nanopartículas de prata em 1 ml de acetona. Este procedimento permitiu obter nanopartículas de prata com um fator de preenchimento variando entre 0.5×10^{-5} e 7.5×10^{-5} .

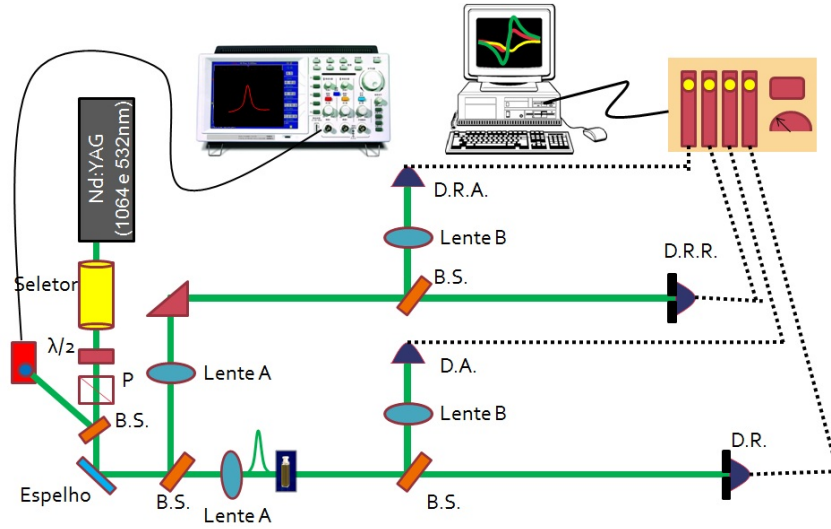


Figura 3.3 Arranjo experimental da técnica de varredura Z usado para medir o índice de refração e coeficiente de absorção não linear.

A figura 3.4, mostra o comportamento de varredura Z para o esquema de fenda fechada ($S = 0.002$) correspondentes a diferentes fatores de preenchimento, para intensidade pico incidente de $5 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Note-se que variando o fator de preenchimento de $f = 1.3 \times 10^{-5}$ a $f = 2.0 \times 10^{-5}$ existe uma inversão no perfil da curva de transmitância.

As figuras 3.4(a) - 3.4(c) mostram uma curva vale-pico, que indica um índice de refração não linear efetivo positivo, devido à predominância da não linearidade da acetona, e as figuras 3.4(d) - 3.4(f) mostram uma curva pico-vale, indicando um índice de refração não linear efetivo negativo, devido predominantemente ao comportamento não linear da prata no coloide [58].

As linhas sólidas representam o ajuste teórico resultante da soma das equações B.6 e B.10 para a transmitância normalizada em relação a posição da amostra, onde são obtidos os valores de $\Delta\phi_0^{(3)}$ e $\Delta\phi_0^{(5)}$.

Na figura 3.5, são mostradas as curvas correspondentes à configuração de fenda aberta para diferentes fatores de preenchimento a uma intensidade pico do laser de $5 \text{ GW}/\text{cm}^2$, produzidas pelo efeito de absorção saturada; neste caso não se observa uma inversão no perfil da curva de transmitância. As linhas sólidas são obtidas mediante o ajuste da equação B.13.

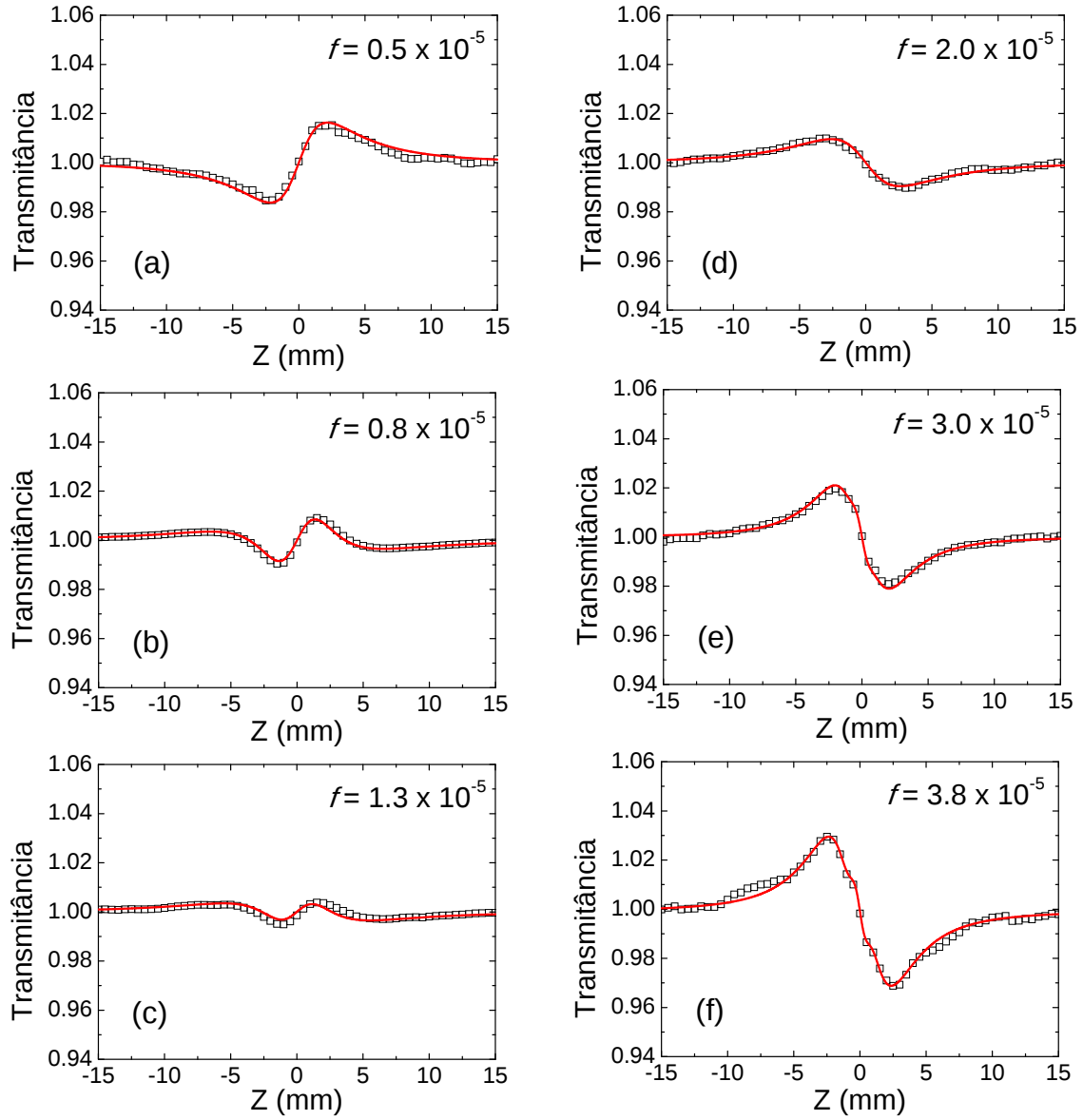


Figura 3.4 Curva de varredura Z característica, na configuração de fenda fechada, obtida em 532 nm para diferentes fatores de preenchimento f (intensidade pico do laser 5.0 GW/cm^2).

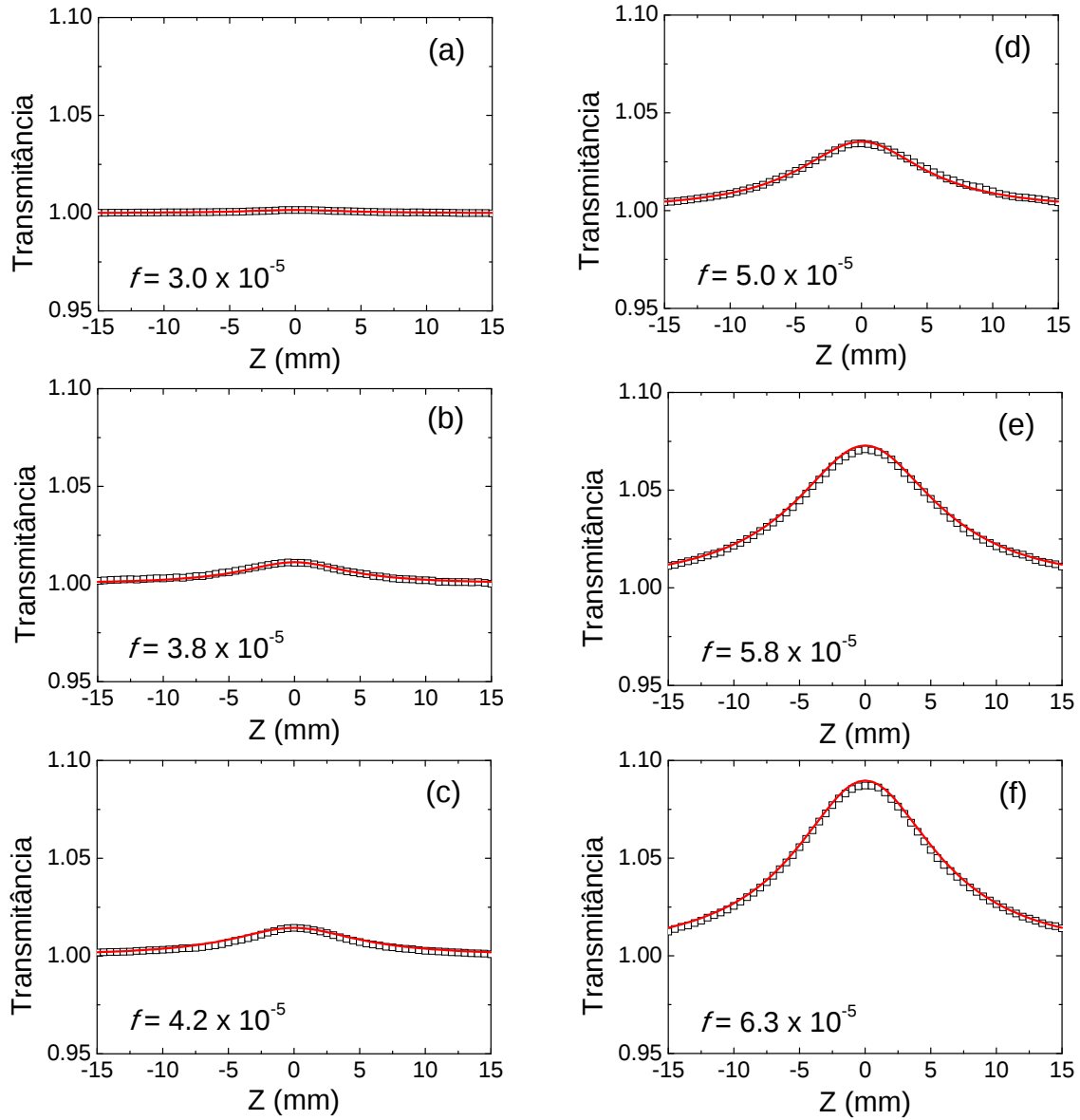


Figura 3.5 Curva de varredura Z característica, na configuração de fenda aberta, obtida em 532 nm para diferentes fatores de preenchimento f (intensidade pico do laser 5.0 GW/cm^2).

A figura 3.6 mostra as mesmas análises para a refração e absorção não linear. No entanto, neste caso mantemos constante o fator de preenchimento $f = 5.0 \times 10^{-5}$ e variamos a intensidade pico do laser de 1.5 GW/cm^2 a 9.0 GW/cm^2 . Resultados similares são obtidos em todas as medições para diferentes valores do fator de preenchimento. Para este caso, não é observada uma inversão no perfil da curva de transmitância de varredura Z. No entanto, nota-se um

alargamento da mesma e a aparição de novos picos e vales, na refração, os quais expressam a contribuição por parte de termos de altas ordens.

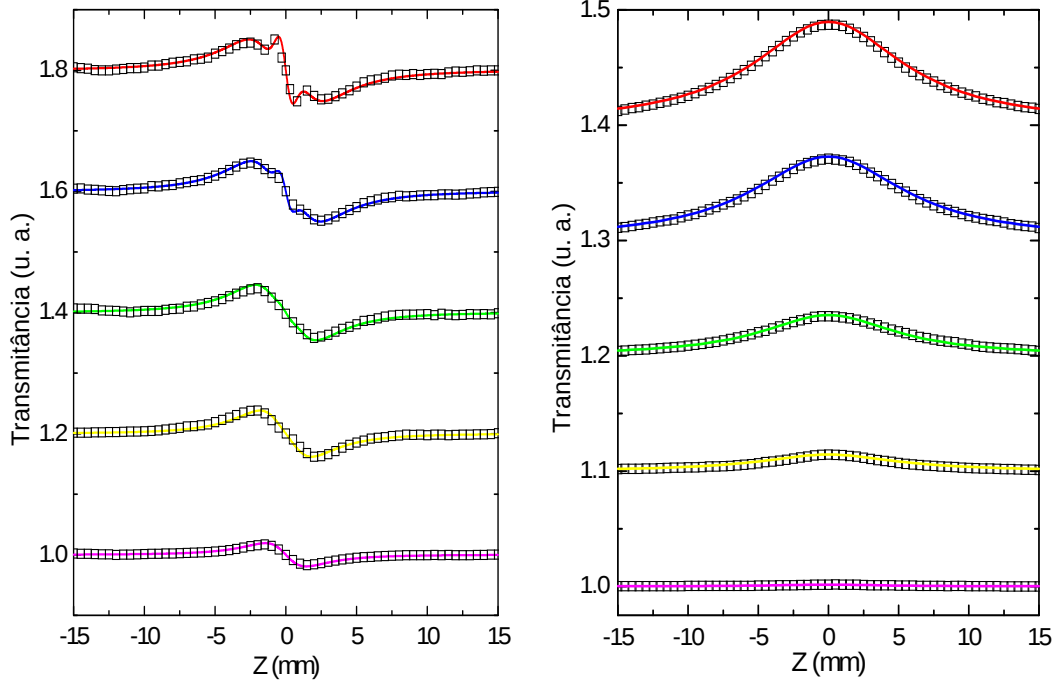


Figura 3.6 Curva de varredura Z na configuração de fenda fechada (esquerda) e fenda aberta (direita), obtida em 532 nm para diferentes intensidades picos do laser. De baixo para cima, as curvas correspondem a 2 GW/cm^2 , 4 GW/cm^2 , 6 GW/cm^2 , 8 GW/cm^2 e 9 GW/cm^2 . Para um fator de preenchimento $f = 5.0 \times 10^{-5}$.

Com a finalidade de encontrar os valores dos índices de refração não lineares, mostramos a dependência da razão entre o módulo da variação da transmitância e a intensidade ($|\Delta T_{p,v}|/I_0$) versus a intensidade incidente do laser, na figura 3.7. As curvas sólidas foram obtidas usando a análise descrita no Apêndice B, mediante a equação B.12. No entanto, podemos considerar os termos de até nona ordem, expressando a variação da transmitância mediante [53]:

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0.406\Delta\phi_0^{(3)} + 0.210\Delta\phi_0^{(5)} + 0.130\Delta\phi_0^{(7)} + 0.087\Delta\phi_0^{(9)}, \quad (3.1)$$

onde $\Delta\phi_0^{(3)}$, $\Delta\phi_0^{(5)}$, $\Delta\phi_0^{(7)}$ e $\Delta\phi_0^{(9)}$, representam as variações de fase de terceira, quinta, sétima e nona ordem, respectivamente.

tima, e nona ordens, dadas por:

$$\Delta\phi_0^{(3)} = kn_2I_o \left(\frac{1 - e^{-\alpha_0L}}{\alpha_0} \right), \quad (3.2)$$

$$\Delta\phi_0^{(5)} = kn_4I_o^2 \left(\frac{1 - e^{-2\alpha_0L}}{2\alpha_0} \right), \quad (3.3)$$

$$\Delta\phi_0^{(7)} = kn_6I_o^3 \left(\frac{1 - e^{-3\alpha_0L}}{3\alpha_0} \right), \quad (3.4)$$

$$\Delta\phi_0^{(9)} = kn_8I_o^4 \left(\frac{1 - e^{-4\alpha_0L}}{4\alpha_0} \right), \quad (3.5)$$

onde $k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda e λ é o comprimento de onda do laser, I_0 é a intensidade no eixo no foco, α é o coeficiente de absorção linear e L é o comprimento da amostra. Desta forma, substituindo as equações 3.2 - 3.5 na equação 3.1 e dividindo pela intensidade I_0 , obtemos uma expressão da $|\Delta T_{p,v}|/I_0$ que nos dá os valores dos índices de refração de terceira (n_2), quinta (n_4), sétima (n_6), e nona ordem (n_8), quando é ajustada nos dados experimentais usando o método dos mínimos quadrados, tal como mostra a figura 3.7.

Mediante a teoria do meio efetivo desenvolvida por Kothari [52] e os valores para os índices de refração não lineares obtidos no ajuste anterior, obtemos os valores das susceptibilidades de até nona ordem como é mostrado nas equações 2.90 - 2.93.

As figuras 3.7(a) - 3.7(b) mostram que para fatores de preenchimento pequenos, a $|\Delta T_{p,v}|/I$ tem um comportamento constante em relação à intensidade, indicando que as contribuições dos índices de refração de ordens maiores são muito pequenos em comparação com o índice de refração não linear de terceira ordem, devido ao solvente ter uma baixa não linearidade.

A figura 3.7(c), apresenta um comportamento linear, mas exibe uma inclinação expressando uma contribuição do termo de quinta ordem considerável. Finalmente, para valores de preenchimento maiores, as figuras 3.7(d) - 3.7(f) mostram um comportamento cúbico, o qual indica uma contribuição de termos não lineares de até nona ordem, devido à alta não linearidade da prata e efeitos de campo local.

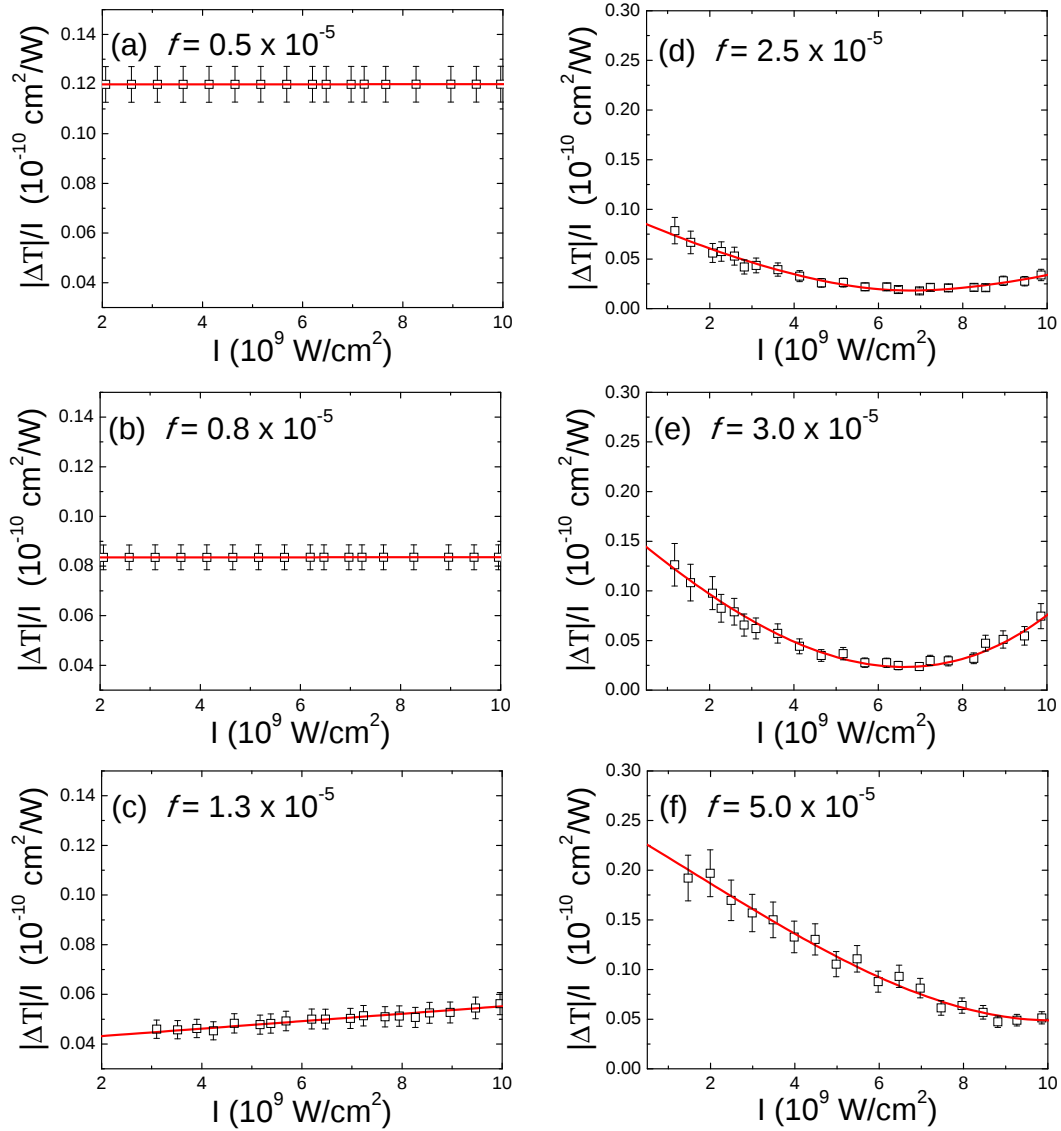


Figura 3.7 Dependência de $|\Delta T_{p,v}|/I$ em relação a intensidade incidente para a refração não linear.

Simultaneamente, fazemos o mesmo tratamento para encontrar os valores dos coeficientes de absorção não lineares, representando graficamente a dependência da razão entre o módulo da variação da transmitância e a intensidade ($|\Delta T_{p,v}|/I_0$) versus a intensidade incidente do laser para o detector de fenda aberta, tal como é mostrado na figura 3.8.

Devido à absorção não linear sempre ser máxima no ponto $z = 0$, por se tratar da posição onde há maior intensidade, consideramos uma expansão da equação B.16 para termos de até

nona ordem, o que nos permite escrever a variação da transmitância da forma:

$$\Delta T_{p-v} = (2)^{\frac{-3}{2}} L_{eff} (\alpha_2 + \alpha_4 I_0 + \alpha_6 I_0^2 + \alpha_8 I_0^3) I_0, \quad (3.6)$$

onde α_2 , α_4 , α_6 e α_8 são os coeficientes de absorção de terceira, quinta, sétima, e nona ordens.

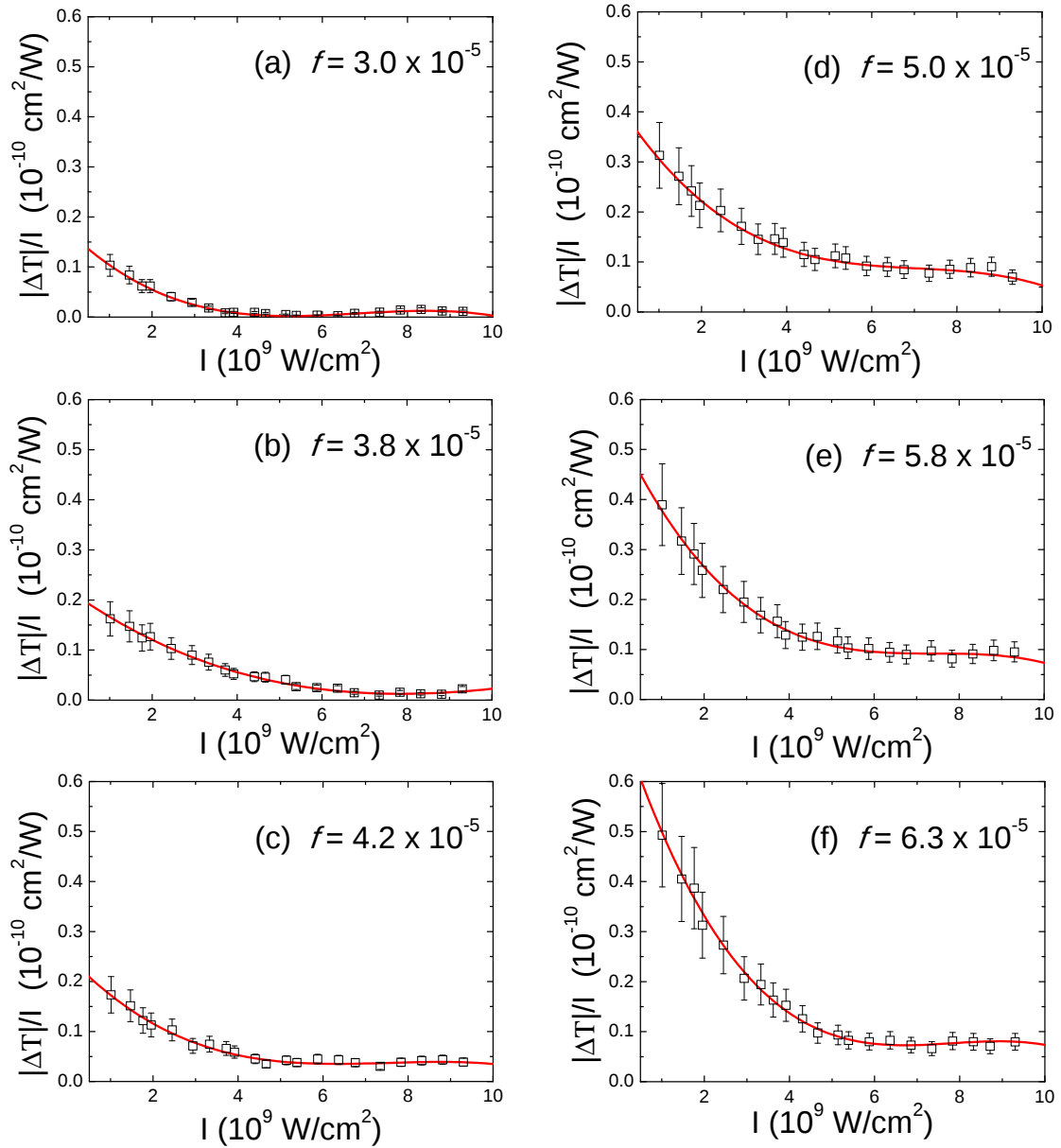


Figura 3.8 Dependência de $|\Delta T_{p,v}|/I$ em relação a intensidade incidente para a absorção não linear.

A dependência linear dos parâmetros não lineares de terceira ordem em relação ao fator de preenchimento das nanopartículas com um erro estimado de $\approx 20\%$ é mostrado na figura 3.9. As linhas sólidas são obtidas pelo modelo de Maxwell-Garnett, descrito no capítulo anterior, em que a susceptibilidade efetiva não linear de terceira ordem do coloide pode ser expressa mediante a equação 2.81. Pode-se observar que coloide muda de um meio auto-focalizador para a acetona pura ($f = 0$) com $n_2 = +0.26 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, para um meio auto-desfocalizador com $f = 2.25 \times 10^{-4}$ e índice de refração não linear de terceira ordem $n_2 = -2.73 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, em concordância com os resultados encontrados na literatura, para um colóide contendo nanopartículas de prata em acetona estabilizados com PVP cujos parâmetros não lineares de terceira ordem são $n_2 = -2.47 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\alpha_2 = -1.10 \times 10^{-10} \text{ cm}/\text{W}$ [59].

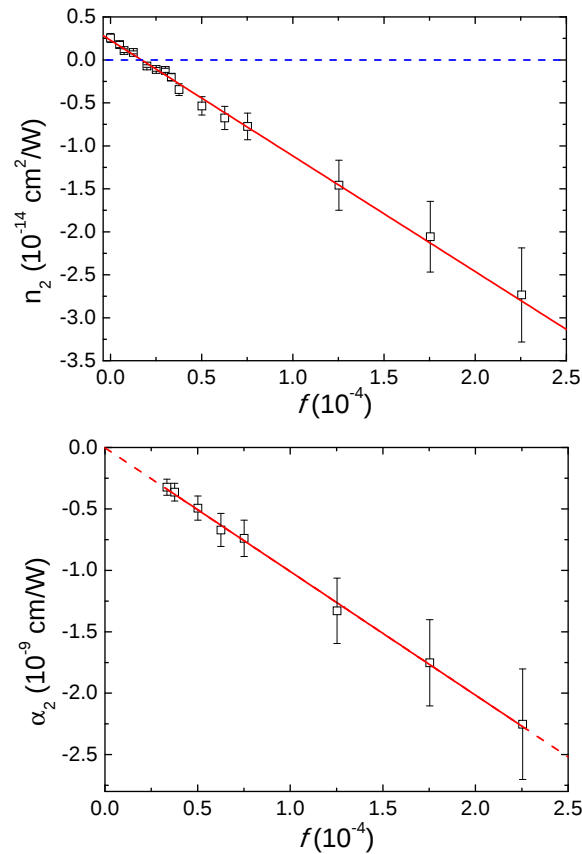


Figura 3.9 Dependência linear dos coeficientes não lineares de terceira ordem em relação ao fator de preenchimento das nanopartículas no coloide.

Para nosso caso o cancelamento de n_2 e α_2 é atribuído a competição entre a parte real e imaginária das não linearidades da nanopartícula e do hospedeiro, como é expressada na equação 2.81, em concordância com [58].

A figura 3.10 também mostra uma dependência linear dos parâmetros não lineares de quinta ordem em relação ao fator preenchimento. A susceptibilidade não linear efetiva de quinta ordem do coloide pode ser expressa mediante a equação 2.89, onde é desprezada a contribuição do solvente devido à acetona não ter um alto comportamento não linear.

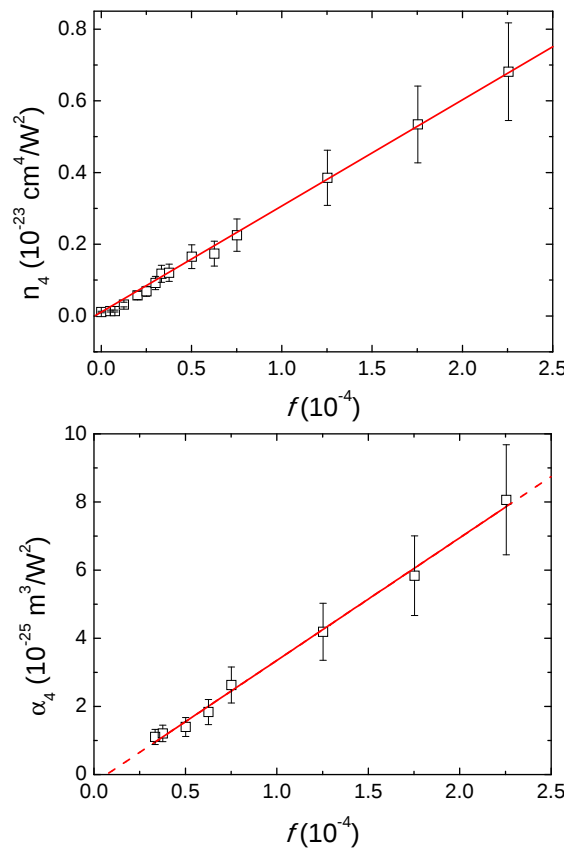


Figura 3.10 Dependência linear dos coeficientes não lineares de quinta ordem em relação ao fator de preenchimento das nanopartículas do coloide.

Resultados similares foram observados por Falcão-Filho *et al.* [53] para coloides contendo nanopartículas de prata em água, cujos valores para os índices de refração e coeficientes de absorção não lineares de até nona ordem são indicados na tabela 3.1.

Fator de preenchimento f (10^{-4})	1.47	0.83	0.70	0.46
n_2 [$10^{-15} \text{cm}^2/\text{W}$]	-31	-16	-12	-8.1
n_4 [$10^{-23} \text{cm}^4/\text{W}^2$]	5.6	2.7	2.5	1.3
n_6 [$10^{-32} \text{cm}^6/\text{W}^3$]	13	5.7	3.9	2.5
n_8 [$10^{-41} \text{cm}^8/\text{W}^4$]	-43	-17	-11	-6.7
α_2 [$10^{-9} \text{cm}/\text{W}$]	-15	-7.6	-6	-3.9
α_4 [$10^{-18} \text{cm}^3/\text{W}^2$]	41	19	15	9.2
α_6 [$10^{-27} \text{cm}^5/\text{W}^3$]	-42	-18	-12	-7.7
α_8 [$10^{-36} \text{cm}^7/\text{W}^4$]	14	6.8	3.1	1.9

Tabela 3.1 Parâmetros não lineares para diferentes valores de fator de preenchimento de um coloide contendo nanopartículas de prata em água [53].

Para o caso de uma intensidade de excitação grande ($I = 9 \text{ GW}/\text{cm}^2$) e fator de preenchimento $f = 1.6 \times 10^{-5}$, o índice de refração não linear efetivo de terceira ordem é anulado. No entanto, ainda existe uma contribuição do índice de refração não linear efetivo de quinta ordem $n_4 = 0.318 \times 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{W}^2$, como é mostrado na figura 3.11(a), que conduz à aparição de efeitos não lineares, neste caso, o efeito de autofocalização.

A figura 3.11(b) mostra que, para o caso da absorção, as contribuições de terceira e quinta ordens são canceladas no mesmo ponto em que o fator de preenchimento é igual a zero.

Para nosso caso, devido à excitação das amostras com fótons de 2.34 eV, as transições interbanda da prata são desprezíveis e os mecanismos que contribuem para a resposta não linear do coloide são atribuídos aos elétrons quentes e as contribuições de ressonância de plasmon superficiais [60], dando origem a competição entre os efeitos de terceira e quinta ordem para altas intensidades.

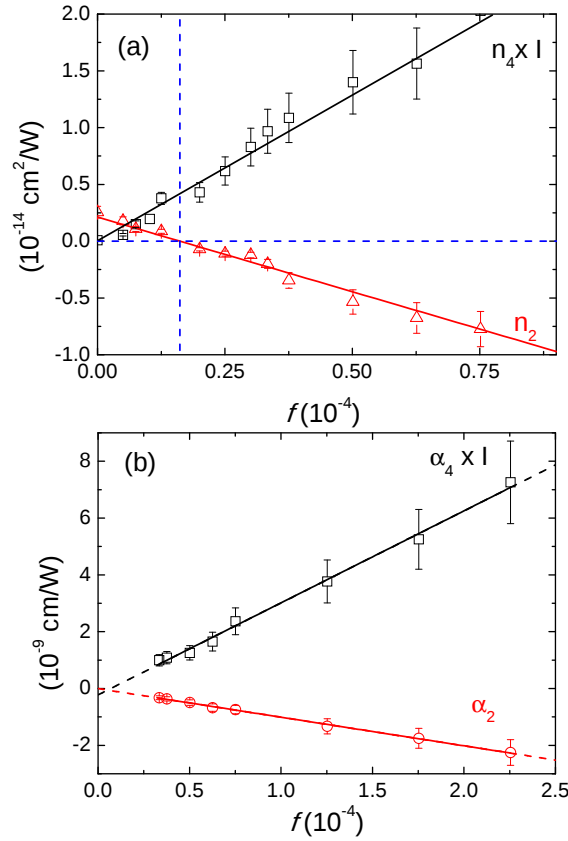


Figura 3.11 Comparação entre os coeficiente não lineares de terceira ordem (n_2 e α_2) com as contribuições dos coeficientes efetivos não lineares de quinta ordem ($n_4 I$ e $\alpha_4 I$), para uma intensidade pico de $9.0 \text{ GW}/\text{cm}^2$

3.3 Automodulação de fase espacial por efeitos não lineares de alta ordem

Como complementação aos experimentos baseados na técnica de varredura Z, estudamos o efeito de automodulação de fase espacial no mesmo coloide com uma concentração maior, que consiste em incidir um feixe em um meio não linear, provocando uma variação na fase, e como consequência a aparição de padrões de difração na região do campo distante.

O arranjo experimental usado nesta experiência é similar ao de varredura Z; no entanto,

trocamos o detector de fenda fechada (refração) por uma câmara CCD da Thorlabs (BC106-VIS) que captura imagens do perfil do feixe em uma faixa de $350 - 1100\text{nm}$ com uma resolução de 1360×1024 pixels, como é mostrado na figura 3.12.

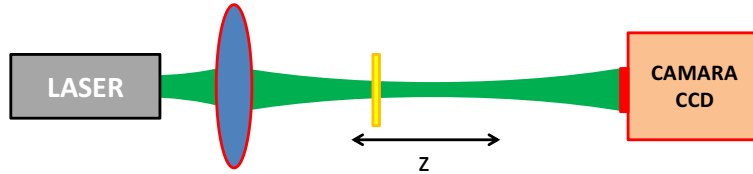


Figura 3.12 Arranjo experimental para Automodulação de fase espacial

A interação entre o feixe e o meio não linear produz uma configuração de anéis que podem ser observados no plano de detecção, no campo distante, que é relacionado ao índice de refração não linear do meio. A figura 3.13 foi obtida para um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona com fator de preenchimento $f = 18 \times 10^{-4}$ para uma intensidade pico incidente de 9 GW/cm^2 , com comprimento da amostra de $L = 1\text{ mm}$, localizado no plano focal da lente convergente de 10 cm . A câmara está posicionada a 1 m da posição da amostra.

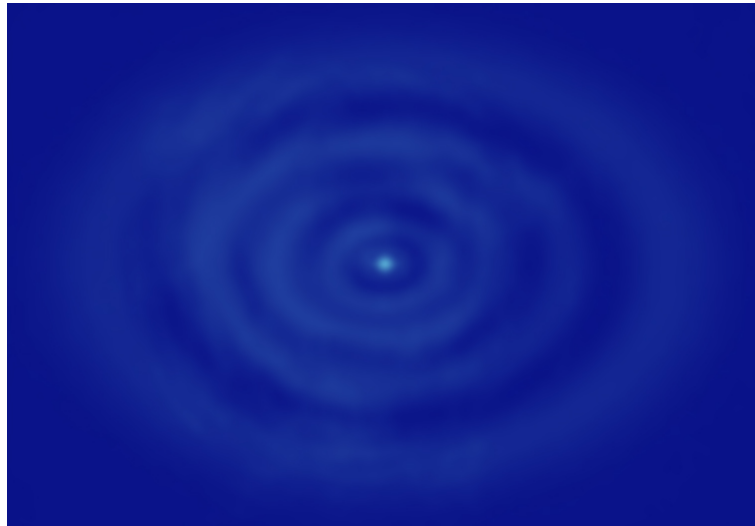


Figura 3.13 Padrão de difração de um feixe gaussiano, em campo distante, produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, em uma cubeta de 1 mm (fator de preenchimento, $f = 18 \times 10^{-4}$, intensidade pico $I = 9\text{ GW/cm}^2$).

Devido ao feixe fazer o mesmo percurso que na técnica de varredura Z, a análise também pode ser descrita pelo formalismo detalhado no Apêndice B, onde um feixe gaussiano ao passar por um meio não linear sofre uma variação de fase, cujo campo elétrico no plano de saída da amostra, dado pela equação B.4, também pode ser expresso na forma:

$$E_s(r, z_0 + L) = E(0, z_0) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{-\frac{r^2}{\omega^2}} e^{-i\phi(r)}, \quad (3.7)$$

com a variação de fase total constituída pela variação da fase gaussiana determinada pelo raio de curvatura R e uma variação de fase transversal adicional produzida pela propagação do feixe através do meio:

$$\begin{aligned} \phi(r) &= k \frac{n_0 r^2}{2R} + \int_{z_0}^{z_0+L} \Delta n(z, r) dz, \\ \phi(r) &= k \frac{n_0 r^2}{2R} - \Delta \varphi_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2}\right), \end{aligned} \quad (3.8)$$

onde $\Delta \varphi_0$ denota o pico da variação de fase não linear induzida no feixe pela ação da amostra, e é proporcional ao índice de refração não linear do meio.

Considerando as contribuições não lineares de termos de altas ordens, temos:

$$\Delta \varphi_0 = \Delta \varphi_0^{(3)} + \Delta \varphi_0^{(5)} + \Delta \varphi_0^{(7)} + \Delta \varphi_0^{(9)}, \quad (3.9)$$

onde $\Delta \varphi_0^{(3)}$, $\Delta \varphi_0^{(5)}$, $\Delta \varphi_0^{(7)}$ e $\Delta \varphi_0^{(9)}$ são dados pelas equações 3.2 - 3.5, respectivamente.

Desta forma, a correspondente distribuição de intensidade no campo distante depois do feixe atravessar a amostra, tal como um meio não linear e espaço livre, pode ser modelado por meio da aproximação de Fraunhofer da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, detalhada no Apêndice C, da seguinte forma:

$$I = I_0 \left| \int_0^\infty J_0(k\theta r) \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2} - i\phi(r)\right] r dr \right|^2, \quad (3.10)$$

onde $I_0 = 4\pi^2 |E(0, z_0) \exp(-\alpha L/2) / i\lambda D|$, θ é o ângulo de difração no campo distante, $J_0(x)$ é a função de Bessel de primeiro tipo de ordem zero, D é a distância entre a amostra e o plano de detecção e sua posição está relacionada à coordenada radial no plano de detecção no campo distante, ρ , mediante $\rho = D\theta$.

A figura 3.13 obtida mediante a câmara é analisada como uma matriz de intensidade. A linha em preto da figura 3.14 representa os componentes da matriz coluna que atravessa o ponto central do padrão de difração do feixe gaussiano, mostrando a distribuição da intensidade em relação a seu raio.

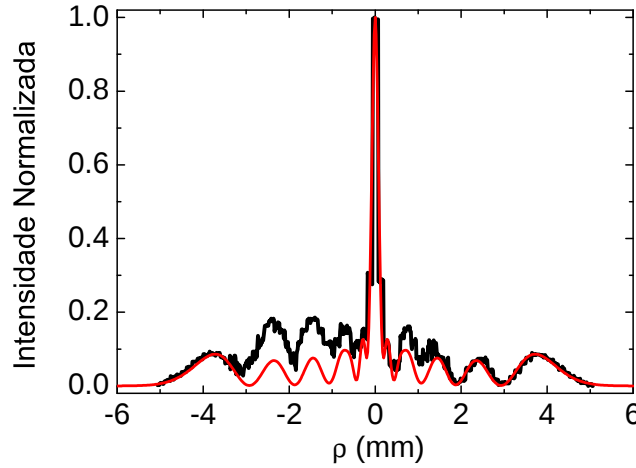


Figura 3.14 Distribuição de intensidade do padrão de difração experimental (linha preta) e ajuste teórico (linha vermelha), produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, em uma cubeta de 1 mm. (fator de preenchimento, $f = 18 \times 10^{-4}$, intensidade pico $I = 9 \text{ GW/cm}^2$).

A linha vermelha é obtida mediante o ajuste da equação 3.10, e nos dá o valor da variação de fase não linear, permitindo determinar os valores dos índices de refração não lineares mediante a equação 3.9, como será descrito mais adiante.

Devido as nanopartículas de prata serem estudadas amplamente por diferentes técnicas, é conhecido que elas possuem um índice de refração não linear de terceira ordem negativo, portanto o coloide contendo nanopartículas de prata deve comportar-se como um material autodesfocalizador.

Em nosso caso, pode-se observar que o padrão de difração obtido da amostra nessas características, são um conjunto de anéis grossos com um ponto central intenso em uma faixa de distribuição relativamente grande, que atribui uma variação de fase de sinal negativa, levando à dedução que o coloide atua como um material autodesfocalizador, em concordância com o expressado no parágrafo anterior. A figura 3.15 mostra a simulação tridimensional feita no programa Mathcad para a amostra estudada com fator de preenchimento $f = 18 \times 10^{-4}$ e intensidade pico incidente de 9 GW/cm^2 , baseada no valor da variação de fase não linear encontrada anteriormente.

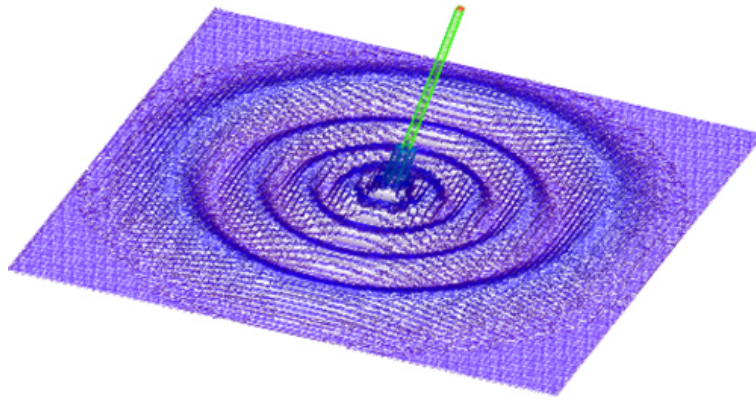


Figura 3.15 Programa em Mathcad para a distribuição de intensidade do padrão de difração produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, para uma cubeta de 1 mm (fator de preenchimento, $f = 18 \times 10^{-4}$, intensidade pico $I = 9 \text{ GW/cm}^2$).

A mesma análise foi feita para várias intensidades, entre 5 GW/cm^2 e 9 GW/cm^2 , fixando o fator de preenchimento em $f = 18 \times 10^{-4}$, como é mostrado na figura 3.16. Pode-se observar padrões de difração similares, mas na medida em que a intensidade diminui, também diminui o número de anéis e a distância entre eles varia.

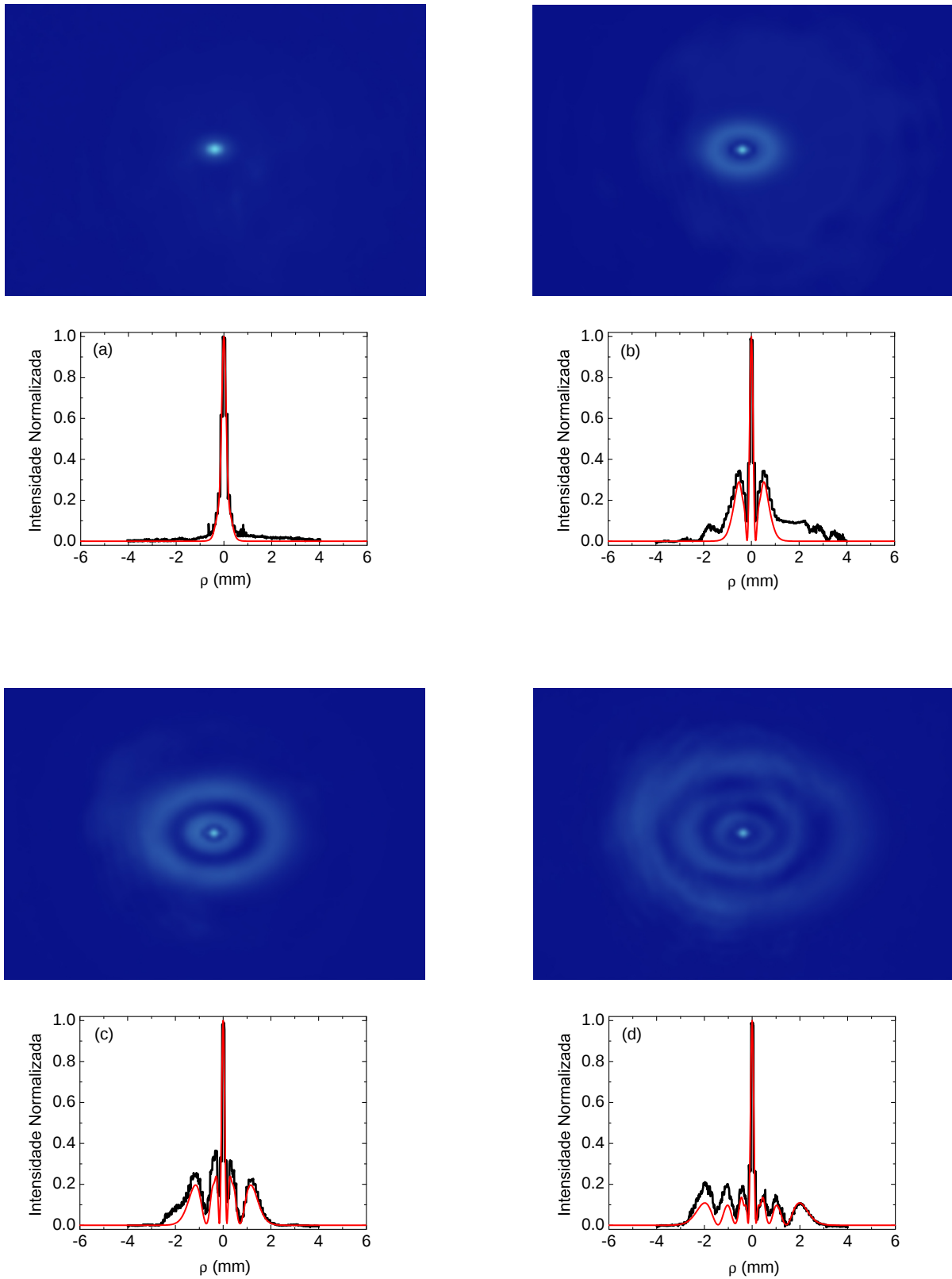


Figura 3.16 Padrão de difração de um feixe gaussiano com sua respectiva distribuição de intensidade produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, em uma cubeta de 1 mm, para um fator de preenchimento $f = 18 \times 10^{-4}$ nas intensidades: a) $I = 5 \text{ GW/cm}^2$; b) $I = 6 \text{ GW/cm}^2$; c) $I = 7 \text{ GW/cm}^2$; d) $I = 8 \text{ GW/cm}^2$. As curvas vermelhas foram obtidas pelo ajuste da equação 3.10.

Com a finalidade de encontrar os índices de refração não lineares do coloide, representamos na figura 3.17 o comportamento da razão entre o pico da variação de fase não linear induzida no feixe, obtidos mediante o ajuste da equação 3.10 como foi descrito anteriormente, e a intensidade, $\Delta\varphi_0/I_0$, em relação à intensidade pico incidente I .

Usamos a equação 3.9 para obter os valores do índice de refração não lineares, da seguinte forma:

$$\frac{\Delta\varphi_0}{I_0} = kn_2 \left(\frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \right) + kn_4 I_0 \left(\frac{1 - e^{-2\alpha_0 L}}{2\alpha_0} \right) + kn_6 I_0^2 \left(\frac{1 - e^{-3\alpha_0 L}}{3\alpha_0} \right) + kn_8 I_0^3 \left(\frac{1 - e^{-4\alpha_0 L}}{4\alpha_0} \right). \quad (3.11)$$

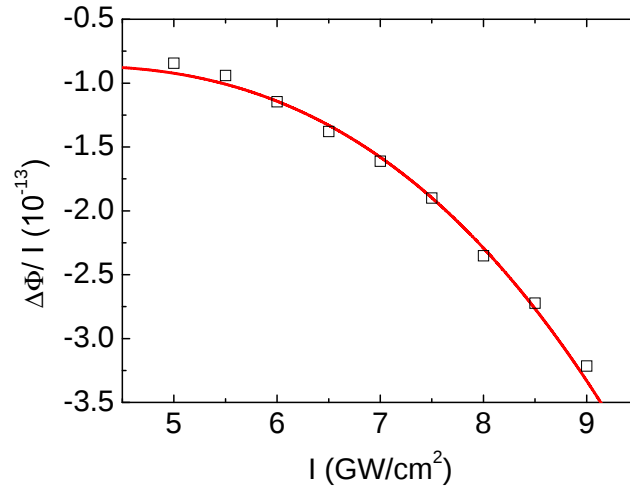


Figura 3.17 Dependência de $\Delta\varphi_0/I$ em relação à intensidade incidente para um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, em um fator de preenchimento $f = 18 \times 10^{-4}$

Mediante o ajuste da equação 3.11, obtemos os valores do índice de refração $n_2 = -2.71 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $n_4 = 3.87 \times 10^{-24} \text{ cm}^4/\text{W}^2$, de terceira e quinta ordens, respectivamente, e com contribuições menores os índices de refração de sétima $n_6 = 3.31 \times 10^{-33} \text{ cm}^6/\text{W}^3$ e nona ordens $n_8 = -4.29 \times 10^{-43} \text{ cm}^8/\text{W}^4$.

O mesmo tratamento foi realizado para diferentes fatores de preenchimento, entre 2×10^{-4} e 18×10^{-4} , de onde obtemos os valores dos índices de refração não lineares de terceira, quinta,

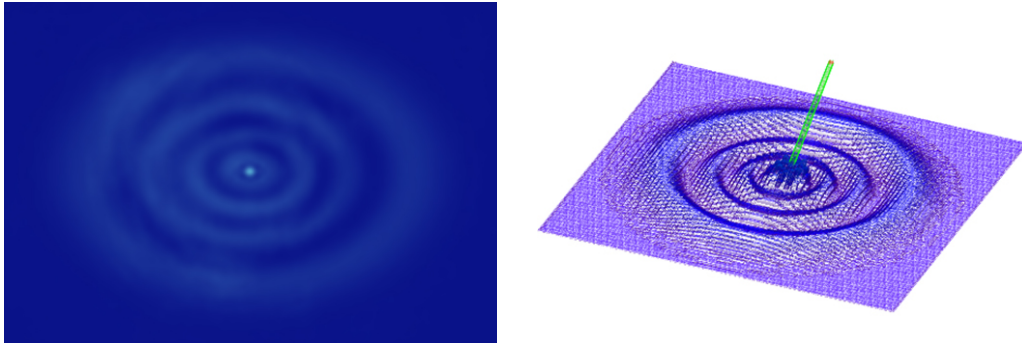
sétima e nona ordens que estão expostos na tabela 3.2.

Fator de preenchimento	$n_2 \text{ (cm}^2/\text{W)}$	$n_4 \text{ (cm}^4/\text{W}^2)$	$n_6 \text{ (cm}^6/\text{W}^3)$	$n_8 \text{ (cm}^8/\text{W}^4)$
2×10^{-4}	-3.48×10^{-14}	$+2.01 \times 10^{-24}$	$+9.37 \times 10^{-35}$	-2.62×10^{-44}
4×10^{-4}	-6.22×10^{-14}	$+2.31 \times 10^{-24}$	$+3.42 \times 10^{-35}$	-3.25×10^{-44}
6×10^{-4}	-9.37×10^{-14}	$+2.52 \times 10^{-24}$	$+3.96 \times 10^{-35}$	-3.11×10^{-44}
8×10^{-4}	-1.25×10^{-13}	$+2.65 \times 10^{-24}$	$+1.57 \times 10^{-35}$	-4.25×10^{-44}
10×10^{-4}	-1.51×10^{-13}	$+2.94 \times 10^{-24}$	$+6.24 \times 10^{-35}$	-4.11×10^{-44}
12×10^{-4}	-1.82×10^{-13}	$+3.18 \times 10^{-24}$	$+3.78 \times 10^{-35}$	-4.58×10^{-44}
14×10^{-4}	-2.17×10^{-13}	$+3.41 \times 10^{-24}$	$+1.75 \times 10^{-34}$	-6.62×10^{-44}
16×10^{-4}	-2.43×10^{-13}	$+3.62 \times 10^{-24}$	$+1.24 \times 10^{-33}$	-1.69×10^{-43}
18×10^{-4}	-2.71×10^{-13}	$+3.87 \times 10^{-24}$	$+3.31 \times 10^{-33}$	-4.29×10^{-43}

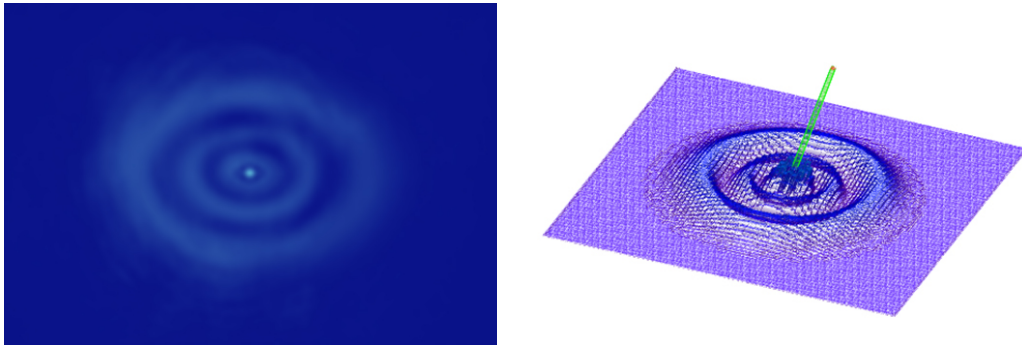
Tabela 3.2 Valores dos índices de refração não lineares de terceira, quinta, sétima e nona ordens encontrados mediante o efeito de automodulação de fase espacial.

Para complementar o estudo, mostramos os resultados obtidos teórica e experimentalmente, para coloides mantendo a intensidade pico incidente em 9 GW/cm^2 e variando o fator de preenchimento.

(a)



(b)



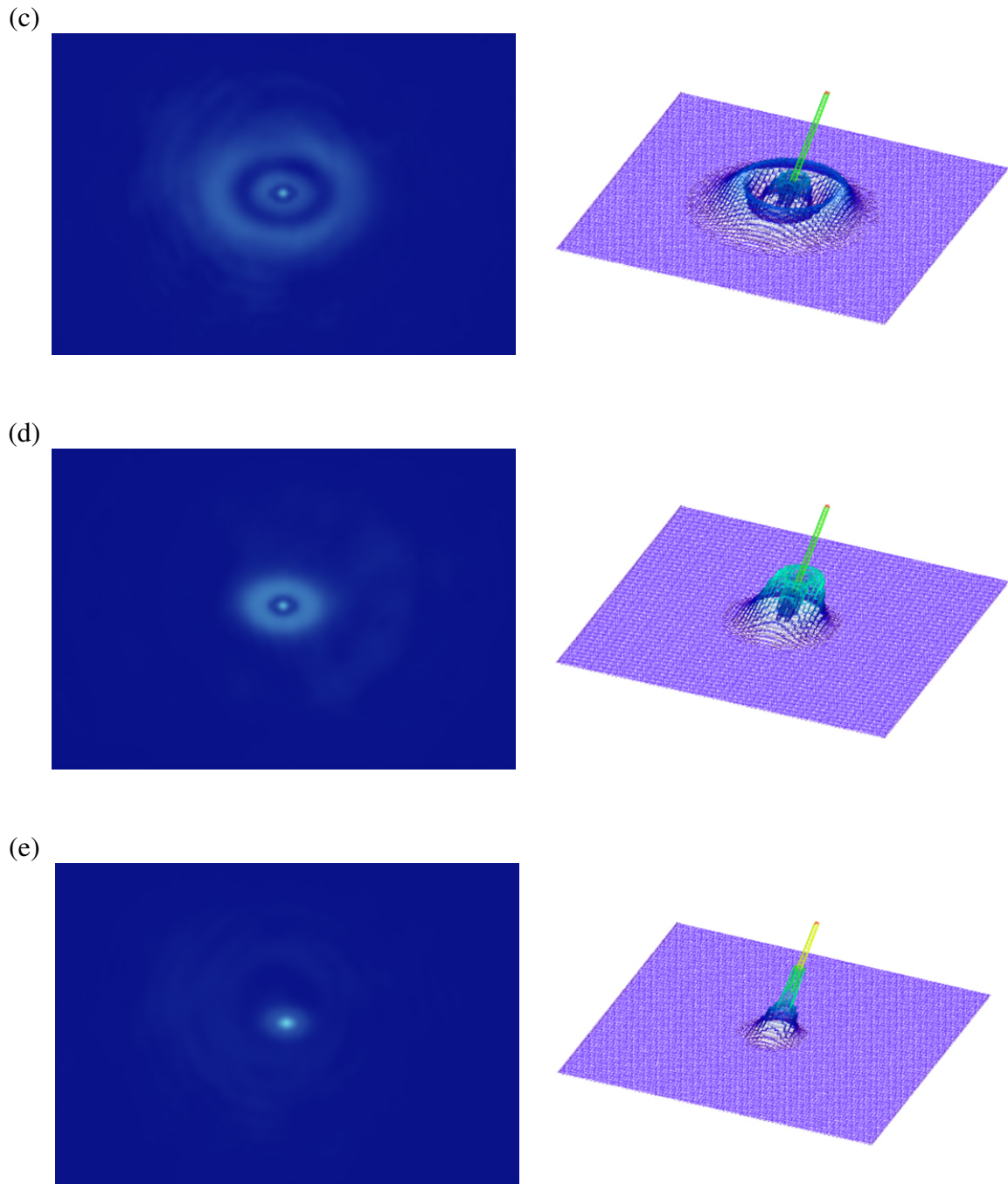


Figura 3.18 Padrão de difração de um feixe gaussiano, experimental e teórico, produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, em uma cubeta de 1 mm , para uma intensidade pico de 9 GW/cm^2 com fatores de preenchimento de a) $f = 16 \times 10^{-4}$; b) $f = 12 \times 10^{-4}$; c) $f = 8 \times 10^{-4}$; d) $f = 4 \times 10^{-4}$; e) $f = 2 \times 10^{-4}$

A figura 3.18 mostra que, para todos os fatores de preenchimento estudados, o coloide comporta-se como um meio autodesfocalizador.

Não são mostrados resultados para fatores de preenchimento menores, na faixa de valores estudados na técnica de varredura Z, devido a que nesta região os padrões de difração produzidos pelo efeito de automodulação de fase espacial só apresentam um ponto central intenso, que torna desfavorável a técnica de medição dos índices de refração não lineares, pois a análise dos dados é baseada na contagem de anéis e na distância de separação entre eles.

Conclusões e perspectivas

Nesta Dissertação foram analisadas teórica e experimentalmente algumas propriedades e efeitos não lineares de um coloide contendo nanopartículas de prata em acetona, usando um laser operando em $532nm$ no regime de picosegundos, onde observou-se experimentalmente uma elevada resposta não linear do coloide, assim como a inversão do sinal do índice de refração não linear efetivo através da variação da concentração de nanopartículas no solvente.

Os resultados encontrados mediante a técnica de varredura Z mostram que, por ajuste do fator de preenchimento e da intensidade de excitação, pode-se anular os efeitos não lineares de terceira ordem e focalizar o estudo das propriedades ópticas não lineares do coloide nas contribuições de altas ordens, tomando-se como fator dominante a não linear de quinta ordem.

Também foram estudados os efeitos de automodulação de fase espacial quando um feixe gaussiano atravessa um meio coloidal fino, onde observamos experimentalmente a formação de um padrão de difração em campo distante que está relacionada à variação de fase não linear produzida pela susceptibilidade não linear do meio. Usando o modelo da aproximação de Fraunhofer da integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, estimamos os valores dos índices de refração não linear efetivos de terceira e quinta ordens do coloide estudado.

Como perspectiva de continuidade do trabalho, estudaremos a propagação de sólitons no colóide metálico, já que nossas amostras apresentam índices de refração não lineares de terceira e quinta ordens com sinais opostos, podendo ser um meio adequado para sua propagação.

Investigaremos o fenômeno de focalização induzida em um meio autodesfocalizador por efeito de modulação de fase cruzada.

APÊNDICE A

Preparação das amostras

Sintetizamos soluções coloidais de nanopartículas de prata pelo método descrito por P. C. Lee [61], que consiste na dissolução de 90 *mg* de nitrato de prata (AgNO_3) em 500 *mL* de água (H_2O) para depois ser levado a ebulição.

Para o processo de redução química de nitrato de prata são agregados 10 *mL* de uma solução de 1% de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), segundo a reação expressa na equação A.1. A solução final foi mantida sob forte agitação durante aproximadamente uma hora na temperatura de 100°C.



Nesta rota de síntese há a redução de íons de prata (Ag^+) para prata metálica (Ag^0) seguida de uma agregação controlada resultando na formação das nanopartículas de prata metálica, segundo a reação (A.2).



Depois deste processo, obtemos um coloide com uma coloração cinza, cujo espectro de absorção é dado pela figura A.1, a qual mostra uma banda de ressonância de plasmon centrada por volta de 420 *nm*, com uma largura a meia altura de ≈ 100 *nm*.

Deste espectro, podemos inferir que o coloide possui uma grande dispersão de forma e tamanho, devido a ser uma curva larga.

A preparação do coloide trata-se de uma rota de síntese bastante simples, já que não exige a utilização de instrumentação cara nem solventes tóxicos nestas proporções, porém exige bas-

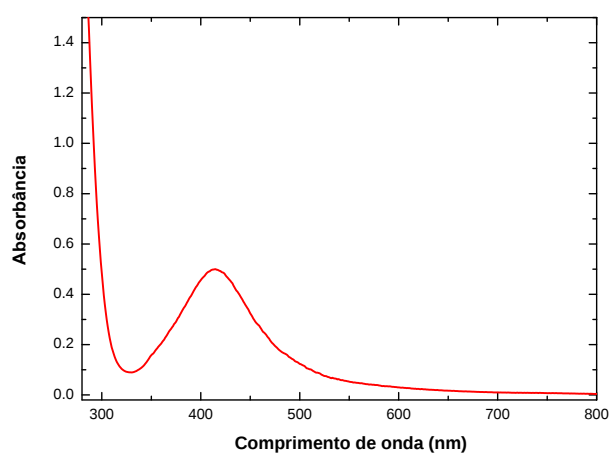


Figura A.1 Absorbância do coloide prático de prata medida com uma célula de quartzo de 1 mm.

tante cuidado, principalmente no que se diz respeito ao controle de variáveis envolvidas na rota de síntese, o que pode levar a uma difícil reproduzibilidade.

A concentração inicial dos reagentes tem um papel importante na estabilidade e concentração final do coloide. Variáveis tais como a temperatura, velocidade de agitação e velocidade de gotejamento, aliadas à concentração inicial, determinam a probabilidade de colisão e agregação dos átomos de prata metálica formados. Estas colisões levam à nucleação de nanopartículas cujo tamanho é limitado, a priori, por estas mesmas variáveis. A presença de impurezas induzem um aumento descontrolado não apenas das nanopartículas monocristalinas, mas também de uma agregação das mesmas para proporções microscópicas, desestabilizando totalmente o coloide.

As medidas de absorção óptica foram feitas no Espectrofotômetro UV-Vis, fabricado pela Beckman do laboratório de Óptica Não Linear do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco. Este espectrofotômetro pode realizar medidas de absorção óptica na faixa entre 250 e 800 nm.

APÊNDICE B

Técnica de Varredura Z

Uma das técnicas mais usadas para a determinação do índice de refração não linear e do coeficiente de absorção não linear é conhecida como varredura-Z (*Z-scan*), desenvolvida por Sheik-Bahae e colaboradores a partir de 1989 [11]. A técnica, está baseada na investigação da distorção espacial do feixe devido à automodulação de fase numa amostra não linear. Uma de suas principais vantagens é a possibilidade de poder estimar o módulo e sinal do índice de refração não linear de uma amostra através da relação simples entre variação de transmitância de potência observada no campo distante e a distorção de fase adquirida ao passar pela amostra, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

A potência transmitida através de uma abertura S (configuração de fenda fechada) é captada quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. A amostra se move ao redor da posição focal, permitindo que a mesma esteja sujeita a diferentes intensidades, como é mostrado na figura B.1.

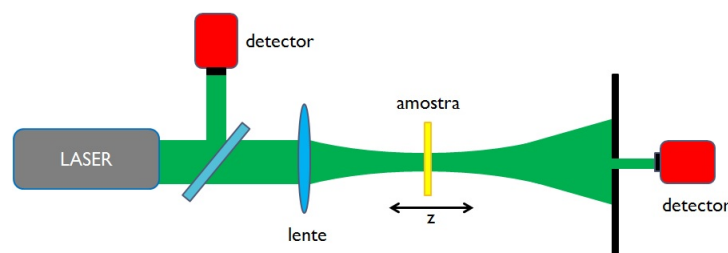


Figura B.1 Arranjo experimental básico para medidas do índice de refração não linear na técnica de Varredura Z.

Na varredura-Z, mede-se a transmitância normalizada que é dada pela razão entre as potências transmitidas por uma abertura quando o meio apresenta ou não efeitos não lineares. Algumas variações da técnica de varredura-Z foram desenvolvidas, com a finalidade de aumentar

sua sensibilidade, ou para adequação experimental a diferentes situações físicas [62, 63].

Os efeitos lineares são eliminados quando a potência transmitida pela amostra numa dada posição z , é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não lineares não estão presentes. Dessa forma observa-se um resultado normalizado para a transmitância $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$.

Para entendermos como funciona a técnica de varredura-Z, vamos considerar um meio de índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$). Iniciamos a varredura da amostra ao longo da direção de propagação do feixe, a partir de uma posição à esquerda, e longe do plano focal ($z \ll 0$), isto é, próximo à lente. Nesta posição, a intensidade do feixe é baixa e o efeito não linear é desprezível. Assim, a transmitância permanece relativamente constante. Quando a amostra é movida em direção ao foco da lente ($z < 0$), a intensidade do feixe aumenta provocando um aumento no efeito de autofocalização, e o efeito de lente induzida começa a se manifestar. Deste modo, a refração não linear positiva moverá o ponto focal efetivo para mais perto da amostra causando uma grande divergência do feixe no campo distante e como consequência menos luz é captada no detector após a abertura, como é mostrado na figura B.2.

Quando a amostra está posicionada no plano focal da lente ($z = 0$), a mesma se comporta como uma lente fina, resultando numa mínima mudança no padrão do perfil transversal do feixe no campo distante, e com isto, a transmitância assume o mesmo valor que teria quando a amostra está numa posição muito distante do foco (figura B.2).

Posicionando a amostra após o foco da lente ($z > 0$), o efeito de lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância através da abertura aumente como mostra a figura B.2. Transladando a amostra para muito distante do plano focal, em direção ao detector, a intensidade do feixe é novamente reduzida, tornando os efeitos não lineares desprezíveis e a transmitância retoma o mesmo valor constante inicial.

É de se esperar então desta varredura que a transmitância normalizada como função de z , apresente um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$, como mostramos na figura B.2, A

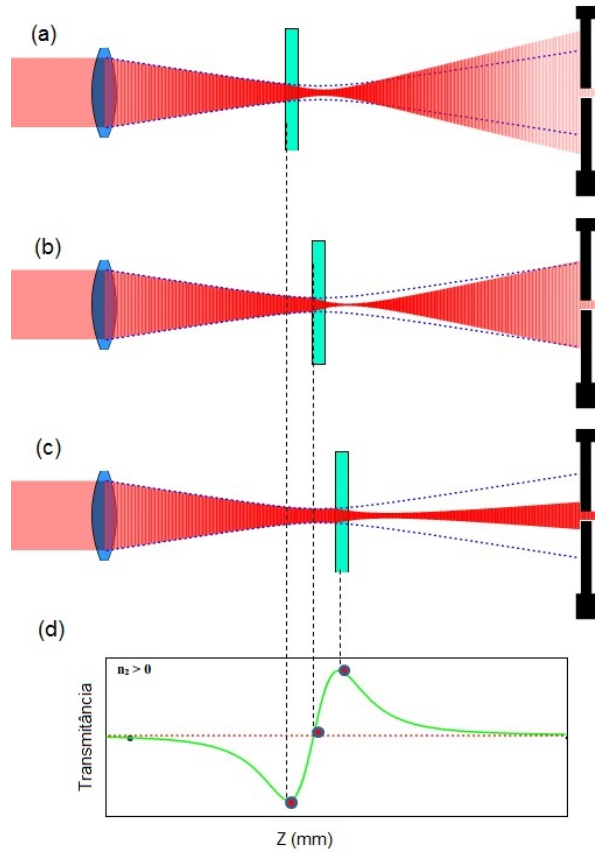


Figura B.2 Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo ($n_2 > 0$) da amostra para as posições (a) antes do plano focal, (b) no plano focal, (c) após o plano focal, produzindo um perfil de transmitância normalizada (d).

análise para um meio de índice de refração não linear negativo ($n_2 < 0$) é análoga à anterior, e se observa que o meio se comporta como uma lente divergente e as posições do máximo e do mínimo de transmitância estão invertidas em relação ao meio com $n_2 > 0$.

O arranjo experimental permite concluir que, sem a abertura, o detector não irá mais medir efeitos de distorção da fase introduzidos pela amostra. O que medimos é toda a potência do sinal transmitido. Se a amostra apresentar uma redução na absorção para um aumento da intensidade incidente, podemos esperar um aumento do sinal medido pelo detector quando a amostra estiver na cintura do feixe (onde este é mais intenso). Se, por outro lado, a absorção aumentar em feixes mais intensos, podemos esperar uma redução no sinal medido para a amostra posicionada na cintura do feixe.

Para encontrar os valores dos parâmetros não lineares medidos usando a técnica de Varredura Z, consideramos um feixe de perfil espacial gaussiano operando no modo fundamental TEM_{00} com cintura mínima ω_0 e propagando-se na direção $+z$. O campo elétrico, a uma distância z , é dado por:

$$E(r, t, z) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp \left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right) e^{-i\phi(z, t)}, \quad (\text{B.1})$$

onde o raio do feixe $\omega(z)$ é relacionado com a posição, através de $\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)$, o raio de curvatura da frente de onda na posição z é dado por $R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right)$, com $z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2}$ conhecido como o comprimento de Rayleigh ou comprimento de difração do feixe, $k = 2\pi/\lambda$ é o número de onda e λ é o comprimento de onda do laser, no espaço livre. $E_0(t)$ contém a variação temporal do laser pulsado e denota a radiação do campo elétrico na cintura do feixe.

As variações de fase que são independentes de r estão contidas no termo $e^{-i\phi(z, t)}$. Para este caso, só a variação de fase radial, $\Delta\phi(r)$, é de interesse e como consequência todas as mudanças de fase que são uniformes em r não são consideradas.

Quando o feixe passa por uma amostra fina ($L < z_0$), onde L é o comprimento da amostra, sofre uma mudança na sua fase que, na “Aproximação de envelope variando lentamente” (do inglês, Slowly Varying Envelope Approximation) será dada por:

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\Delta\phi_0^{(3)}(t)}{1 + z^2/z_0^2} \exp \left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)} \right), \quad (\text{B.2})$$

com a variação de fase sob o eixo no foco, $\Delta\phi_0(t)$, expressado mediante a seguinte equação:

$$\Delta\phi_0^{(3)}(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff}, \quad (\text{B.3})$$

onde o comprimento efetivo da amostra, L_{eff} , está relacionado com o coeficiente de absorção linear, α , mediante $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$, e a variação do índice de refração linear é dado

por $\Delta n_0(t) = n_2 I_0$, no caso de considerar só o termo de terceira ordem, com $I_0(t)$ sendo a irradiância no eixo no foco. Desta forma, o campo elétrico na saída da amostra E_s contém uma distorção de fase não linear:

$$E_s(z, r, t) = E(z, r, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(z, r, t)}. \quad (\text{B.4})$$

A transmitância para a abertura na fenda infinitamente pequena centrada em torno de $r = 0$, localizado em campo distante, pode ser expressa como:

$$T(z, \Delta\phi_0) = \frac{\left| E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0^{(3)}) \right|^2}{\left| E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0^{(3)} = 0) \right|^2}, \quad (\text{B.5})$$

onde E_a é o campo elétrico resultante na abertura, encontrado mediante o método da decomposição gaussiana (GD) [64], que consiste em decompor o campo elétrico complexo no plano de saída da amostra numa soma de feixes gaussianos usando a expansão em série de Taylor da fase não linear, que vão se propagar até o plano de detecção em campo distante para logo serem reconstruídos. Na condição de campo distante ($d \gg z_0$), podemos reduzir a equação anterior a uma transmitância normalizada independente da geometria como:

$$T(z, \Delta\phi_0) \simeq 1 + \frac{4\Delta\phi_0^{(3)}x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (\text{B.6})$$

onde $x = z/z_0$. Pela equação B.6, se deduz que o máximo e o mínimo ocorrem para $x = \pm 0.858$. Assim $\Delta Z_{p-v}^{(3)} \simeq 1.7z_0$, os valores de máximo e mínimo para x permitem obter a diferença de transmitância entre o pico e o vale,

$$\Delta T_{p-v}^{(3)} \simeq 0.406 \Delta\phi_0^{(3)}. \quad (\text{B.7})$$

O sinal de n_2 é determinado pela ordem em que o máximo e o mínimo se apresentam no

perfil de varredura Z. Se o mínimo aparecer antes do foco, a lente gerada é positiva e $n_2 > 0$. No caso contrário, tem-se que $n_2 < 0$. Se o material apresentar efeitos de absorção não linear, ocorre uma perda de luz que se reflete no sinal de varredura Z, resultando em uma curva assimétrica, com o pico ou o vale reduzido. O sinal pode ser corrigido dividindo-se o espectro de refração pelo de absorção, o que exige que as duas medidas sejam feitas de forma simultânea.

Em geral, a análise feita anteriormente pode ser estendida para termos não lineares de ordens superiores. Para fins desta dissertação, mostraremos uma breve dedução das fórmulas para o caso da não linearidade de quinta ordem. Neste caso, o campo elétrico na saída da amostra E_s dada pela equação B.4 possui uma mudança de fase adicional, $\Delta\phi'(z, r, t)$, análoga à equação B.2 dada por:

$$\Delta\phi'(z, r, t) = -\frac{\Delta\phi_0^{(5)}(t)}{1 + z^2/z_0^2} \exp\left(-\frac{4r^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (\text{B.8})$$

onde a variação de fase de quinta ordem sob o eixo no foco, $\Delta\phi_0^{(5)}(t)$ é dada por:

$$\Delta\phi_0^{(5)}(t) = kn_4 I_0^2(t) \left[\frac{1 - \exp(-2\alpha_0 L)}{2\alpha_0} \right]. \quad (\text{B.9})$$

Desta maneira, seguindo os passos feitos para a análise da não linearidade de terceira ordem, temos que a transmitância através de uma fenda infinitamente pequena, situada no campo distante, é dada por:

$$T(z, \Delta\phi_0^{(5)}) \simeq 1 + \frac{8\Delta\phi_0^{(5)}x}{(x^2 + 25)(x^2 + 1)^2}. \quad (\text{B.10})$$

Calculando os máximos e mínimos da equação B.10, obtemos $\Delta Z_{p-v}^{(5)} \simeq 1.14z_0$ e a diferença de transmitância de quinta ordem,

$$\Delta T_{p-v}^{(5)} \simeq 0.21\Delta\phi_0^{(5)} \quad (\text{B.11})$$

Portanto, considerando uma amostra que apresenta índice de refração não linear de até

quinta ordem, a variação de sua transmitância toma a seguinte forma:

$$\Delta T_{p-v} \simeq 0.406 \Delta \phi_0^{(3)} + 0.210 \Delta \phi_0^{(5)}. \quad (\text{B.12})$$

Para as medidas de absorção não linear ($\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$), onde α_2 representa o coeficiente de absorção não linear de terceira ordem, é preciso que a abertura seja retirada (configuração fenda aberta) para garantir que toda a luz transmitida pela amostra chegue até o detector. Obtém-se, assim, uma curva relacionada com processos de absorção que pode ser, por exemplo, absorção de dois ou três fótons, absorção saturável, etc. A equação geral para transmitância no processo de absorção não linear é determinada por,

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\left[-\frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{(1+z^2/z_0^2)} \right]^m}{(m+1)^{3/2}}. \quad (\text{B.13})$$

Da mesma forma que na refração, podemos obter a diferença de transmitância entre o pico e o vale,

$$\Delta T_{p-v} = (2)^{\frac{-3}{2}} L_{eff} \alpha_2 I_0. \quad (\text{B.14})$$

No entanto, se a amostra possuir não linearidade de quinta ordem, podemos expandir o coeficiente de absorção não linear de segunda ordem em uma série de potências da intensidade,

$$\alpha_2(I_0) = \alpha_2 + \alpha_4 I_0. \quad (\text{B.15})$$

Isto é permitido devido a absorção não linear sempre ser máxima no ponto $z = 0$, por se tratar da posição onde há maior intensidade. Desta forma, a equação B.14, que define a variação da transmitância, fica da seguinte forma:

$$\Delta T_{p-v} = (2)^{\frac{-3}{2}} L_{eff} (\alpha_2 + \alpha_4 I_0) I_0. \quad (\text{B.16})$$

Integral de difração de Fresnel-Kirchhoff

Consideraremos uma abertura em $z = 0$ iluminada com uma distribuição de campo de luz $E(x', y', z = 0)$ dentro da abertura. Então, para um ponto localizado em algum lugar depois da abertura, por exemplo, em $(x, y, z = d)$, o campo total é dado pela soma de todas as ondas esféricas emitidas a partir de cada ponto da abertura. Cada *wavelet* esférica considera a amplitude e fase do campo no ponto onde ela se origina. Matematicamente, este somatório tem a forma:

$$E(x, y, z = d) = -\frac{i}{\lambda} \iint_{\text{abertura}} E(x', y', z = 0) \frac{e^{ikR}}{R} dx' dy', \quad (\text{C.1})$$

onde

$$R = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + d^2}, \quad (\text{C.2})$$

é o raio de cada wavelet individualmente interceptando o ponto $(x, y, z = d)$. A constante $-i/\lambda$ na frente da integral da equação C.1 garante a fase e a amplitude do campo.

A fórmula de difração de Fresnel C.1, é extremamente útil. Foi desenvolvida meio século antes de Maxwell reunir suas equações. Em 1887, Gustav Kirchhoff justificou a fórmula de difração de Fresnel no contexto das equações de Maxwell. Ao fazer isso, ele mostrou claramente as aproximações implícitas na teoria, e mostrou que a fórmula precisava ser ligeiramente modificada para:

$$E(x, y, z = d) = -\frac{i}{\lambda} \iint_{\text{abertura}} E(x', y', z = 0) \frac{e^{ikR}}{R} \left[\frac{1 + \cos(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{z}})}{2} \right] dx' dy'. \quad (\text{C.3})$$

O fator adicional colocado entre colchetes é conhecido como *fator de obliquidade* ($\cos(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{z}})$),

indica o cosseno do ângulo entre $\mathbf{r}$ e $\hat{\mathbf{z}}$). Note-se que este fator é aproximadamente igual a um, quando o ponto $(x, y, z = d)$ está na direção frontal distante. O fator de obliquidade é igual a zero no caso em que o campo viaja no sentido inverso (isto é, na direção $-\hat{\mathbf{z}}$). Isto corrige o problema com a versão anterior de Fresnel (equação C.1) baseado nas wavelets de Huygens, o que sugere que a luz pode difratar para trás, tão facilmente como para a frente. Em honra ao trabalho de Kirchhoff, hoje em dia a fórmula é chamada frequentemente como fórmula de difração de Fresnel-Kirchhoff.

A fórmula de difração de Fresnel-Kirchhoff é válida, desde que R e o tamanho da abertura sejam significativamente maiores do que o comprimento de onda. A fórmula torna-se muito mais simples se restringe-se a sua utilização para a direção frontal, de modo que o fator de obliquidade é aproximadamente igual a 1. Mesmo que a integral de Fresnel-Kirchhoff pareça simples (isto é, uma clara implementação do princípio de superposição de Huygens de wavelets esféricas e^{ikR}/R), é difícil de ser avaliada analiticamente.

Fresnel introduziu uma aproximação para a sua fórmula de difração que torna a integração muito mais fácil de executar. A aproximação é semelhante à aproximação paraxial feita para os raios ópticos. Similarmente, a aproximação de Fresnel exige que se evite a aparição de grandes ângulos em relação ao eixo z . Além de estabelecer o fator de obliquidade igual a um, Fresnel faz a seguinte simplificação para a distância R dada na equação C.2. No denominador da equação C.3 aproxima R pela distância d ($R \cong d$). Desta forma é removida a dependência sob x' e y' , de modo que ele pode ser levado para a frente da integral. Isto é válido na medida em que nos limitamos a pequenos ângulos.

No entanto, essa aproximação é totalmente inadequada no expoente da equação C.3, desde que pequenas alterações em R podem resultar em variações dramáticas em e^{ikR} . Para aproximar R no expoente, devemos proceder com cautela. Para este fim, expandimos a equação C.2, considerando $d^2 \gg (x - x')^2 + (y - y')^2$, que é consistente com a ideia de restringir os ângulos

para ser relativamente pequenos. A expansão é escrita como:

$$R \cong d \left[1 + \frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{2d^2} + \dots \right]. \quad (\text{C.4})$$

Substituindo esta equação na fórmula de difração de Fresnel-Kirchhoff temos:

$$E(x, y, d) \cong -\frac{ie^{ikd}e^{i\frac{k}{2d}(x^2+y^2)}}{\lambda d} \iint_{\text{abertura}} E(x', y', 0)e^{i\frac{k}{2d}(x'^2+y'^2)}e^{-i\frac{k}{d}(xx'+yy')}dx'dy'. \quad (\text{C.5})$$

Esta fórmula é chamada a aproximação de Fresnel. Note-se que a integral pode ser interpretada como uma transformada de Fourier bidimensional sob $E(x', y', 0)e^{i\frac{k}{2d}(x'^2+y'^2)}$.

Uma aproximação adicional para a integral de difração foi feita pelo famoso Joseph von Fraunhofer. A *aproximação Fraunhofer* concorda com a aproximação de Fresnel no caso limite, quando o campo é observado a uma grande distância após a abertura (chamado de campo distante). A aproximação de Fraunhofer também requer ângulos pequenos (isto é, a aproximação paraxial).

Como o padrão de difração continua a evoluir ao longo da direção z , este é bem descrito em todos os lugares pela aproximação de Fresnel. No entanto, eventualmente, se transforma em um padrão de difração final que se mantém enquanto se propaga (embora aumente o seu tamanho em proporção com a distância). Este é o padrão de difração em campo distante que é obtido a partir da aproximação de Fraunhofer.

Para obter o padrão de difração em campo distante, fazemos a seguinte suposição:

$$e^{i\frac{k}{2d}(x'^2+y'^2)} \cong 1. \quad (\text{C.6})$$

Esta aproximação depende de uma comparação do tamanho da abertura com relação a dis-

tância d onde o padrão de difração é observado. Assim, precisamos ter

$$d \gg \frac{k}{2}(\text{raio de abertura})^2. \quad (\text{C.7})$$

Substituindo a equação C.6 em C.5, obtemos a aproximação de Fraunhofer para a fórmula da difração de Fresnel-Kirchhoff

$$E(x, y, d) \cong -\frac{ie^{ikd}e^{i\frac{k}{2d}(x^2+y^2)}}{\lambda d} \iint_{\text{abertura}} E(x', y', 0)e^{-i\frac{k}{d}(xx'+yy')} dx' dy'. \quad (\text{C.8})$$

Desde que estejamos no regime de Fraunhofer, uma mudança em d não é muito interessante, uma vez que aparece na combinação x/d ou y/d dentro da integral, a qual na aproximação paraxial indica um pequeno ângulo em relação ao eixo. A uma maior distância d , o mesmo ângulo é conseguido com um valor proporcionalmente maior de x ou y . O padrão de difração de Fraunhofer preserva-se sempre enquanto o campo se propaga, cresce em tamanho à medida que aumenta a distância d , mas a dimensão angular definida por x/d ou y/d permanece constante.

Frequentemente o campo transmitido por uma abertura tem simetria cilíndrica. Neste caso, o campo na abertura pode ser escrito como:

$$E(x', y', z=0) = E(\rho', z=0), \quad (\text{C.9})$$

onde $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$. Sob simetria cilíndrica, a integração bidimensional sobre x' e y' na equação C.5 ou C.8 pode ser reduzidas a uma integral unidimensional sob a coordenada cilíndrica ρ' . A integral de difração de Fresnel nesta situação é dada por:

$$E(\rho, z=d) = -\frac{ie^{ikd}e^{i\frac{k\rho^2}{2d}}}{\lambda d} \int_0^{2\pi} d\theta' \int_{\text{abertura}} \rho' d\rho' E(\rho', z=0) e^{i\frac{k\rho'^2}{2d}} e^{-i\frac{k}{d}[(\rho \cos\theta)(\rho' \cos\theta') + (\rho \sin\theta)(\rho' \sin\theta')]}, \quad (\text{C.10})$$

onde

$$x = \rho \cos \theta, \quad y = \rho \sin \theta, \quad (\text{C.11})$$

$$x' = \rho' \cos \theta', \quad y' = \rho' \sin \theta'. \quad (\text{C.12})$$

Note-se que no expoente da equação C.10 temos:

$$\rho' \rho [\cos \theta' \cos \theta + \sin \theta' \sin \theta] = \rho' \rho \cos(\theta' - \theta). \quad (\text{C.13})$$

Além disso, podemos realizar a integração sob θ usando a expressão da função de Bessel de primeiro tipo de ordem zero, J_0 , da seguinte forma:

$$\int_0^{2\pi} e^{-i \frac{k}{d} \rho' \rho \cos(\theta' - \theta)} d\theta' = 2\pi J_0 \left(\frac{k \rho \rho'}{d} \right). \quad (\text{C.14})$$

Desta forma, substituindo as equações C.13 e C.14 na equação C.10, podemos reduzir a expressão para:

$$E(\rho, z = d) = -\frac{2\pi i e^{ikd} e^{i \frac{k\rho^2}{2d}}}{\lambda d} \int_{\text{abertura}} \rho' d\rho' E(\rho', z = 0) e^{i \frac{k\rho'^2}{2d}} J_0 \left(\frac{k \rho \rho'}{d} \right), \quad (\text{C.15})$$

que nós representa a aproximação de Fresnel com simetria cilíndrica. A equação C.15 é denominada como a transformada de Hankel sob $E(\rho', z = 0) e^{i \frac{k\rho'^2}{2d}}$.

No caso da aproximação de Fraunhofer, a integral de difração se torna uma transformada de Hankel do campo $E(\rho', z = 0)$ desde que $e^{i \frac{k\rho'^2}{2d}} \approx 1$. Sob simetria cilíndrica, a aproximação de Fraunhofer é:

$$E(\rho, z = d) = -\frac{2\pi i e^{ikd} e^{i \frac{k\rho^2}{2d}}}{\lambda d} \int_{\text{abertura}} \rho' d\rho' E(\rho', z = 0) J_0 \left(\frac{k \rho \rho'}{d} \right). \quad (\text{C.16})$$

Assim como algoritmos da transformada de Fourier ajudam na avaliação numérica de inte-

grais de difração em coordenadas cartesianas, a transformada de Hankel pode ser utilizada com as integrais de difração de simetria cilíndrica.

Teoria de Maxwell-Garnett

A teoria de Maxwell-Garnett (MGT) [65] é uma teoria de meio efetivo que tem por objetivo prever a resposta efetiva de um composto sem a necessidade de calcular o campo elétrico microscópico. Ela é amplamente usada para descrever as propriedades ópticas de materiais compostos por pequenas partículas esféricas, imersas aleatoriamente em um meio dielétrico hospedeiro, distantes umas das outras, quando uma componente predomina em concentração.

Devido a essa hipótese torna-se possível considerar o campo elétrico no interior de uma esfera dielétrica de raio a , e constante dielétrica ϵ_{NP} , colocada em um meio infinito de constante dielétrica ϵ_h , no qual é aplicado um campo elétrico estático inicial uniforme E_0 na direção z , dado por:

$$\mathbf{E}_{int} = \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \mathbf{E}_0. \quad (\text{D.1})$$

Consequentemente, o campo no exterior da esfera é o campo $\mathbf{E}_0$ mais o campo devido a um dipolo $\mathbf{p}$ na origem. No entanto, para a topologia suposta no modelo de Maxwell-Garnett, teremos a aproximação:

$$\mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E}_h. \quad (\text{D.2})$$

A polarização induzida, $\mathbf{P}$, por unidade de volume dentro da partícula está relacionada ao campo elétrico mediante $\mathbf{P} = (\epsilon_{NP} - \epsilon_h)\mathbf{E}_{int}$, com um momento de dipolo da forma:

$$\mathbf{p} = \frac{4}{3}\pi a^3 \mathbf{P} = 4\pi a^3 \epsilon_h \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \mathbf{E}_0. \quad (\text{D.3})$$

Até agora foi considerado um campo elétrico uniforme e estático no exterior da esfera. No entanto, aqui estamos interessados em campos elétricos harmônicos (radiação eletromagné-

tica). Neste caso, se a partícula não fosse pequena comparada com o comprimento de onda da radiação incidente, o campo elétrico no interior da partícula não seria homogêneo e não poderia ser dado pela equação D.1.

O campo elétrico médio de Maxwell-Garnett, $\mathbf{E}_{MG}$, é uma média sobre o volume, V , do material composto, dos campos no interior e no exterior das partículas:

$$\mathbf{E}_{MG} = f \mathbf{E}_{int} + (1 - f) \mathbf{E}_{ext}, \quad (\text{D.4})$$

onde f é o fator de preenchimento das partículas. Tanto o campo elétrico E_{int} quanto $\mathbf{E}_{ext}$ são homogêneos dentro do meio, independente da região volumétrica considerada. Isto é, uma consequência de não ser considerada a interação entre as partículas e desprezar-se o campo de dipolo elétrico no meio dielétrico.

Usando as equações D.1 e D.2 temos:

$$\mathbf{E}_{MG} = \left[\left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_{NP}} \right) f + (1 - f) \right] \mathbf{E}_h. \quad (\text{D.5})$$

A polarização média de Maxwell-Garnett é também uma média no volume V do material composto, das polarizações no interior e no exterior das partículas,

$$4\pi\mathbf{P}_{MG} = f(\epsilon_{NP} - 1)\mathbf{E}_{int} + (1 - f)(\epsilon_h - 1)\mathbf{E}_{ext}. \quad (\text{D.6})$$

Utilizando um análogo à relação conhecida entre a polarização e o campo elétrico, $4\pi\mathbf{P} = (\epsilon - 1)\mathbf{E}$, e substituindo as equações D.1 e D.2 obtemos:

$$(\epsilon_{MG} - 1)\mathbf{E}_{MG} = \left[(\epsilon_{NP} - 1) \left(\frac{3\epsilon_h}{2\epsilon_h + \epsilon_{NP}} \right) f + (\epsilon_h - 1)(1 - f) \right] \mathbf{E}_h, \quad (\text{D.7})$$

onde ϵ_{MG} é a constante dielétrica de Maxwell-Garnett. Substituindo a equação D.5 do campo

elétrico médio de Maxwell-Garnett, podemos obter uma expressão para a ϵ_{MG} da forma:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \frac{\epsilon_{NP}(1+2f) + 2\epsilon_h(1-f)}{\epsilon_{NP}(1-f) + \epsilon_h(2+f)}, \quad (D.8)$$

que pode ser expressada em termos do fator de campo local, β , sendo dada por:

$$\epsilon_{MG} = \epsilon_h \left[1 + \frac{3\beta f}{1 - \beta f} \right], \quad (D.9)$$

com

$$\beta = \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}. \quad (D.10)$$

Considerando-se ϵ_h real e $\epsilon_{NP} = \epsilon_{NP}^{(1)} + i \cdot \epsilon_{NP}^{(2)}$, as partes real ($\epsilon_{MG}^{(1)}$) e imaginária ($\epsilon_{MG}^{(2)}$) da constante dielétrica de Maxwell-Garnett são:

$$\epsilon_{MG}^{(1)} = \epsilon_h \left\{ \frac{\left(\left(\epsilon_{NP}^{(1)} \right)^2 + \left(\epsilon_{NP}^{(2)} \right)^2 \right) (1-f)(1+2f) + \epsilon_h \epsilon_{NP}^{(1)} (4f^2 + f + 4) + 2\epsilon_h^2 (1-f)(f+2)}{\left(\left(\epsilon_{NP}^{(1)} \right)^2 + \left(\epsilon_{NP}^{(2)} \right)^2 \right) (1-f)^2 + 2\epsilon_h \epsilon_{NP}^{(1)} (1-f)(f+2) + \epsilon_h^2 (f+2)^2} \right\}, \quad (D.11)$$

$$\epsilon_{MG}^{(2)} = \epsilon_h \left\{ \frac{9\epsilon_h^2 \epsilon_{NP}^{(2)} f}{\left(\left(\epsilon_{NP}^{(1)} \right)^2 + \left(\epsilon_{NP}^{(2)} \right)^2 \right) (1-f)^2 + 2\epsilon_h \epsilon_{NP}^{(1)} (1-f)(f+2) + \epsilon_h^2 (f+2)^2} \right\}. \quad (D.12)$$

A radiação incidente não distinguirá separadamente nem as partículas, nem o meio dielétrico, mas sim de forma global, o novo conjunto formado pela mistura desses componentes e o comportamento eletromagnético do material composto se dá como se tivéssemos um único material de função dielétrica ϵ_{MG} . Por esse motivo, essa constante dielétrica é chamada *constante dielétrica efetiva*, ϵ_{ef} .

Uma generalização completa da teoria de Maxwell-Garnett foi desenvolvida por J. E. Sipe

e R. W. Boyd [51], na qual um ou ambos dos componentes do meio composto (partículas e/ou meio hospedeiro) possuem uma resposta não linear. Para isso, supondo que ambos componentes sejam opticamente isotrópicos, podemos descrever as propriedades ópticas não lineares do meio hospedeiro em termos dos coeficientes A^h e B^h mediante a relação:

$$\mathbf{p}^{NL,h} = A^h (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}^*) \mathbf{e} + \frac{1}{2} B^h (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e}^*, \quad (\text{D.13})$$

onde $\mathbf{p}^{NL,h}$ e $\mathbf{e}$ são a polarização não linear e o campo elétrico, respectivamente, medidos através da realização de uma média espacial dos campos microscópicos a uma distância muito maior do que uma dimensão atômica, mas muito menor que as dimensões características das partículas de inclusão. Similarmente, descrevemos as propriedades ópticas das partículas em termos dos coeficientes A^{NP} e B^{NP} ,

$$\mathbf{p}^{NL,NP} = A^{NP} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}^*) \mathbf{e} + \frac{1}{2} B^{NP} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}) \mathbf{e}^*. \quad (\text{D.14})$$

Supondo, macroscopicamente que o meio composto também é isotrópico, descrevemos a resposta não linear da forma:

$$\mathbf{P}^{NL} = A (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{E} + \frac{1}{2} B (E \cdot E) \mathbf{E}^*, \quad (\text{D.15})$$

onde $\mathbf{P}^{NL,h}$ e $\mathbf{E}$ são a polarização não linear e o campo elétrico, respectivamente, medidos ao nível macroscópico.

Para o caso no qual só as partículas possuem resposta não linear, o campo elétrico no interior das partículas é espacialmente uniforme e está relacionado com o campo macroscópico na região da partícula mediante a equação

$$\mathbf{E}_{int} = \frac{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \mathbf{E}_0, \quad (\text{D.16})$$

onde se pode identificar o coeficiente de $\mathbf{E}_0$, como o fator de campo local $L = \frac{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon_h}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h}$. Desta forma, podemos relacionar os coeficientes não lineares, A e B , do composto com os coeficientes não lineares das partículas, A^{NP} e B^{NP} , como [51]:

$$A = f |L|^2 L^2 A^{NP}, \quad B = f |L|^2 L^2 B^{NP}. \quad (\text{D.17})$$

No entanto, quando o meio hospedeiro possui resposta não linear e consideramos o comportamento linear das partículas, os coeficientes não lineares A e B , são dados por:

$$\begin{aligned} A = & \left| \frac{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon^h}{3\varepsilon^h} \right|^2 \left(\frac{\varepsilon + 2\varepsilon^h}{3\varepsilon^h} \right)^2 \left[(1-f)A^h \right. \\ & + f \left(\frac{7}{5}\beta^2 |\beta|^2 + \frac{3}{10}\beta |\beta|^2 + \frac{1}{10}\beta^3 + \frac{12}{5}|\beta|^2 + \frac{12}{5}\beta^2 \right) A^h \\ & \left. + f \left(\frac{2}{5}\beta^2 |\beta|^2 + \frac{9}{5}\beta |\beta|^2 + \frac{3}{5}\beta^3 + \frac{12}{5}|\beta|^2 + \frac{12}{5}\beta^2 \right) \frac{1}{2}B^h \right], \\ B = & \left| \frac{\varepsilon_{ef} + 2\varepsilon^h}{3\varepsilon^h} \right|^2 \left(\frac{\varepsilon + 2\varepsilon^h}{3\varepsilon^h} \right)^2 \left[(1-f)B^h \right. \\ & + f \left(\frac{6}{5}\beta^2 |\beta|^2 - \frac{3}{5}\beta |\beta|^2 - \frac{1}{5}\beta^3 + \frac{6}{5}|\beta|^2 + \frac{6}{5}\beta^2 \right) B^h \\ & \left. + f \left(\frac{1}{5}\beta^2 |\beta|^2 + \frac{9}{10}\beta |\beta|^2 + \frac{3}{10}\beta^3 + \frac{6}{5}|\beta|^2 + \frac{6}{5}\beta^2 \right) 2A^h \right], \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

onde o fator de campo local, β , é dado pela equação D.10.

Considerando que ambos componentes do meio composto respondam não linearmente, as susceptibilidades não lineares efetivas, A e B , são obtidas pela soma das duas contribuições dadas pelas equações D.17 e D.18.

Referências Bibliográficas

- [1] MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, London, v. 187, p. 493–494, 1960.
- [2] COLLINS, R. J.; NELSON, D. F.; SCHAWLOW, A. L.; BOND, W.; GARRETT, C.; KAISER, W. Coherence, narrowing, directionality, and relaxation oscillations in the light emission from ruby. *Phys. Rev. Lett.*, v. 5, p. 303–305, 1960.
- [3] FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.*, v. 7, p. 118–119, 1961.
- [4] NIE, W. Optical nonlinearity: Phenomena, applications, and materials. *Advanced Materials*, v. 5, p. 520–545, 1993.
- [5] PING HUANG, J. *New nonlinear optical materials: Theoretical research*. Nova Science Publisher, 2007.
- [6] PEYGHAMBARIAN, N. *Optical computing and nonlinear materials*. SPIE-The International Society for Optical Engineering, 1988.
- [7] HOMOLA, J.; YEE, S. S.; GAUGLITZ, G. Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B*, Lausanne, v. 54, p. 3–15, 1999.
- [8] RICHARDS, D. *Nano-optics and near-field optical microscopy*. Artech House, 2009.
- [9] YANG, P.; PORTALES, H.; PILENI, M. P. Dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal quasispherical nanoparticles on their crystallinity-related morphologies. *J. Chem. Phys.*, v. 134, p. 0245071–0245076, 2011.

- [10] HOMOLA, J. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species. *Chem. Rev.*, v. 108, p. 462–493, 2008.
- [11] SHEIK-BAHAE, M. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, v. 26, p. 760 – 769, 1990.
- [12] SHEN, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. Wiley, 1984.
- [13] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. Academic Press, 2008.
- [14] ALFANO, R. R.; SHAPIRO, S. L. Observation of self-phase modulation and small-scale filaments in crystals and glasses. *Phys. Rev. Lett.*, v. 24, p. 592–594, 1970.
- [15] AGRAWAL, G. P. *Nonlinear fiber optics*. 4th. ed. Academic Press, New York, 2006.
- [16] BLOEMBERGEN, N. The stimulated raman effect. *Am. J. Phys.*, v. 35, p. 989, 1967.
- [17] SMITH, R. G. Optical power handling capacity of low loss optical fibers as determined by stimulated Raman and Brillouin scattering. *Appl. Opt.*, v. 11, p. 2489–2494, 1972.
- [18] HE, G. S.; LIU, S. H. *Physics of nonlinear optics*. World Scientific Publishing, 2003.
- [19] YARIV, A. *Quantum electronics*. 3rd. ed. Willey, 1988.
- [20] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge University Press, 1990.
- [21] PAPADOPOULOS, M. G.; SADLEJ, A. J.; LESZCZYNSKI, J. (Eds.). *Non-linear optical properties of matter: From molecules to condensed phases*. Springer, 2010.
- [22] MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Phys. Rev.*, v. 137, p. A801–A818, 1965.
- [23] GUO, J.; COOPER, J.; GALLAGHER, A. Selective reflection from a dense atomic vapor. *Phys. Rev. A*, v. 53, p. 1130–1138, 1996.

- [24] LORENTZ, H. A. *Theory of electrons*. Teubner, 1916.
- [25] JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics, 3rd. ed.* Wiley, 1999.
- [26] TANG, Y.; OUYANG, M. Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering. *Nature Materials*, v. 6, p. 754–759, 2007.
- [27] ZHANG, L.; GU, F.; CHAN, J.; WANG, A.; LANGER, R.; FAROKHZAD, O. Nanoparticles in medicine: Therapeutic applications and developments. *Clin. Pharmacol. Ther.*, v. 83, p. 761–769, 2008.
- [28] S., G.; WANG, E. Synthesis and electrochemical applications of gold nanoparticles. *Analytica Chimica Acta Elsevier*, v. 598, p. 181–192, 2007.
- [29] ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *J. Phys. Chem.*, v. 100, p. 13226–13239, 1996.
- [30] ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science, New Series*, v. 271, p. 933–937, 1996.
- [31] ZHANG, J. Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: Effects of size and surface. *Acc. Chem. Res.*, v. 30, p. 423–429, 1997.
- [32] FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, v. 147, p. 145, 1857.
- [33] ELGHANIAN, R.; STORHOFF, J. J.; MUCIC, R. C.; LETSINGER, R. L.; MIRKIN, C. A. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *Science*, Washington, v. 277, p. 1078, 1997.
- [34] GUSTAV, M. Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Goldlösungen. *Ann. Phys.*, v. 25, p. 377–445, 1908.

- [35] WOOTEN, F. *Optical properties of solids*. New York: Academic Press, 1972.
- [36] KREIBIG, U.; VOLLMER, M. *Optical properties of metal clusters*. Springer Series in Materials Science., 1995.
- [37] BRUST, M.; KIELY, C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 202, p. 175–186, 2002.
- [38] CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 110, p. 49–74, 2004.
- [39] HAO, E.; SCHATZ, G. C. Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. *Journal of Chemical Physics*, Woodbury, v. 120, p. 357–366, 2004.
- [40] JEANMAIRE, D. L.; DUYNE, R. V. Surface raman spectroelectrochemistry: Part i. heterocyclic, aromatic, and aliphatic amines adsorbed on the anodized silver electrode. *J. Electroanal. Chem.*, v. 84, p. 1–20, 1977.
- [41] KAPLAN, A. E.; VOLKOV, S. N. Nanoscale stratification of local optical fields in low-dimensional atomic lattices. *Phys. Rev. Lett.*, v. 101, p. 133902, 2008.
- [42] WENSELEERS, W.; STELLACCI, F.; MEYER-FRIEDRICHSSEN, T.; MANGEL, T.; BAUER, C. A.; POND, S.; MARDER, S. R.; PERRY, J. W. Five orders of magnitude enhancement of two-photon absorption for dyes on silver nanoparticle fractal clusters. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, p. 6853–6863, 2002.
- [43] COHANOSCHI, I.; HERNANDEZ, F. E. Surface plasmon enhancement of two- and three-photon absorption of hoechst 33258 dye in activated gold colloid solution. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 14506–14512, 2005.

- [44] TONKS, L.; LANGMUIR, I. Oscillations in ionized gases. *Phys. Rev.*, v. 33, p. 195–210, 1929.
- [45] LERME, J.; BAIDA, H.; BONNET, C.; BROYER, M.; COTTANCIN, E.; CRUT, A.; MAIOLI, P.; DEL FATTI, N.; VALLEE, F.; PELLARIN, M. Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 1, p. 2922–2928, 2010.
- [46] ZHOU, X.; LIU, G.; YU, J.; FAN, W. Surface plasmon resonance-mediated photocatalysis by noble metal-based composites under visible light. *J. Mater. Chem.*, v. 22, p. 21337–21354, 2012.
- [47] PILENI, M. P. Supra- and nanocrystallinities: a new scientific adventure. *J. Phys. Condens. Matter*, v. 23, p. 503102, 2011.
- [48] MAIER, S. A.; KIK, P. G.; ATWATER, H. A. Observation of coupled plasmon-polariton modes in au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss. *Appl. Phys. Lett.*, v. 81, p. 1714–1716, 2002.
- [49] SEMCHENKO, I. *Electromagnetics of bi-anisotropic materials: Theory and applications (electrocomponent science monog)*. 1st. ed. Routledge, 2001.
- [50] LORENTZ, H. A. Über die refractionsconstante. *Ann. Phys.*, v. 11, p. 70–103, 1880.
- [51] SIPE, J. E.; BOYD, R. W. Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model. *Phys. Rev. A*, v. 46, p. 1614–1629, 1992.
- [52] KOTHARI, N. C. Effective-medium theory of a nonlinear composite medium using the t-matrix approach: Exact results for spherical grains. *Phys. Rev. A*, v. 41, p. 4486–4492, 1990.

- [53] FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; J. J. RODRIGUES, J. High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 24, p. 2948–2956, 2007.
- [54] TSUJI, T.; IRYO, K.; WATANABE, N.; TSUJI, M. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Appl. Surf. Sci.*, v. 202, p. 80–85, 2002.
- [55] GANEEV, R. A.; BABA, M.; RYASNYANSKY, A. I.; SUZUKI, M.; KURODA, H. Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. *Opt. Commun.*, v. 240, p. 437–448, 2004.
- [56] CLARK, N.; LUNACEK, J.; BENEDEK, G. A study of brownian motion using light scattering. *American Journal of Physics*, New York, v. 38, p. 575–585, 1970.
- [57] GU, B.; JI, W.; PATIL, P. S.; DHARMAPRAKASH, S. M. Ultrafast optical nonlinearities and figures of merit in acceptor-substituted 3,4,5-trimethoxy chalcone derivatives: Structure-property relationships. *J. Appl. Phys.*, v. 103, p. 103511, 2008.
- [58] FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; GALEMBECK, A.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide. *J. Opt. Soc. Am. B*, v. 22, p. 2444–2449, 2005.
- [59] GOMEZ, L. A.; DE ARAUJO, C. B.; BRITO-SILVA, A. M.; GALEMBECK, A. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. *Appl. Phys. B*, v. 92, p. 61–66, 2008.
- [60] HAMANAKA, Y.; NAKAMURA, A.; HAYASHI, N.; OMI, S. Dispersion curves of complex third-order optical susceptibilities around the surface plasmon resonance in ag nanocrystalglass composites. *JOSA B*, v. 20, p. 1227–1232, 2003.

- [61] LEE, P. C.; MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.*, v. 86, p. 3391–3395, 1982.
- [62] MA, H.; GOMES, A. S. L.; DE ARAUJO, C. B. Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method. *Appl. Phys. Lett.*, v. 59, p. 2666, 1991.
- [63] FERDINANDUS, M. R.; REICHERT, M.; ENSLEY, T. R.; HU, H.; FISHMAN, D. A.; WEBSTER, S.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Dual-arm z-scan technique to extract dilute solute nonlinearities from solution measurements. *Opt. Mat. Exp.*, v. 2, p. 1776–1790, 2012.
- [64] WEAIRE, D.; WHERRETT, B. S.; MILLER, D. A. B.; SMITH, S. D. Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb. *Opt. Lett.*, v. 4, p. 331–333, 1979.
- [65] CHOY, T. C. *Effective medium theory: Principles and applications*. Oxford University Press, USA, 1999.

