



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA (CCEN)
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

THIAGO DANTAS DO NASCIMENTO

Não-linearidade óptica de terceira ordem de líquidos orgânicos e colóides com nanobastões
de ouro

Recife

2023

THIAGO DANTAS DO NASCIMENTO

Não-linearidade óptica de terceira ordem de líquidos orgânicos e colóides com nanobastões de ouro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Área de Concentração: Óptica

Orientador: Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

Coorientador: Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

N244n Nascimento, Thiago Dantas do
Não-linearidade óptica de terceira ordem de líquidos orgânicos e colóides com nanobastões de ouro / Thiago Dantas do Nascimento. – 2023.
95 f.: il., fig., tab.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2023.
Inclui referências e apêndice.

1. Óptica. 2. Efeito termo-óptico. 3. Índice de refração não linear. 4. TM Z-scan. 5. Nanocompósitos plasmônicos. I. Araújo, Cid Bartolomeu de (orientador). II. Título.

535.2 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 87

THIAGO DANTAS DO NASCIMENTO

**NÃO-LINEARIDADE ÓPTICA DE TERCEIRA ORDEM DE LÍQUIDOS ORGÂNICOS
E COLÓIDES COM NANOBASTÕES DE OURO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 24/04/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Marcio Heraclito Gonçalves de Miranda
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Carlos Jacinto da Silva
Examinador Externo
Universidade Federal de Alagoas

Dedico a meus pais, José Gomes e Arlene Dantas, amigos mais próximos e Laís Guimarães.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a toda a minha família, especialmente meus pais José Gomes e Arlene Dantas, que além de todos os ensinamentos passados ao longo de minha vida, sempre me apoiaram e incentivaram minha carreira.

A minha namorada, Laís guimarães, por todo apoio, amor e carinho. Por sempre me incentivar e estar disponível para tudo.

Ao meu orientador, professor Dr. Cid Bartolomeu de Araújo, e meu coorientador, professor Dr. Albert Stevens Reyna Ocas, pelos diversos ensinamentos e disponibilidade dentro e fora do laboratório.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, especialmente Dr. Jefferson Galindo, Dra. Raiane Sodré, Dra. Jéssica Quispe, Bruno Melo, Gleison Souza, Larissa Silva, Dra. Nathália Talita por toda a ajuda, amizade e conhecimentos passados.

Aos professores das disciplinas cursadas durante o mestrado, por todo o conhecimento transmitido durante as aulas.

Aos amigos de infância e graduação, especialmente Fahel Freitas, pela amizade e apoio durante toda a minha vida e carreira.

Por fim, agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

"Como se me apresentaria o mundo se eu pudesse viajar em um raio de luz?"

Albert Einstein (ALTAVINI, 2023)

RESUMO

Com a criação do laser e, por consequência, o surgimento de uma nova área de pesquisa chamada óptica não linear (NL), passou-se a estudar a resposta óptica NL dos mais diversos materiais por causa das suas inúmeras implicações científicas e tecnológicas. Um grande número de fenômenos NL estão associados a não linearidades de segunda e terceira ordem, diversas técnicas experimentais foram aperfeiçoadas ao longo das últimas décadas, no intuito de quantificar estes fenômenos. Dentre elas, a técnica Z-scan é a mais utilizada para determinar o índice de refração NL (n_2) e coeficiente de absorção NL (α_2) de terceira ordem em materiais centrossimétricos. Neste trabalho, buscamos estudar a resposta óptica NL de nanocompósitos plasmônicos (NCPs), mais especificamente nanobastões de ouro (Au-NBs) em água, originadas por efeitos termo-ópticos. Para isso, utilizamos uma variação da técnica Z-scan que permite caracterizar simultaneamente a resposta termo-óptica dos materiais através da difusividade térmica (D_T) e do coeficiente termo-óptico do índice de refração (dn/dT), chamada de técnica "Thermal Managing Z-scan" (TM Z-scan). Primeiramente, verificamos a aplicabilidade da técnica através de medidas com solventes já caracterizados na literatura e, a partir disso, aplicamos a mesma metodologia aos coloides com nanobastões de ouro, variando sua razão de aspecto (RA) e fator de preenchimento (f). Todos os experimentos foram realizados com um laser de Titânio-Safira (814nm, 76MHz, 100fs) durante um tempo de iluminação da amostra de 5,5 ms a cada 55 ms. Os resultados obtidos foram associados a não-linearidades efetivas de terceira ordem das amostras, originadas principalmente por efeitos termo-ópticos. Os valores medidos de D_T , dn/dT e n_2 , dos solventes, estão de acordo com os valores reportados na literatura para experimentos em comprimentos de onda semelhantes. Enquanto que para as suspensões contendo Au-NB, representam uma nova caracterização termo-óptica nas condições experimentais adotadas, além de exibirem alta resposta NL através do n_2 mesmo monitorado em uma intensidade baixa, evidenciando seu potencial para aplicações nos campos da fotônica e dispositivos plasmônicos.

Palavras-chave: efeito termo-óptico; índice de refração não linear; TM Z-scan; nanocompósitos plasmônicos.

ABSTRACT

With the development of the laser and, consequently, the emergence of a new area of research called nonlinear optics (NL), the NL optical response of the most diverse materials began to be studied because of its numerous scientific and technological implications. As many NL phenomena are associated with second- and third-order nonlinearities, several experimental techniques have been improved over the last few decades in order to quantify these terms. Among them, the Z-scan technique is the most used to determine third-order NL refraction index (n_2) and NL absorption coefficient (α_2) in centrosymmetric materials. In this work, we seek to study the NL optical response of plasmonic nanocomposites (PNCs), more specifically as gold nanorods (Au-NR) in water, originated by thermo-optical effects. For this, we use a variation of the Z-scan technique that allows the simultaneous characterization of the thermo-optical response of the materials through thermal diffusivity (D_T) and the thermo-optical coefficient of the refractive index (dn/dT), called the "Thermally Managed Z-scan" technique (TM Z-scan). First, we verified the applicability of the technique through measurements with solvents already characterized in the literature and, from there, we applied the same methodology to colloids with gold nanorods, varying their aspect ratio (AR) and filling factor (f). All experiments were performed with a Titanium-Sapphire laser (814nm, 76MHz, 100fs) during a sample illumination period of 5.5 ms every 55 ms. The obtained results were associated with third-order effective non-linearities of the samples, originated mainly by thermo-optical effects. The values obtained for D_T , dn/dT and n_2 , in the solvents, are in agreement with the values reported in the literature for experiments at similar wavelengths. While for suspensions containing the Au-NR, they represent a new thermo-optical characterization in the experimental conditions adopted, in addition to exhibiting high NL response through the n_2 even monitored at a low intensity, evidencing their potential for applications in the fields of photonics and devices plasmonics.

Keywords: thermo-optical effect; non-linear refractive index; TM Z-scan; plasmonic nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Geração de terceiro harmônico. (a) Geometria da interação. (b) Descrição dos níveis de energia.	30
Figura 2 – Absorção de dois fótons.	33
Figura 3 – Absorção saturável reversa.	34
Figura 4 – Dois exemplos de possíveis processos ópticos NLs de mistura de ondas de acordo com a equação 2.37.	37
Figura 5 – Distorção na frente de onda plana de um feixe gaussiano ao propagar por um meio NL, sendo causado por (a) Autofocalização. (b) Autodesfocalização.	38
Figura 6 – Reorientação molecular em uma molécula anisotrópica.	41
Figura 7 – Aparato experimental do Z-scan para medir n_2	46
Figura 8 – Varredura de uma amostra com n_2 positivo em torno do foco. (A) Longe do foco. (B) Logo antes do foco. (C) No foco. (D) Logo depois do foco. (E) Curva de transmitância normalizada.	48
Figura 9 – Curvas de transmitância normalizada para o Z-scan de fenda fechada com n_2 positivo (linha azul contínua) e n_2 negativo (linha vermelha tracejada).	49
Figura 10 – Varredura de uma amostra com α_2 positivo em torno do foco.	49
Figura 11 – Aparato experimental para o TM Z-scan. L1 a L4 são lentes, Ch é um chopper, Pd1 e Pd2 são fotodetectores e BS é um divisor de feixe.	56
Figura 12 – Esquema representativo da formação dos nanobastões de ouro via método de síntese mediado por sementes.	65
Figura 13 – Espectro de extinção normalizada dos coloides contendo nanobastões de ouro variando a razão de aspecto, medidas em cubetas de quartzo com espessura de 2mm.	66
Figura 14 – Aparato experimental do TM Z-scan. $\lambda/2$ é uma lâmina de meia onda, P é um polarizador, L1 a L5 são lentes, Ch é um chopper, E1 e E2 são espelhos, BS1 e BS2 são divisores de feixe, Pd1 a Pd3 são fotodetectores, Am é a amostra e S é uma fenda.	67
Figura 15 – Esquema representativo da caracterização dos perfis transversais do feixe incidente na amostra.	68
Figura 16 – Propagação da largura do feixe ao longo dos eixos principais.	70

Figura 17 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,6 \text{ kW/cm}^2$, para (a) Acetona. (b) CS_2 . (c) Etanol. (d) Metanol. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	71
Figura 18 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,6 \text{ kW/cm}^2$, para (a) Acetona. (b) CS_2 . (c) Etanol. (d) Metanol. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	72
Figura 19 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra A nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	74
Figura 20 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra B nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	74
Figura 21 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra C nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	75
Figura 22 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra D nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	75
Figura 23 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra A nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	77

Figura 24 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra B nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	78
Figura 25 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra C nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	79
Figura 26 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra D nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.	80
Figura 27 – Curva de Z-scan com fenda fechada extrapolada para $t = 0$, para a amostra D na fração volumétrica de $0,50 \cdot 10^{-5}$. Os pontos representam as transmitâncias em $t = 0$, em posições z pré-focal e pós-focal.	81
Figura 28 – (a) Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância. (b) Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos. (c) Curvas de Z-scan com fenda aberta em diferentes tempos. Ambos para água destilada medidos na intensidade de $1,8 \text{ kW/cm}^2$. Os símbolos representam dados experimentais.	82
Figura 29 – (a) Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância. (b) Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos. (c) Curvas de Z-scan com fenda aberta em diferentes tempos. Ambos para a cubeta de vidro vazia medidos na intensidade de $1,8 \text{ kW/cm}^2$. Os símbolos representam dados experimentais.	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Efeitos não lineares de segunda ordem, onde a terceira coluna representa as frequências do feixe incidente no cristal não linear, enquanto que a quarta coluna representa a frequência do feixe de saída ou da polarização não linear e frequência zero indica campo elétrico DC.	28
Tabela 2 – Efeitos não lineares de terceira ordem, onde a terceira coluna representa as frequências do feixe incidente no cristal não linear, enquanto que a quarta coluna representa a frequência do feixe de saída ou da polarização não linear e frequência zero indica campo elétrico DC.	29
Tabela 3 – Reagentes utilizados para síntese dos nanobastões de ouro.	63
Tabela 4 – Parâmetros experimentais para os nanobastões de ouro presentes na figura 13.	65
Tabela 5 – Resultados para Difusividade térmica (D_T), coeficiente termo-óptico (dn/dT) e índice de refração não linear de terceira ordem (n_2^{term}) para os solventes analisados, ambos medidos na intensidade incidente de $1,6 \text{ kW/cm}^2$	73
Tabela 6 – Resultados para Difusividade térmica (D_T), coeficiente termo-óptico (dn/dT) e índice de refração não linear de terceira ordem (n_2^{term}) para os coloides contendo nanobastões de ouro (Ver tabela 4) variando a razão de aspecto e fator de preenchimento, ambos medidos na intensidade incidente de $1,0 \text{ kW/cm}^2$	78

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Alfa
γ	Gama minúsculo
χ	Chi minúsculo
ε	Epsilon
λ	Lambda minúsculo
ω	Ômega minúsculo
Ω	Ômega maiúsculo
Δ	Delta maiúsculo
θ	Theta minúsculo
Θ	Theta maiúsculo
σ	Sigma minúsculo
μ	Mi
ν	Ni
τ	Tau
ρ	Rho
ϕ	Phi minúsculo
Φ	Phi maiúsculo
κ	Kappa
ξ	Xi
π	Número Pi
\approx	Aproximação
\simeq	Aproximadamente igual

$>$	Maior que
\gg	Muito maior que
$<$	Menor que
\ll	Muito menor que
\pm	Mais ou menos
∞	Infinito
Σ	Somatório
\int	Integral
∂	Derivada parcial
$\&$	e comercial

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A2F	Absorção de dois fótons
ADF	Autofocalização
ASR	Absorção saturável reversa
Au-NB	Nanobastão de Ouro
CCD	Charge Coupled Device
CS_2	Dissulfeto de Carbono
EMF	Campo eletromagnético forte
FA	Fenda Aberta
FF	Fenda Fechada
GH	Geração de harmônico
IC	Intensity Correlation
MD4O	Mistura Degenerada de Quatro Ondas
NCP	Nanocompósito plasmônico
NL	Não linear
NLAO	Não linearidade de alta ordem
NP	Nanopartícula
PLS	Plasmon localizado na superfície
RA	Razão de aspecto
rpm	Rotações por minuto
SDF	Autodesfocalização
SLIM	Scattered Light Imaging Method
TM	Thermally Managed

UFPE

Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	21
1.2	ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	22
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR	23
2.2	DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA ÓPTICA NÃO LINEAR	24
2.2.1	Polarização e susceptibilidade não linear	25
2.2.2	Não linearidade de terceira ordem	28
2.2.2.1	<i>Refração não linear</i>	29
2.2.2.2	<i>Absorção não linear</i>	31
2.2.2.3	<i>Caso geral</i>	35
2.2.3	Autofocalização e autodesfocalização	36
2.2.4	Origem das não linearidades ópticas	38
2.2.4.1	<i>Origem eletrônica</i>	39
2.2.4.2	<i>Origem nuclear</i>	40
2.2.4.3	<i>Origem eletrostritiva</i>	42
2.2.4.4	<i>Origem térmica</i>	43
2.3	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA NÃO LINEARIDADE DE TER- CEIRA ORDEM	44
2.3.1	Introdução às técnicas convencionais	44
2.3.2	Técnica de Varredura Z (Z-scan)	45
2.3.3	Técnica "Thermally Managed Z-scan"(TM Z-scan)	54
2.3.4	Modelos teóricos para descrever não localidade	59
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
3.1	INTRODUÇÃO	62
3.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES DE OURO EM ÁGUA	62
3.3	MONTAGEM EXPERIMENTAL	66
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE INCIDENTE	68
3.5	RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA TM Z-SCAN	70

3.5.1	Solventes	70
3.5.2	Nanobastões de Ouro em água	73
4	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
	REFERÊNCIAS	86
	APÊNDICE A – TEORIA DE MIE	94

1 INTRODUÇÃO

O campo científico e tecnológico da óptica acompanha o ser humano desde a antiguidade, seja com as primeiras observações e teorias acerca da natureza da luz, desenvolvidas pelos filósofos gregos, ou com os primeiros dispositivos baseados no comportamento natural da luz, como espelhos metálicos do antigo Egito. Desde então, a óptica se tornou uma das grandes áreas de interesse nas ciências e sociedade, passando por diversas revoluções, como no século XVII com as invenções dos telescópios e microscópios, que tiveram contribuições de importantes cientistas como Galileo Galilei (1564-1642), Zacharias Janssen (1588-1632), Johannes Kepler (1571-1630), dentre outros. Simultaneamente eram desenvolvidas teorias fundamentais para o entendimento da natureza da luz, como a lei da refração por Willebrord Snell (1651-1626), a lei da reflexão por René Descartes (1596-1650), os estudos sobre o fenômeno da difração, inicialmente por Francesco Maria Grimaldi (1618-1663) e Robert Hooke (1635-1703), a descoberta do fenômeno da polarização por Christiaan Huygens (1629-1695), que também contribuiu para o avanço da teoria ondulatória da luz, além das diversas contribuições de Isaac Newton (1642-1727) com seus estudos sobre a natureza corpuscular da luz (HECHT, 2003).

O século XIX também é marcado por importantes avanços no campo da óptica, como as contribuições de Thomas Young (1773-1829) e Augustin Jean Fresnel (1788-1827) para a teoria ondulatória, sendo uma das mais notáveis a introdução do conceito de princípio da interferência. Em 1845, Michael Faraday (1791-1867) estabeleceu uma relação entre o eletromagnetismo e a luz, que serviu de base para James Clerk Maxwell (1831-1879) conseguir sintetizar toda a teoria eletromagnética em um conjunto de equações matemáticas. Já no século XX, duas novas teorias surgiram, a teoria da relatividade de Albert Einstein (1879-1955) e a mecânica quântica, com contribuições de todos os principais físicos do século, como Max Planck (1858-1947), Einstein, Werner Heisenberg (1901-1976), Erwin Schrodinger (1887-1961), entre outros. Ambas revolucionaram a óptica, seja com o postulado da teoria da relatividade, afirmando que a luz se propaga no vácuo com uma velocidade constante c , ou com os conceitos mais abstratos da mecânica quântica, como a dualidade onda-partícula (HECHT, 2003).

Em 1960, foi desenvolvido o primeiro laser (sigla do inglês light amplification by stimulated emission of radiation) (SIEGMAN, 1986), um marco tecnológico que rapidamente passou a ser

utilizado em experimentos científicos devido a coerência e alta intensidade da luz, originando uma nova área de pesquisa, a óptica não linear (NL). O primeiro experimento foi realizado em 1961 e com ele foi observado, pela primeira vez, a geração de segundo harmônico (FRANKEN P. A.; HILL; PETERS; WEINREICH, 1961). Devido a alta intensidade de excitação, advinda destes dispositivos, no regime NL nota-se que as propriedades ópticas dos materiais são funções da intensidade de excitação, diferentemente da óptica linear. Esta forte interação luz-matéria dá origem a diversos fenômenos NLs, como geração de soma e diferença de frequências, retificação óptica, efeito eletro-óptico, geração de harmônicos (GH) de diversas ordens, mistura de ondas, efeito Kerr óptico, efeito Kerr DC, filamentação, dentre vários efeitos de alta ordem (FOX, 2001). Devido a isso, esta área de pesquisa possui diversas aplicações, como na produção de dispositivos ópticos e eletro-ópticos que podem ser usados em telecomunicações (AGRAWAL, 2000), armazenamento e transporte de informação (RUSSELL, 2003), (KNIGHT, 2003), comunicação óptica (EEVON; et al, 2016), limitadores ópticos (EHRlich; et al, 1997), sensores fotônicos (FOSTER M. A.; SALEM; et al, 2003), moduladores ópticos (SUN Z. A.; MARTINEZ; WANG, 2016), (BRUCK R.; VYNCK; et al, 2016), (KOMLKENOVIC T.; DAVENPORT; et al, 2016), (DOERR, 2013), para citar alguns.

Os fenômenos NL são descritos como a resposta NL de um meio material a campos ópticos. Matematicamente, eles derivam da polarização NL induzida que é descrita por de uma série crescente de termos, cujo primeiro termo representa a polarização linear e os coeficientes de cada termo são as susceptibilidades (BOYD, 2008). Enquanto que a maioria dos fenômenos NL estudados são atribuídos as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, os termos de ordens superiores originam as chamadas não linearidades de alta ordem (NLAO) (REYNA, 2017). Entretanto, em materiais que apresentam simetria de inversão (centrossimétricos), todas as susceptibilidades de ordem par são nulas e, portanto, a maior parte dos fenômenos NL de interesse advém da susceptibilidade de terceira ordem (BOYD, 2008). Logo, nos materiais centrossimétricos, o comportamento refrativo e absorptivo são amplamente estudados, sendo descritos pelo índice de refração não linear, n_2 , e coeficiente de absorção não linear, α_2 , respectivamente. Enquanto que o coeficiente n_2 origina efeitos como a automodulação de fase, da qual seguem os efeitos de autofocalização ou autodesfocalização de um feixe laser, o coeficiente α_2 origina efeitos ligados à absorção, como a absorção saturada. A origem de tais não linearidades pode ser atribuída a diferentes mecanismos, a depender da fonte de luz de excitação e do meio material com o qual a luz irá interagir, podendo ser de origem eletrônica ressonante ou não ressonante, nuclear, eletrostrição ou térmica (FOX, 2001).

Ao longo das últimas décadas, diversas técnicas experimentais foram desenvolvidas para explorar os diversos efeitos NLs. Para materiais centrosimétricos, a técnica de varredura Z (Z-scan) proposta em 1989 por Sheik-Bahae é a mais utilizada (SHEIK-BAHAE; et al, 1989). Por ser uma técnica experimentalmente simples e de alta sensibilidade, ela é capaz de medir os coeficientes n_2 e α_2 com precisão, embora esteja limitada à detecção de pequenas variações de fase, um dos fatores que torna sua aplicação a meios espalhadores poucos confiáveis (CRISPIM, 2022), (JORGE K. C.; AMARAL; DE ARAÚJO; et al, 2015). Apesar disso, devido às suas vantagens, a técnica Z-scan recebeu várias variações nos últimos anos, como as técnicas two color Z-scan (MA H.; GOMES; DE ARAÚJO, 1991), "thermally managed" (TM) Z-scan (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005) e TM eclipse Z-scan (GOMES A. S. L.; FALCÃO-FILHO; DE ARAÚJO, 2007), $D4\sigma$ (AMARAL; et al, 2016), dentre outras. Com isso, diversos tipos de materiais ópticos podem ser estudados, como semicondutores (SAEED A.; RAZVI; SALAH, 2021), vidros puros ou dopados (BINDRA K. S.; OAK; RUSTAGI, 1999), solventes (BAUTISTA J. E. Q.; CAMPOS et al., 2021), cristais líquidos (PAULFFY-MUHORAY; et al, 1991), nanocompósitos plasmônicos (NCPs) (OLIVEIRA, 2021), etc. Estes que possuem diversas aplicações, como por exemplo, os solventes por serem amplamente utilizados na indústria e laboratórios para síntese de compostos químicos e limpeza de vidrarias. Já os NCPs se destacam por suas aplicações em sensores químicos e biológicos (SAHA K.; AGASTI; et al, 2012), biofotônica (KHLEBTSOV, 2008), fotônica NL (YU N.; CAPASSO, 2014), (YAO K.; LIU, 2014) e dispositivos plasmônicos (MONTICONE F.; ALÙ, 2017), (KAURANEN M.; ZAYATS, 2012). Por estas razões que estudos de óptica não linear abordando estes tipos de materiais ópticos são extremamente importantes e cresceram ao longo dos últimos anos.

1.1 OBJETIVOS

Esta dissertação busca fornecer um estudo acerca das não linearidades de terceira ordem de origem térmica, através de efeitos refrativos (n_2), desde os conceitos fundamentais até técnicas experimentais convencionais, em especial a técnica TM Z-scan, além de apresentar brevemente modelos teóricos que descrevem a não localidade da refração não linear. Busca-se aplicar tal estudo a diversos materiais, incluindo uma variedade de solventes amplamente utilizados na síntese e manejo de compostos químicos, dentre eles estão a acetona, CS_2 , etanol e metanol. Assim como nanocompósitos plasmônicos, como colóides com nanobastões de ouro (Au-NBs) em água destilada, por suas diversas aplicações tecnológicas.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação está organizada da seguinte maneira: No capítulo 2 são abordados os conceitos fundamentais de óptica não linear, incluindo a origem das não linearidades ópticas, a descrição matemática da polarização e susceptibilidades e seus respectivos fenômenos, com destaque para a susceptibilidade NL de terceira ordem. Também são discutidas técnicas convencionais para medição do índice de refração não linear e coeficiente de absorção não linear, com foco no TM Z-scan que será utilizado no capítulo 3. Além disso, também são apresentados diferentes modelos teóricos que descrevem a não localidade da refração não linear originada por efeitos térmicos. No capítulo 3 são descritos o aparato experimental utilizado nos experimentos, os materiais estudados incluindo uma descrição da síntese dos nanobastões de ouro e os resultados experimentais para o TM Z-scan com fenda fechada, que representam a contribuição original deste trabalho. Por fim, o capítulo 4 apresenta as conclusões acerca do presente estudo, assim como perspectivas para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO A ÓPTICA NÃO LINEAR

Antes do desenvolvimento do primeiro laser, por Maiman em 1960, praticamente tudo que se entendia por óptica estava associada a óptica linear, pois a amplitude do campo elétrico das fontes de luz convencionais não se comparava aos campos que ligam os elétrons nos átomos. Por estas razões todas as propriedades ópticas como índice de refração, coeficiente de absorção e refletividade eram independentes da intensidade da luz de excitação (FOX, 2001). Esta aproximação é válida apenas em regimes de baixa intensidade da luz incidente, ou seja, quando a resposta de um meio material depende linearmente da magnitude do campo óptico aplicado. Entretanto, após os primeiros experimentos utilizando laser, acerca da interação luz-matéria, Franken et al. (1961) descobriu o fenômeno da geração de segundo harmônico em um cristal de quartzo, inaugurando uma nova área de pesquisa, a óptica não linear. O termo "não linear" faz referência ao fato de que as propriedades ópticas de um meio material são modificadas por influência da luz, isso acontece pois quando a intensidade da luz é alta o suficiente, a resposta do meio depende não linearmente da amplitude do campo elétrico aplicado (BOYD, 2008).

Para observar fenômenos NLs, é necessário não apenas um campo eletromagnético muito intenso (EMFs), mas também a sua interação com um meio NL ativo. Essa interação é fundamental, uma vez que fenômenos ópticos NL não são observados quando a radiação se propaga pelo espaço livre, donde se pode concluir que as não-linearidades residem no meio (BLOEMBERGEN, 1996). Fisicamente, a resposta NL do meio surge quando os EMFs modificam as funções de onda dos elétrons, que dão origem à polarização no meio (BOYD, 2008). A óptica NL é dividida em três regimes, de acordo com a amplitude do campo elétrico incidente e do campo elétrico interno que mantém os elétrons ligados ao núcleo atômico (REYNA, 2017). A óptica NL perturbativa envolve amplitudes de campo inferiores aos campos intra-atômicos (BRABEC T.; KRAUSZ, 2000). Já a óptica NL de campo forte envolve amplitudes de campo comparáveis ou maiores que os campos intra-atômicos (BALTUSKA A.; UDEM; et al, 2003) e, por fim, o regime relativístico concentra os casos em que os elétrons livres são acelerados a velocidades relativísticas (BRABEC T.; KRAUSZ, 2000).

Apesar de diversos autores considerarem os trabalhos de Maiman em 1960 junto a Franken e colaboradores em 1961 como os pioneiros em óptica NL, alguns outros trabalhos devem ser

citados por sua extrema importância no surgimento e avanço desta área. Como o trabalho de Raman e Krishnan em 1928, que demonstraram o espalhamento da luz através da interação mútua de duas frequências com fônons (efeito Raman) (RAMAN C. V.; KRISHNAN, 1928) e o trabalho de Franken, Bloembergen e co-autores que desenvolveram uma teoria para descrever a propagação de ondas EMs através de um meio óptico NL ativo (ARMSTRONG J. A.; BLOEMBERGEN; DUCUING; PERSHAN, 1962), (BLOEMBERGEN N.; PERSHAN, 1962). Desde então, o número de trabalhos explorando os diversos efeitos NL em diversas áreas crescem cada vez mais.

2.2 DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA ÓPTICA NÃO LINEAR

Como a luz é formada por um campo elétrico \mathbf{E} e um campo magnético \mathbf{H} , que variam rapidamente no tempo, então as leis que regem a óptica, seja linear ou não linear, estão incorporadas nas equações de Maxwell do eletromagnetismo. As equações de Maxwell são um conjunto de equações que descrevem como os campos se relacionam e interagem com a matéria, são elas (BOYD, 2008):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J}, \quad (2.4)$$

onde \mathbf{D} é o deslocamento elétrico, \mathbf{B} é a indução magnética, \mathbf{E} é o campo elétrico, \mathbf{H} é o campo magnético, ambos descrevem macroscopicamente o campo eletromagnético e, por fim, ρ é a densidade de carga elétrica e \mathbf{J} é o vetor densidade de corrente elétrica.

Uma vez que as equações de Maxwell, 2.1 a 2.4, relacionam a densidade de corrente e deslocamento elétrico ao campo elétrico então sua solução varia de acordo com as características intrínsecas do material de interesse. O efeito do campo eletromagnético na estrutura atômica do material é a indução de uma polarização elétrica, que dá origem aos fenômenos

ópticos observados (CRISPIM, 2022). Como a interação com o campo elétrico é muito mais intensa que a interação com o campo magnético, uma onda óptica é definida apenas pelo seu campo elétrico (REYNA, 2017), que é relacionado ao deslocamento elétrico via permissividade de acordo com:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

onde ε é a permissividade, dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r, \quad (2.6)$$

sendo que ε_0 é a permissividade do espaço livre e ε_r é a permissividade relativa.

Entretanto, o deslocamento elétrico, 2.5 também é definido em termos do campo elétrico \mathbf{E} e da polarização \mathbf{P} do meio, esta determinada pelo momento de dipolo por unidade de volume. Tal definição é dada por:

$$\mathbf{D} \equiv \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (2.7)$$

Combinando as equações 2.5 a 2.7, é possível escrever \mathbf{P} em termos de \mathbf{E} , de tal maneira a definir o tensor de susceptibilidade elétrica $\chi^{(1)}$:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1) \cdot \mathbf{E} \equiv \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_r \equiv 1 + \chi^{(1)}. \quad (2.9)$$

A importância da definição 2.9 vêm do fato de que as propriedades ópticas dos materiais são descritas pelas partes real e imaginária de ε_r (FOX, 2001).

2.2.1 Polarização e susceptibilidade não linear

A forma mais simples de descrever um meio dielétrico é tratando-o, microscopicamente, como um sistema composto de partículas carregadas positiva e negativamente, íons do núcleo e elétrons respectivamente. Os campos elétrico e magnético da onda da luz interagem com

as cargas presentes no meio à medida que ela o percorre, causando um deslocamento de cargas: as cargas positivas seguem o sentido do campo incidente, enquanto que as cargas negativas seguem o sentido oposto. Deste deslocamento surgem momentos de dipolo elétrico que oscilam, dando origem ao fenômeno da polarização (REYNA, 2017).

Como pode ser visto na equação 2.8, o caso mais simples trata da óptica linear, em que a amplitude do campo elétrico associado a fonte de luz é fraco se comparado aos campos intra-atômicos. Neste caso, a polarização induzida varia linearmente com a intensidade do campo elétrico aplicado e o coeficiente $\chi^{(1)}$ é um tensor de segunda ordem chamado susceptibilidade linear do meio, que depende do campo eletromagnético e é responsável pelas propriedades lineares do meio, como índice de refração linear, coeficiente de absorção linear, dispersão e birrefringência do meio (CRISPIM, 2022).

Entretanto, quando a amplitude do campo elétrico da fonte de luz aplicada é forte em comparação aos campos intra-atômicos ($10^5 - 10^8$ V/m) (SALEH B.; TEICH, 1991), a relação entre a polarização induzida e o campo elétrico deixa de ser linear e passa a ter uma relação mais geral. Neste caso, obtém-se uma resposta não linear de caráter perturbativo generalizando a equação 2.8 e expressando \mathbf{P} como uma expansão em série de potências do campo elétrico \mathbf{E} , da forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \varepsilon_0[\chi^{(1)} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} \otimes \mathbf{E} + \dots] \\ &\approx \varepsilon_0\chi^{(1)} \otimes \mathbf{E} + \varepsilon_0\chi^{(2)} \otimes \mathbf{E}^2 + \varepsilon_0\chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}^3 + \dots, \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde $\chi^{(1)}$ é o tensor de susceptibilidade linear, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são os tensores de susceptibilidade não linear de segunda e terceira ordem, respectivamente, e assim por diante.

Por outro lado, a polarização induzida não linear pode ser escrita como uma soma em série de termos com diferentes ordens:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots, \quad (2.11)$$

onde $\mathbf{P}^{(1)}$ é a polarização linear, $\mathbf{P}^{(2)}$ e $\mathbf{P}^{(3)}$ são as polarizações não lineares de segunda e terceira ordem, e assim sucessivamente.

Logo, os vários termos das equações [2.10](#) e [2.11](#) se correspondem termo a termo, de modo que é possível escrever a polarização linear e os demais termos NLs independentemente, da forma:

$$\mathbf{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \otimes \mathbf{E}, \quad (2.12)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E}^2, \quad (2.13)$$

$$\mathbf{P}^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}^3, \quad (2.14)$$

⋮

Com isso, a permissividade relativa ε_r também é escrita em termos de diferentes potências do campo elétrico, através das susceptibilidades:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)} \otimes \mathbf{E} + \chi^{(3)} \otimes \mathbf{E}^2 + \dots, \quad (2.15)$$

Todavia, a equação [2.10](#) é válida para campos elétricos vetoriais. Para considerar vetores oscilantes do campo elétrico, é necessário generalizar a equação [2.10](#) expressando a dependência com a frequência:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\omega_0) = \varepsilon_0 [& \chi^{(1)}(\omega_0; \omega_0) \cdot \mathbf{E}(\omega_0) + \chi^{(2)}(\omega_0; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \\ & + \chi^{(3)}(\omega_0; \omega_1, \omega_2, \omega_3) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \mathbf{E}(\omega_3) + \dots], \end{aligned} \quad (2.16)$$

Desta forma, a equação [2.16](#) evidencia que em termos não lineares, o produto de dois ou mais campos oscilantes gera combinações de frequências incluindo termos cruzados, diferente do termo linear, que oscila na mesma frequência do campo elétrico. De maneira explícita, a equação [2.16](#) diz que a frequência de saída é ω_0 , já que deve ser o valor da soma entre as frequências de entrada em cada termo da susceptibilidade, ou seja, $\omega_1 + \omega_2 = \omega_0$ de acordo com $\chi^{(2)}$, $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_0$ de acordo com $\chi^{(3)}$ e assim sucessivamente. Portanto, cada termo da polarização induzida é capaz de gerar susceptibilidades com diferentes combinações de frequências, estas sendo responsáveis por gerar os inúmeros fenômenos ópticos NLs ([BOYD, 2008](#)).

A maioria dos fenômenos ópticos NL conhecidos e amplamente estudados são gerados por processos atribuídos as susceptibilidades NL de mais baixa ordem, ou seja, segunda e terceira ordem, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ respectivamente. Alguns deles são apresentados nas tabelas [1](#) e [2](#)

Entretanto, em materiais centrosimétricos, como os utilizados neste trabalho, o termo NL de ordem mais baixa é associado a $\chi^{(3)}$, pois os termos de ordem par da susceptibilidade são nulos devido a simetria de inversão (SCHUBERT M.; WILHELMI, 1986). A susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ é responsável pelos efeitos lineares bem conhecidos, como a birrefringência, refração e absorção linear, e representa a contribuição dominante para a polarização induzida \mathbf{P} . Enquanto isso, o número de combinações de frequências e, portanto, de efeitos NLs gerados cresce com a ordem da não linearidade, assim como cresce a complexidade de serem observados pois demandam intensidades de campo altíssimas. Apesar disso, fenômenos ópticos NLs de mais alta ordem vêm sendo cada vez mais explorados nos últimos anos (REYNA, 2017), (DESALVO R.; SHEIK-BAHAE; et al, 1992), (REYNA A. S.; DE ARAÚJO, 2017). Alguns dos fenômenos associados a não linearidades de alta ordem são a geração do n-ésimo harmônico e absorção de n fótons.

Tabela 1 – Efeitos não lineares de segunda ordem, onde a terceira coluna representa as frequências do feixe incidente no cristal não linear, enquanto que a quarta coluna representa a frequência do feixe de saída ou da polarização não linear e frequência zero indica campo elétrico DC.

Efeito	Nome alternativo	Frequências de entrada	frequências de saída
Dobro de frequência	Geração de segundo harmônico	ω	2ω
Retificação óptica		ω	0
Conversão descendente		ω	ω_1, ω_2
Soma de frequência		ω_1, ω_2	$\omega_1 + \omega_2$
Diferença de frequência		ω_1, ω_2	$\omega_1 - \omega_2$
Efeito Pockels	Efeito eletro-óptico linear	$\omega, 0$	ω

Fonte: (FOX, 2001)

2.2.2 Não linearidade de terceira ordem

A não linearidade de terceira ordem está presente em todos os materiais, possuindo simetria de inversão ou não. Enquanto que em materiais não centrosimétricos, $\chi^{(3)}$ representa a segunda ordem mais baixa de não-linearidade, nos materiais centrosimétricos ela representa a não-linearidade de mais baixa ordem, sendo responsável por diversos efeitos NLs. Dentre eles, estão os efeitos NLs de interesse neste trabalho, a mudança na refração e absorção do material, que passam a depender da intensidade do campo como consequência, principalmente, da influência de $\chi^{(3)}$.

Tabela 2 – Efeitos não lineares de terceira ordem, onde a terceira coluna representa as frequências do feixe incidente no cristal não linear, enquanto que a quarta coluna representa a frequência do feixe de saída ou da polarização não linear e frequência zero indica campo elétrico DC.

Efeito	Nome alternativo	Frequências de entrada	frequências de saída
Mistura de quatro ondas genérica		$\omega_1, \omega_2, \omega_3$	$ \pm \omega_1 \pm \omega_2 \pm \omega_3 $
Triplo de frequência	Geração de terceiro harmônico	ω	3ω
Efeito Kerr óptico	mistura de quatro ondas degenerada, índice de refração não linear, auto-modulação de fase	ω	ω
Efeito Kerr DC	Efeito eletro-óptico quadrático	$\omega, 0$	ω
Mistura de quatro ondas estimulada	Espalhamento Raman estimulado, Espalhamento Brillouin estimulado	ω, ω_s	ω_s

Fonte: (FOX, 2001)

2.2.2.1 Refração não linear

Para entender a influência de $\chi^{(3)}$ na refração não linear de um material de forma simples, considere uma onda plana, cujo campo elétrico tem a forma:

$$E(z, t) = E_0 \exp [i(\omega t - kz)]. \quad (2.17)$$

Usando a fórmula de Euler $\exp(i\theta) = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ na equação 2.17, podemos escrever a parte real do campo elétrico como:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (2.18)$$

No momento, vamos desconsiderar o caráter tensorial das susceptibilidades, por simplicidade, e escrever a polarização induzida, equação 2.10, na forma escalar, supondo um meio material centrosimétrico ($\chi^{(\text{par})} = 0$):

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots . \quad (2.19)$$

Usando a equação 2.18, podemos reescrever como:

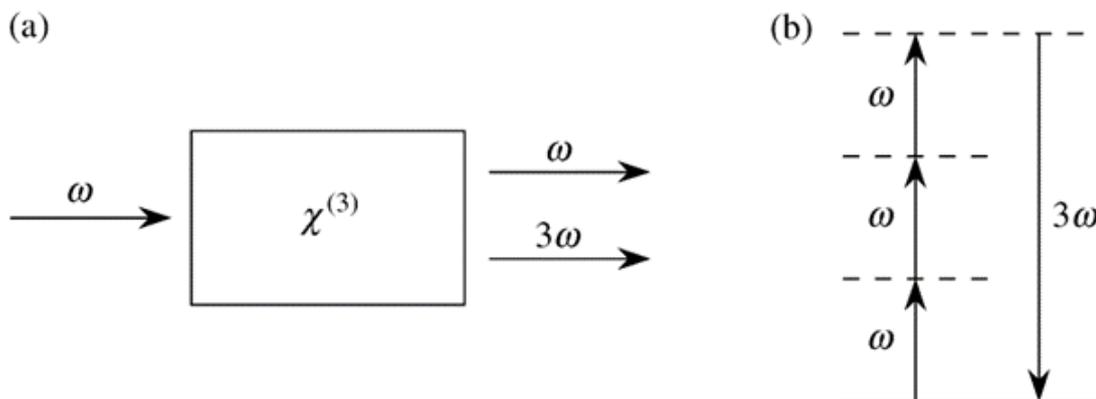
$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_0 \cos(\omega t - kz) + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos^3(\omega t - kz) + \dots \quad (2.20)$$

Usando a identidade trigonométrica $\cos^3(\theta) = \frac{1}{4} \cos(3\theta) + \frac{3}{4} \cos(\theta)$ na equação [2.20](#), teremos:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E_0^2 \right) E_0 \cos(\omega t - kz) + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_0^3 \cos[3(\omega t - kz)] + \dots \quad (2.21)$$

O segundo termo na equação [2.21](#) descreve uma resposta com frequência 3ω a um campo aplicado com frequência ω . Este é o termo responsável pelo processo de geração de terceiro harmônico (GTH), no qual três fótons de frequência ω são destruídos enquanto um fóton de frequência 3ω é criado, como mostra a figura [1](#) ([BOYD, 2008](#)). Porém, neste trabalho, estamos interessados em analisar o primeiro termo da equação [2.21](#), que descreve a resposta na mesma frequência do campo incidente. Tal termo leva a contribuição NL para o índice de refração experimentado pela onda de frequência ω , além de produzir o efeito da absorção de dois fótons (A2F), de modo que vamos verificar este termo com mais detalhes.

Figura 1 – Geração de terceiro harmônico. (a) Geometria da interação. (b) Descrição dos níveis de energia.



Fonte: ([BOYD, 2008](#))

É conhecido que a intensidade do campo é relacionada ao campo elétrico através da relação ([AGRAWAL, 2001](#)):

$$I = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n_0 E_0^2, \quad (2.22)$$

onde n_0 é o índice de refração linear do meio, ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo e c é a velocidade da luz no vácuo.

Usando a equação 2.22, podemos reescrever o primeiro termo da equação 2.21 na forma:

$$P = \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0 n_0} \chi^{(3)} I \right) E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (2.23)$$

Entretanto, a polarização é relacionada ao índice de refração através de (MILLONI P. W; EBERLY, 1988):

$$P(\omega) = \varepsilon_0(n^2 - 1)E_0 \cos(\omega t - kz). \quad (2.24)$$

Comparando as equações 2.23 e 2.24 podemos associar:

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{2c\varepsilon_0 n_0} \text{Re}[\chi^{(3)}] I. \quad (2.25)$$

Mesmo para feixes intensos, o último termo da equação 2.25 é pequeno, de modo que é possível aproximar a equação através de uma expansão em série de Taylor,

$$n \approx n_0 + \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \text{Re}[\chi^{(3)}] I, \quad (2.26)$$

onde $n_0 = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}$.

Definindo $n_2 = \frac{3}{4c\varepsilon_0 n_0^2} \text{Re}[\chi^{(3)}]$, a equação 2.26 pode ser reescrita como:

$$n \approx n_0 + n_2 I = n_0 + \Delta n. \quad (2.27)$$

A equação 2.27 mostra que a variação na refração do meio depende linearmente da intensidade da luz incidente, cujo coeficiente n_2 é o índice de refração não linear e é proporcional a susceptibilidade de terceira ordem. Este efeito é conhecido como efeito Kerr óptico e é responsável por efeitos NL como autofocalização, autodesfocalização, automodulação de fase, automodulação de fase cruzada, dentre outros (REYNA, 2017).

2.2.2.2 Absorção não linear

1. Absorção saturável

Absorção saturável é um processo óptico NL não paramétrico responsável por diminuir a absorção do material à medida que a intensidade da luz incidente cresce. Quando a intensidade da luz incidente é muito alta, átomos ou moléculas de materiais com

essa propriedade são excitados do estado fundamental para um estado excitado a uma taxa tão rápida que a população em ambos os estados se igualam pois não há tempo suficiente para o decaimento, como consequência, a absorção satura (REYNA, 2017). Materiais absorvedores saturáveis possuem diversas aplicações, como em lasers mode-locking e Q-switching (HERCHER, 1967), filtragem NL fora dos ressonadores de laser, limpeza de forma de pulsos e processamento de sinal óptico.

De maneira simples, a saturação da absorção pode ser entendida através de um modelo cinético para um sistema de dois níveis no estado estacionário, considerando o esgotamento da concentração de moléculas no estado fundamental (REYNA, 2017),

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu}(N_g - N) - \frac{N}{\tau} = 0, \quad (2.28)$$

onde N é a concentração de moléculas no estado excitado, N_g é a concentração inicial no estado fundamental, σ é a seção transversal de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e τ é o tempo de vida da população do estado excitado.

Para o caso de saturação homogênea, o coeficiente de absorção α é proporcional a população do estado fundamental, $\alpha = \sigma(N_g - N)$, e a saturação é descrita por (BOYD, 2008):

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}}, \quad (2.29)$$

onde $I_s = \frac{h\nu}{\sigma\tau}$ é a intensidade de saturação e $\alpha_0 = \sigma N_g$ é o coeficiente de absorção linear.

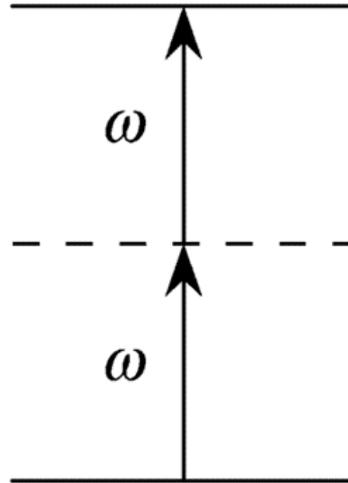
2. Absorção de dois fótons

O processo de absorção de dois fótons (A2F) foi observado primeiramente em 1961 por Kaiser e Garrett na Bell Telephone Laboratories (KAISER; GARRETT, 1961). Desde então, a A2F é amplamente aplicada em diversas áreas como na espectroscopia para determinar as posições dos níveis de energia (BOYD, 2008).

Fisicamente, no processo de A2F, um átomo faz uma transição do estado fundamental para um estado excitado através da absorção simultânea de dois fótons. No caso

degenerado, dois átomos de frequência ω do campo incidente são absorvidos simultaneamente pelo meio, que faz uma transição para um nível aproximadamente ressonante com 2ω , passando por um nível intermediário virtual, como mostra a figura 2.

Figura 2 – Absorção de dois fótons.



Fonte: (BOYD, 2008)

Como os dois fótons são absorvidos simultaneamente, o processo é sensível a intensidade da onda incidente. Como pode ser visto pela relação que descreve a propagação de uma luz laser monocromática através de um sistema (REYNA, 2017):

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \alpha_2 I^2, \quad (2.30)$$

onde α_0 é o coeficiente de absorção linear, α_2 é o coeficiente de absorção de dois fótons e z é a direção de propagação.

Através da equação 2.30, nota-se que o termo referente a absorção linear depende linearmente da intensidade do campo, enquanto que o termo associado a A2F varia quadraticamente com a intensidade, logo, sua contribuição passa a ser dominante.

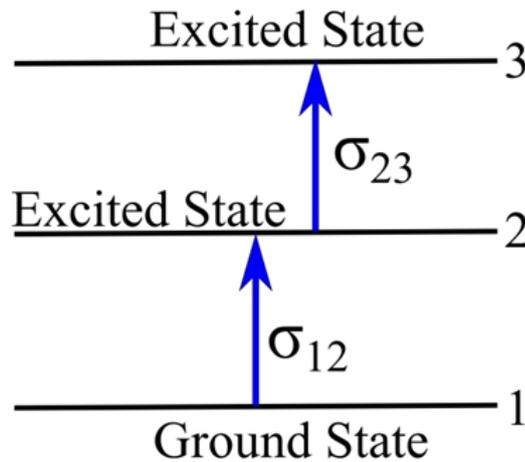
O parâmetro macroscópico α_2 caracteriza o material e se relaciona com $\chi^{(3)}$, para o caso particular de um material centrossimétrico e luz incidente polarizada linearmente, através de (REYNA, 2017):

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2\varepsilon_0 n_0^2 c^2} \text{Im}[\chi^{(3)}]. \quad (2.31)$$

3. Absorção saturável reversa

A absorção saturável reversa (ASR) é um processo sequencial de absorção de um fóton em duas etapas, no qual é possível que moléculas excitadas façam uma transição de um estado excitado para outro estado excitado com energia mais alta através de outro processo de absorção de um fóton, como é representado na figura 3 (REYNA, 2017).

Figura 3 – Absorção saturável reversa.



Fonte: (REYNA, 2017)

Considerando um sistema de dois níveis, é conhecido que o número de moléculas no estado excitado (N_2) é relacionado ao número de moléculas no estado fundamental (N_1) e intensidade do feixe incidente I através de uma relação do tipo (REYNA, 2017):

$$N_2 \approx \sigma_{12} N_1 I, \quad (2.32)$$

onde σ_{12} é a seção transversal da transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado.

A equação 2.32 diz que a população no estado excitado cresce continuamente com a intensidade incidente. Agora, para um sistema com mais níveis, um processo de absorção sequencial de um fóton leva moléculas para um nível excitado de maior energia (N_3), fornecendo uma seção transversal σ_{23} maior que σ_{12} . No caso estacionário, a mudança na intensidade do feixe no meio NL ao longo da direção de propagação é dada por (REYNA, 2017):

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I - \sigma_{23}N_2I. \quad (2.33)$$

Combinando as equações 2.32 e 2.33, no caso mais simples ($N_1 \gg N_2$, $N_3 = 0$ e $N_1 = N_0$) podemos reescrever (REYNA, 2017):

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}N_0I - b\sigma_{12}\sigma_{23}N_0I^2 = -\alpha_0I - \alpha'_2I^2, \quad (2.34)$$

onde N_0 é o número de moléculas absorvedoras, $N_{1,2,3}$ é o número de moléculas nos estados fundamental, primeiro e segundo estado excitado, respectivamente, enquanto que b é uma constante de proporcionalidade, $\alpha_0 = \sigma_{12}N_0$ é o coeficiente de absorção linear e $\alpha'_2 = b\sigma_{12}\sigma_{23}N_0$ é o coeficiente de absorção NL.

2.2.2.3 Caso geral

No tratamento matemático da refração não linear, consideramos o caso mais simples supondo uma onda plana com campo elétrico dado pela equação 2.17, entretanto diversos outros efeitos NL de terceira ordem surgem ao considerarmos o caso mais geral, cujo campo aplicado consiste de três componentes de frequência:

$$E(z, t) = E_1 \exp [i(\omega_1 t - k_1 z)] + E_2 \exp [i(\omega_2 t - k_2 z)] + E_3 \exp [i(\omega_3 t - k_3 z)] + c.c. \quad (2.35)$$

onde c.c. indica complexo conjugado.

Ao seguirmos o mesmo tratamento matemático usando a equação 2.35 combinada com a equação 2.19, teremos que calcular $E^3(z, t)$, resultando em 44 componentes distintas de frequência, sendo elas:

$$\begin{aligned} &\omega_1, \omega_2, \omega_3, 3\omega_1, 3\omega_2, 3\omega_3, (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3), (\omega_1 + \omega_2 - \omega_3), \\ &(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2), (\omega_2 + \omega_3 - \omega_1), (2\omega_1 \pm \omega_2), (2\omega_1 \pm \omega_3), (2\omega_2 \pm \omega_1), \\ &(2\omega_2 \pm \omega_3), (2\omega_3 \pm \omega_1), (2\omega_3 \pm \omega_2), \end{aligned}$$

e os negativos de cada combinação.

A polarização NL de terceira ordem deve conter a contribuição de cada componente de frequência, de modo que ela pode ser escrita como uma soma da forma (BOYD, 2008):

$$P^{(3)}(z, t) = \sum_n P(\omega_n) \exp [i(\omega_n t - k_n z)], \quad (2.36)$$

cujas amplitudes complexas de polarização NL para as frequências positivas são dadas por:

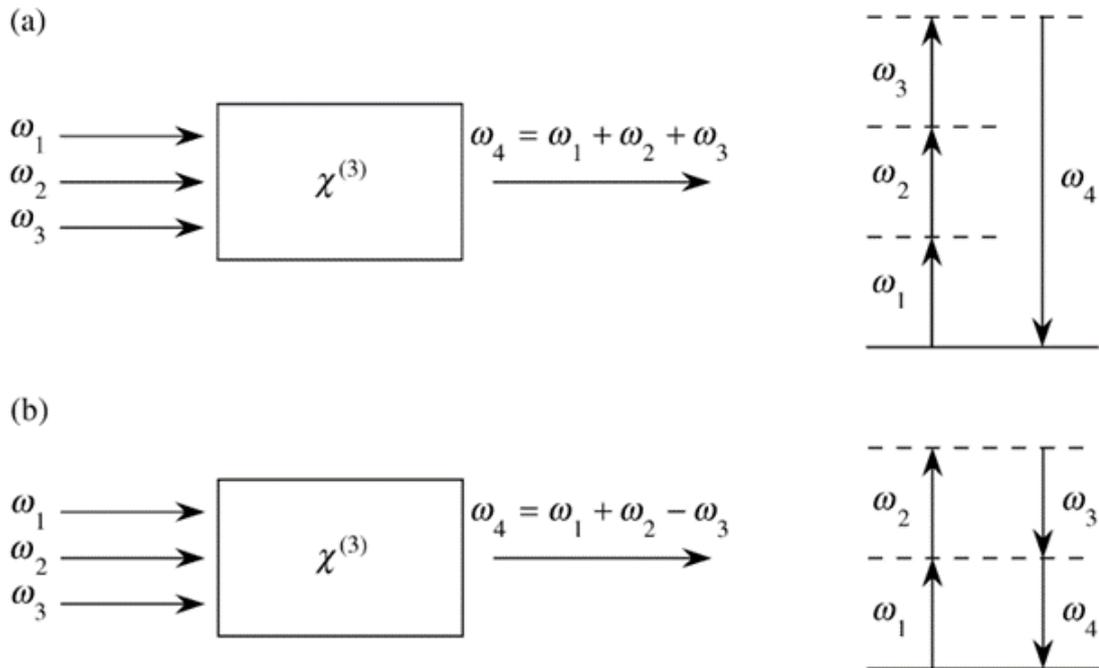
$$\begin{aligned} P(\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (3E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_1, & (2.37) \\ P(\omega_2) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1 E_1^* + 3E_2 E_2^* + 6E_3 E_3^*) E_2, \\ P(\omega_3) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} (6E_1 E_1^* + 6E_2 E_2^* + 43E_3 E_3^*) E_3, \\ P(3\omega_1) &= \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^3, & P(3\omega_2) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^3, & P(3\omega_3) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^3, \\ P(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) &= 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3, & P(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) = 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_2 E_3^*, \\ P(\omega_1 + \omega_3 - \omega_2) &= 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1 E_3 E_2^*, & P(\omega_2 + \omega_3 - \omega_1) = 6\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2 E_3 E_1^*, \\ P(2\omega_1 + \omega_2) &= 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_2, & P(2\omega_1 + \omega_3) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_3, & P(2\omega_2 + \omega_1) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^2 E_1, \\ P(2\omega_2 + \omega_3) &= 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^2 E_3, & P(2\omega_3 + \omega_1) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^2 E_1, & P(2\omega_3 + \omega_2) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^2 E_2, \\ P(2\omega_1 - \omega_2) &= 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_2^*, & P(2\omega_1 - \omega_3) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_1^2 E_3^*, & P(2\omega_2 - \omega_1) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^2 E_1^*, \\ P(2\omega_2 - \omega_3) &= 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_2^2 E_3^*, & P(2\omega_3 - \omega_1) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^2 E_1^*, & P(2\omega_3 - \omega_2) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} E_3^2 E_2^*. \end{aligned}$$

Em cada um dos casos presentes na equação 2.37 e nos seus análogos negativos, o argumento da amplitude de polarização P é igual a soma das frequências associadas às amplitudes dos campos E que aparecem no lado direito das equações. Já os coeficientes numéricos se referem ao número de permutações distintas entre as frequências dos campos que formam a combinação desejada. Dentre os diversos processos NLs originados destes termos, dois estão exemplificados na figura 4.

2.2.3 Autofocalização e autodesfocalização

A autofocalização (AF) e autodesfocalização (ADF) são efeitos de lente induzida que resulta na distorção da frente de onda de um feixe, causado por ele mesmo a medida que propaga por um meio não linear. Estes efeitos podem ser entendidos considerando um feixe monocro-

Figura 4 – Dois exemplos de possíveis processos ópticos NLs de mistura de ondas de acordo com a equação [2.37](#)



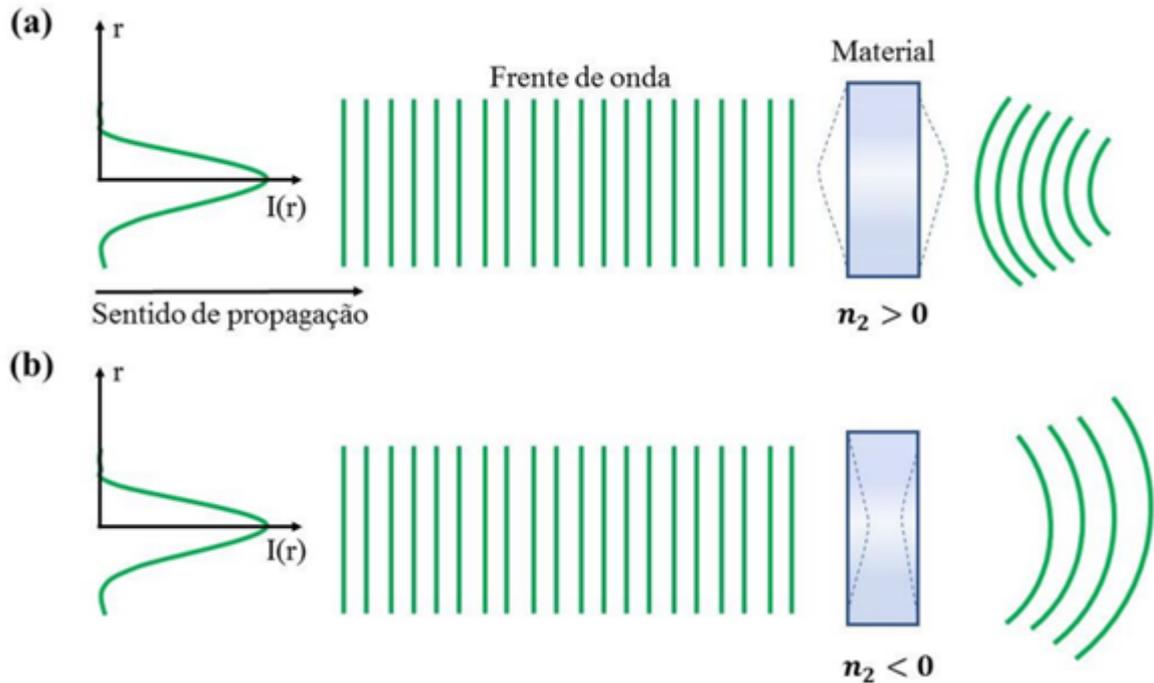
Fonte: [\(BOYD, 2008\)](#)

mático com perfil transversal gaussiano propagando em um meio com índice de refração dado pela equação [2.27](#).

Se o n_2 é positivo, a parte central do feixe contendo maior intensidade deve experimentar um índice de refração maior ($n = (n_0 + n_2 I) > n_0$) do que nas bordas e, portanto, deve viajar mais lentamente, pois a velocidade da fase é inversamente proporcional ao índice de refração. Devido a isso, a frente de onda plana do feixe vai se distorcendo a medida que ele se propaga pelo meio, ou seja, o feixe parece ser focado por ele mesmo, similar ao efeito causado por uma lente convergente. Entretanto, o efeito é inverso se o n_2 for negativo, a parte central do feixe sente um índice de refração menor ($n = (n_0 + n_2 I) < n_0$), de modo que ela viaja mais rapidamente que as bordas e a distorção gerada se assemelha ao efeito causado por uma lente divergente. Portanto, um meio com n_2 positivo (negativo) é chamado de meio autofocalizador (autodesfocalizador) [\(SHEN, 2002\)](#). Um exemplo para cada efeito está ilustrado na figura [5](#).

Por outro lado, podemos entender os efeitos de autofocalização e autodesfocalização analisando como o sinal de n_2 afeta a distância focal da lente induzida. Considerando um material NL fino ($Z_0 \gg L$, onde Z_0 é o comprimento de Rayleigh e L é a espessura do meio), a distância focal da lente induzida é aproximada por [\(SHEIK-BAHAE; et al, 1991\)](#):

Figura 5 – Distorção na frente de onda plana de um feixe gaussiano ao propagar por um meio NL, sendo causado por (a) Autofocalização. (b) Autodesfocalização.



Fonte: (CRISPIM, 2022)

$$f_{NL} \simeq \frac{aw^2}{4Ln_2I}, \quad (2.38)$$

onde w é o raio do feixe gaussiano e a é um fator de correção.

Logo, de acordo com a equação 2.38, o sinal de f_{NL} é determinado pelo sinal de n_2 . Portanto quando este é positivo (negativo), o feixe incidente é focalizado (desfocalizado).

A AF e ADF foram primeiramente sugeridas por Askar'yan em 1962 devido a n_2 (ASKAR'YAN, 1962) e, desde então, são amplamente estudadas não apenas por suas implicações físicas, que estão associadas a outros efeitos NL como a filamentação, espalhamento Raman e Brillouin estimulado e outros (SHEN, 2002), mas também por suas diversas aplicações em limitação óptica, técnicas de medição de não linearidades, lasers de estado sólido CW (HAUS; et al, 1992), etc.

2.2.4 Origem das não linearidades ópticas

A resposta óptica NL dos materiais varia de acordo com os efeitos físicos envolvidos, sendo quatro tipos principais: Resposta eletrônica, nuclear, eletrostrição e resposta térmica. Cada

um possui seu próprio tempo de resposta característico e dependência com a polarização, porém ambos são induzidos pelo campo incidente.

Em materiais centrossimétricos, que são objetos de estudo neste trabalho, a não linearidade de terceira ordem é a mais baixa e a susceptibilidade correspondente, $\chi^{(3)}$, pode ser decomposta em uma soma de termos que correspondem a cada tipo de resposta

$$\chi^{(3)} = \chi_{electric}^{(3)} + \chi_{nuc}^{(3)} + \chi_{eletros}^{(3)} + \chi_{térn}^{(3)}. \quad (2.39)$$

Analogamente, cada resposta contribui para o índice de refração não linear, portanto n_2 também pode ser escrito como

$$n_2 = n_2^{electric} + n_2^{nuc} + n_2^{eletros} + n_2^{térn}. \quad (2.40)$$

O quanto cada resposta NL contribui para n_2 depende da taxa de repetição do laser, duração do pulso e das características intrínsecas ao material (REYNA, 2017).

2.2.4.1 Origem eletrônica

A resposta eletrônica é atribuída a distorção na distribuição eletrônica do átomo ou molécula, causado pelo campo incidente. É um efeito que não depende da temperatura e está presente em todos os materiais dielétricos, independente da taxa de repetição do laser ou duração do pulso. Entretanto, para ser acessado é necessário uma fonte de luz com amplitude alta o suficiente para distorcer a nuvem eletrônica do material, porém com frequência fora de ressonância. Por isso, ela é mais intensa em materiais com átomos ou moléculas altamente polarizáveis.

Apesar de sua magnitude ser baixa ($\chi^{(3)} \sim 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (REICHERT, 2015)), se comparado a outros mecanismos, seu tempo de resposta característico é quase instantâneo, abaixo de 1 femtosegundo (REYNA, 2017). Isto se dá porque este tempo de resposta é estimado como o período orbital do elétron em torno do núcleo (AUSTIN, 1977), que pelo modelo atômico de Bohr é dado por:

$$\tau = \frac{2\pi a_0}{\nu}, \quad (2.41)$$

onde $a_0 = 0.5 \times 10^{-10}$ m é o raio atômico de Bohr e $\nu \cong \frac{c}{137}$ é uma ordem típica de velocidade eletrônica.

2.2.4.2 Origem nuclear

A resposta nuclear é atribuída ao rearranjo nas posições dos núcleos atômicos, que são perturbados pelo campo óptico incidente. Como o efeito está relacionado ao movimento dos núcleos, seu tempo de resposta característico é muito lento se comparado ao efeito eletrônico, sendo cerca de algumas centenas de femtossegundos a alguns picossegundos (REYNA, 2017), além de ser dependente da temperatura.

A movimentação molecular pode ser associada a quatro diferentes tipos de mecanismos: Reorientação molecular, colisão, vibração e libração. Cada mecanismo contribui para $\chi^{(3)}$ através do termo $\chi_{nuc}^{(3)}$ na equação 2.39, apesar de serem teoricamente correlacionados (KIYOHARA; et al, 2000), (KIVELSON; MADDEN, 1980), foram realizados estudos experimentais tratando-os como linearmente independentes (TZER-HSIANG; et al, 1996), (SATO; et al, 1997), de modo que a função de resposta NL é dada por (REICHERT; et al, 2014):

$$R(t) = \sum_m n_{2,m} r_m(t), \quad (2.42)$$

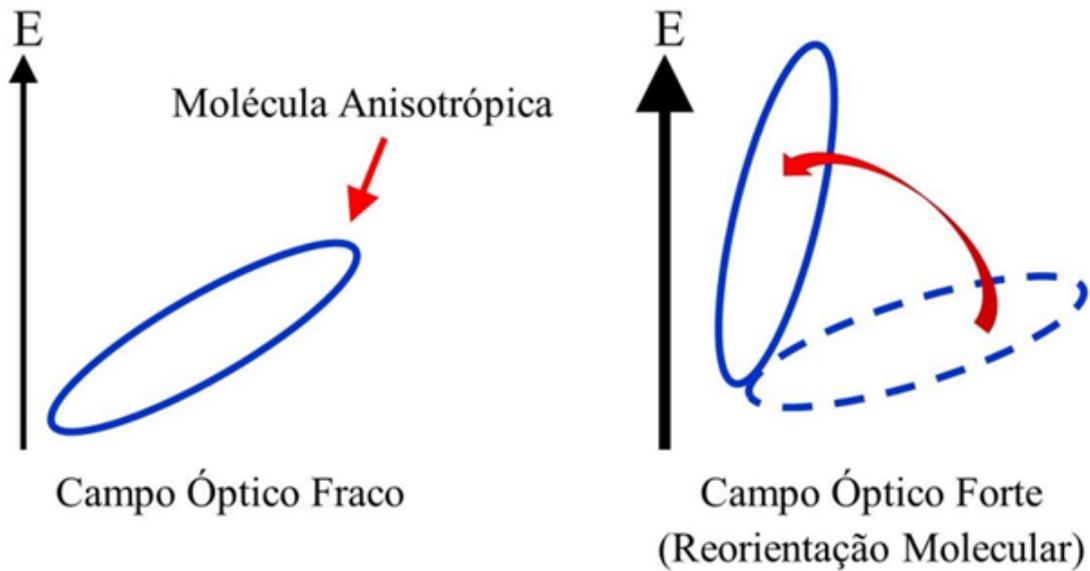
onde $n_{2,m}$ é a magnitude do m-ésimo mecanismo de resposta nuclear e $r_m(t)$ é a função de resposta temporal.

1. Reorientação molecular

A reorientação molecular acontece particularmente em moléculas anisotrópicas como o CS_2 (dissulfeto de carbono). A ação de um campo óptico forte gera um torque nos momentos dipolares induzidos nas moléculas que tende a alinhar o eixo de maior polarizabilidade com o campo, uma vez que isso acontece, a onda óptica incidente experimenta um índice local de refração maior. A figura 6 mostra um esquema da reorientação molecular em moléculas com forma alongada, como no caso do CS_2 .

O ângulo de orientação de uma molécula individual sob um campo óptico forte pode ser determinado pelo modelo clássico do oscilador harmônico amortecido, cuja função de resposta é dada por (MCMORROW; et al, 1988), (RAJ; et al, 1980):

Figura 6 – Reorientação molecular em uma molécula anisotrópica.



Fonte: (CRISPIM, 2022)

$$r_m(t) = C_m \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r,m}}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_{f,m}}} \Theta(t), \quad (2.43)$$

onde $C_m = (\tau_{r,m} + \tau_{f,m})/\tau_{f,m}^2$ é a constante de normalização, $\tau_{r,m}$ e $\tau_{f,m}$ são os tempos de alinhamento e relaxação, respectivamente, Θ é a função de Heaviside e o subscrito m indica o mecanismo de reorientação molecular.

2. Colisão

O mecanismo de colisão é comum em meios densos polarizáveis, sob incidência de um campo óptico intenso os dipolos induzidos interagem e re-irradiam um campo elétrico que altera as polarizabilidades das moléculas vizinhas induzindo uma mudança no índice de refração.

O efeito causado por colisão é determinado usando um modelo de aumento e queda da função resposta, que é dada por (CRISPIM, 2022):

$$r_c(t) = C_c \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{r,c}}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_{f,c}}} \Theta(t), \quad (2.44)$$

onde C_c é uma constante de normalização, $\tau_{r,c}$ e $\tau_{f,c}$ são os tempos de ascensão e queda, respectivamente, e o subscrito c indica o mecanismo de colisão.

3. Vibração

O mecanismo de vibração está associado aos movimentos coletivos das moléculas, sejam na mesma direção ou direções opostas. Ele pode ser gerado pelo efeito Raman estimulado, quando a excitação é devido a um pulso banda larga de femtosegundo, por exemplo. Sua função resposta é da forma de uma oscilação amortecida (CRISPIM, 2022):

$$r_v(t) = C_v \sin(\omega_v t) e^{-\frac{t}{\tau_{f,v}}} \Theta(t), \quad (2.45)$$

onde C_v é uma constante de normalização, ω_v é a frequência do modo vibracional, $\tau_{f,v}$ é uma constante de decaimento e o subscrito v indica o mecanismo de vibração.

4. Libração

O mecanismo de libração é associado as vibrações baseadas no movimento rotacional das moléculas, que é resultado do torque exercido pelo campo óptico externo. Sua função resposta é modelada através do oscilador harmônico quântico (MCMORROW; et al, 2001):

$$r_l(t) = C_l e^{-\frac{t}{\tau_{f,l}}} \Theta(t) \int_0^\infty \frac{\sin(\omega t)}{\omega} g(\omega) d\omega, \quad (2.46)$$

onde C_l é uma constante de normalização, $\tau_{f,l}$ é o tempo de relaxação, $g(\omega)$ é a função de distribuição do movimento de libração e o subscrito l indica o mecanismo de libração.

A função de distribuição $g(\omega)$ na equação 2.46 é do tipo gaussiana antissimetrizada (FRIEDMAN; SHE, 1993), de modo que amplia a resposta de forma não homogênea (KALPOUZOS; et al, 1988), e pode ser escrita como:

$$g(\omega) = e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma^2}} - e^{-\frac{(\omega+\omega_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.47)$$

onde ω_0 é a frequência central e σ é a largura de banda.

2.2.4.3 Origem eletrostritiva

O processo em que a densidade do material cresce como resposta a aplicação de um campo elétrico não homogêneo é denominado eletrostrição. O campo não homogêneo aplica

uma força nos átomos ou moléculas, denominada força eletrostritiva, que é proporcional ao gradiente do campo. Esta força move os dipolos para a região de maior intensidade do campo, aumentando a densidade local no material, que resulta no aumento do índice de refração local.

A força eletrostritiva é proporcional ao gradiente do módulo quadrado do campo elétrico, cuja constante de proporcionalidade é $\gamma_e/2$, onde γ_e é o coeficiente eletrostritivo, dado por (BOYD, 1992):

$$\gamma_e = \rho \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right), \quad (2.48)$$

onde ρ é a densidade de massa e $\varepsilon = \varepsilon_0 n_0^2$.

A susceptibilidade NL de terceira ordem causada por eletrostrição depende de γ_e da forma (BOYD, 1992):

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{1}{48\pi^2} C_T \gamma_e^2, \quad (2.49)$$

onde C_T é a compressibilidade do material e γ_e é da ordem de 1.

O tempo de resposta do mecanismo de eletrostrição é da ordem de nanosegundo e, geralmente, sua contribuição para o índice de refração NL é inferior as demais (CRISPIM, 2022). Entretanto, em certos materiais como fibras ópticas, sua contribuição é mais significativa, assim como em casos de espalhamento Brillouin estimulado (BUTHCER P. N.; COTTER, 1993).

2.2.4.4 Origem térmica

A resposta NL devido a efeitos térmicos acontece quando o material absorve parte da energia do campo óptico incidente e, então, a dissipa em forma de calor. O efeito é potencializado sempre que o intervalo de tempo entre os pulsos de excitação é mais curto que o tempo de permanência do aquecimento induzido por um único pulso, ou seja, sempre que a taxa de deposição de energia é superior a taxa de remoção, ocorre aquecimento. À medida que a energia do conjunto de átomos ou moléculas do material aumenta, suas propriedades ópticas macroscópicas se alteram; Se há uma relação linear entre a intensidade do campo incidente e o índice de refração, então há uma não linearidade efetiva de terceira ordem (SHEIK-BAHAE M.; HASSELBECK, 2000).

A mudança no índice de refração induzida por efeito térmico possui duas contribuições, como mostra a equação abaixo (AUSTIN, 1977):

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \frac{\partial \rho}{\partial T}, \quad (2.50)$$

onde T é a temperatura e ρ é a densidade do material.

O primeiro termo da equação 2.50 é atribuído a um efeito puramente térmico a volume constante, ocorre devido à mudança na entropia, tem magnitude baixa mas é muito rápido. Já o segundo termo representa a expansão térmica, que é lento porém significativo. De modo geral, a resposta temporal para efeitos térmicos é da ordem de microsegundos, enquanto que mesmo em lasers de femto e picossegundos, sua contribuição passar a ser significativa apenas quando é integrado sob todo o trem de pulso (CRISPIM, 2022).

A maioria dos sólidos e líquidos expandem quando aquecidos, uma vez que a densidade diminui com a expansão, a contribuição para $\partial n/\partial T$, ou seja, para o índice de refração, é negativa. Entretanto, em semicondutores ocorre um fenômeno chamado encolhimento do intervalo de banda (redução do gap de energia), que resulta em um efeito térmico positivo (BOGGESE; et al, 1984).

Neste trabalho, a origem das não-linearidades são associadas à efeitos térmicos devido à fonte de luz laser utilizada. Além disso, nos materiais estudados o efeito térmico é negativo, o que leva a uma autodesfocalização do feixe.

2.3 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DA NÃO LINEARIDADE DE TERCEIRA ORDEM

2.3.1 Introdução às técnicas convencionais

Vimos na seção anterior a importância de se estudar a susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, e algumas de suas implicações físicas. As propriedades ópticas NL originadas por $\chi^{(3)}$, especialmente a mudança no índice de refração e no coeficiente de absorção, estimulou o desenvolvimento de diversas técnicas experimentais que buscam determinar o valor de $\chi^{(3)}$ nos mais distintos materiais ópticos e fotônicos, com o objetivo de aplicá-los em dispositivos como chaves ópticas (EEVON; et al, 2016), moduladores ópticos (SUN Z. A.; MARTINEZ; WANG, 2016), limitadores ópticos (SHRIK; et al, 1993), (PEI; et al, 2007), etc.

A escolha da aplicação de cada uma das técnicas experimentais envolve alguns fatores, como as características da fonte de luz disponível (taxa de repetição, duração do pulso, etc.), o tipo de material a se analisar, bem como os efeitos ópticos NL de interesse e suas respectivas origens. Dentre as diversas técnicas desenvolvidas, algumas das mais utilizadas são: Z-scan (SHEIK-BAHAE; et al, 1989), $D4\sigma$ (BOUDEBS; et al, 2013), IC-scan (Intensity Correlation - scan) (CRISPIM, 2022), TM Z-scan (Thermally Managed Z-scan) (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005), two-color Z-scan (MA H.; GOMES; DE ARAÚJO, 1991), SLIM (scattered light imaging method) (JORGE K. C.; AMARAL; DE ARAÚJO; et al, 2015), spectral re-shaping (SAMINEMI; et al, 2010), MD4O (mistura degenerada de quatro ondas) (SUTHERLAND, 1996), interferometria não linear (MORAN; et al, 1975), rotação de elipse (OWYOUNG, 1973), geração de terceiro harmônico (MAKER; TERHUNE, 1965), medições de distorção de feixe (WILLIAMS; et al, 1984), experimentos de fotoacústica (BAE; et al, 1982), dentre outros.

A seguir, iremos discutir com mais detalhes as técnicas experimentais convencionais mais utilizadas para medir não linearidade de terceira ordem devido a origem térmica, Z-scan com fenda aberta e fenda fechada (ver Capítulo 2, Seção 3.2), bem como a técnica utilizada neste trabalho, TM Z-scan (ver Capítulo 2, Seção 3.3). O interesse nestas técnicas está no fato de que o mecanismo predominante na origem das não linearidades abordadas neste trabalho é o efeito térmico, uma vez que a fonte de luz utilizada possui alta taxa de repetição. Neste caso, a amostra não atinge a temperatura de equilíbrio no intervalo de tempo entre dois pulsos, de modo que o aquecimento induzido por um pulso se acumula até que a taxa de geração de calor na região iluminada do material se iguale à taxa de difusão de calor nos arredores. Este estado é chamado estado estacionário (GORDON; et al, 1965).

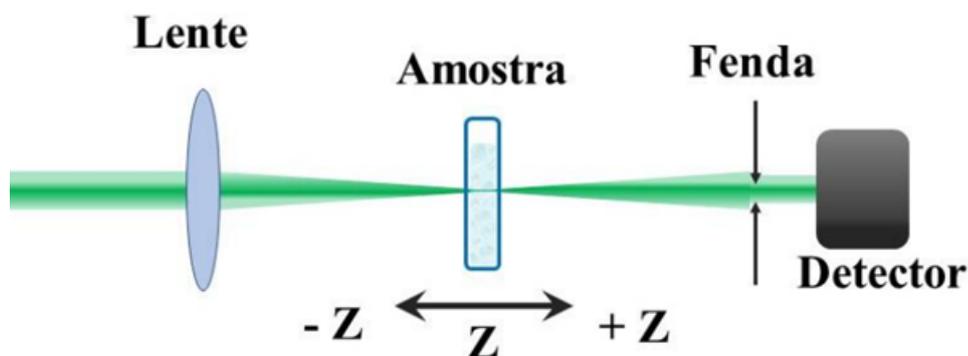
2.3.2 Técnica de Varredura Z (Z-scan)

A técnica de Varredura Z (Z-scan) foi desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores (SHEIK-BAHAE; et al, 1989), e baseia-se nos princípios de distorção do feixe espacial. A medida experimental consiste em medir o sinal transmitido por uma amostra através de uma abertura fina colocada na região do campo distante, à medida que a amostra é movida ao longo do eixo de propagação de um feixe Gaussiano focalizado. Com isso, a técnica fornece um método de determinar o sinal e magnitude do índice de refração não linear, n_2 e do coeficiente de absorção não linear α_2 , através da magnitude das partes real e imaginária de $\chi^{(3)}$ (conforme as equações 2.26 e 2.31).

Desde sua introdução, a técnica Z-scan é amplamente utilizada devido à sua alta sensibilidade, simplicidade experimental e interpretação dos dados. Entretanto, ela apresenta algumas limitações: A amostra deve ser considerada fina, ou seja, com espessura menor que o comprimento de Rayleigh (difração) do feixe focalizado, de modo a evitar efeitos de propagação. Não é possível realizar medidas de único disparo do laser devido ao processo de varredura, dificultando sua aplicação em materiais orgânicos e biológicos, pois podem ser danificados pelos múltiplos disparos do laser (GANEEV; et al, 2012); Perda de precisão para amostras com alto grau de espalhamento, pois o técnica não consegue distinguir se a variação de luz transmitida é devido ao espalhamento linear ou a não linearidade efetiva da amostra (JORGE K. C.; AMARAL; DE ARAÚJO; et al, 2015). Tais limitações impulsionaram o desenvolvimento de variações do Z-scan ou de novas técnicas, seja para estudar meios espessos (SHEIK-BAHAE; et al, 1991) ou meios espalhadores (CRISPIM, 2022), ou até mesmo usar feixes não Gaussianos esféricos (MIAN S. M.; TAHERI; WICKSTED, 1996).

Existem duas versões principais da técnica de Z-scan, Z-scan de fenda aberta (FA) e fenda fechada (FF). Na prática, a diferença entre elas está na presença de uma fenda pequena no FF Z-scan responsável pela sensibilidade da técnica à refração não linear, de modo que sua remoção (FA Z-scan) elimina este efeito, mas continua sensível a absorção não linear. A figura 7 apresenta o aparato experimental típico da técnica de Z-scan de fenda fechada, usada para medir o índice de refração NL, n_2 . O feixe laser é focalizado com uso de uma lente, enquanto a amostra é posicionada em diferentes posições em torno do foco da lente ($z = 0$) no eixo de propagação do feixe (eixo z). A luz transmitida ao longo da varredura é detectada logo após uma pequena abertura no campo distante.

Figura 7 – Aparato experimental do Z-scan para medir n_2 .



Fonte: Adaptado de (CRISPIM, 2022)

A figura 8 detalha como a curva de transmitância é formada ao longo da varredura. À

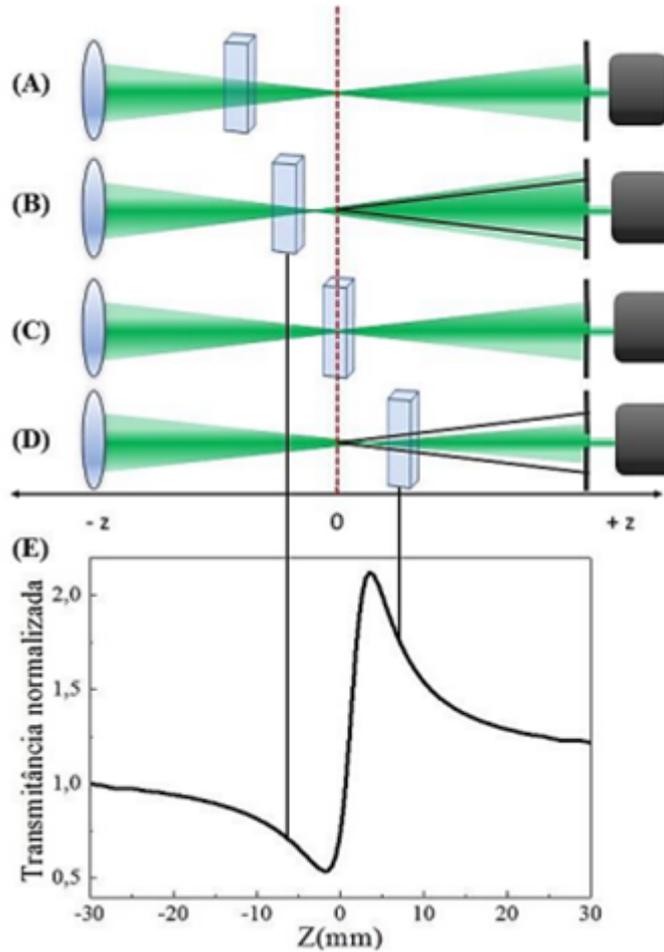
medida que a amostra se move em torno do foco do feixe, a autofocalização ou autodesfocalização gerada por um efeito de lente induzida, que depende do sinal do n_2 do material, distorce a fase da frente de onda, modificando a intensidade do feixe detectado. Como exemplo, considere um material NL com n_2 positivo e espessura fina. Quando a amostra está distante do foco no eixo Z negativo (Figura 8(A)) a intensidade na região iluminada da amostra não é alta o suficiente para induzir efeito NL, logo, a refração NL é baixa e a transmitância é normalizada a 1. Porém, à medida que a amostra se aproxima do foco (Figura 8(B)), a região iluminada da amostra começa a sentir um efeito de lente induzida convergente devido ao aumento de intensidade experimentada. Com isso, o foco é deslocado para mais próximo da amostra. Portanto, o diâmetro do feixe que chega na fenda colocada no campo distante cresce, diminuindo a luz transmitida e gerando um vale na curva de transmitância. No foco (Figura 8(C)), a mudança no diâmetro do feixe que chega na fenda é mínima, de modo que a transmitância volta a 1. Ao passar pelo foco (Figura 8(D)), o efeito de lente induzida tende a colimar o feixe, diminuindo o diâmetro na fenda, isto gera um aumento de intensidade transmitida que manifesta-se na curva de transmitância como um pico. Por fim, longe do foco no eixo z positivo, a intensidade na região iluminada da amostra volta a ser pequena, de modo que nenhum efeito NL é gerado. A figura 8(E) mostra a curva de transmitância normalizada resultante.

No caso de um material NL com n_2 negativo, a região iluminada da amostra experimenta um efeito de lente induzida divergente próximo ao foco, de modo que a curva de transmitância normalizada exhibe uma configuração pico-vale oposta ao caso mostrado na figura 8(E). Portanto, é possível inferir o sinal de n_2 de um material NL apenas pela configuração do pico-vale na curva de transmitância, como mostra a figura 9.

A diferença no aparato experimental para o FA Z-scan está na remoção da fenda após a amostra na figura 7, de modo que toda a luz transmitida pela amostra NL é coletada pelo detector. À medida que a amostra se aproxima do foco, a intensidade na sua região iluminada cresce atingindo seu valor máximo exatamente no foco. Se o α_2 do material NL é positivo, a absorção cresce com o aumento de intensidade, então menos luz chega ao detector formando um vale na curva de transmitância, como mostra a figura 10. Entretanto, se o α_2 é negativo, a absorção diminui com o aumento de intensidade, mais luz chega ao detector e um pico é formado na posição do foco na curva de transmitância. Estes efeitos estão relacionados a absorção saturável e absorção multifotônica.

A fim de determinar separadamente a absorção e refração não linear, através dos dados dos métodos de Z-scan com fenda aberta e fechada, respectivamente, considere que o campo

Figura 8 – Varredura de uma amostra com n_2 positivo em torno do foco. (A) Longe do foco. (B) Logo antes do foco. (C) No foco. (D) Logo depois do foco. (E) Curva de transmitância normalizada.



Fonte: (CRISPIM, 2022)

elétrico incidente é descrito por um campo Gaussiano linearmente polarizado do tipo:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{w_0}{w(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) \exp(-i\phi(z, t)), \quad (2.51)$$

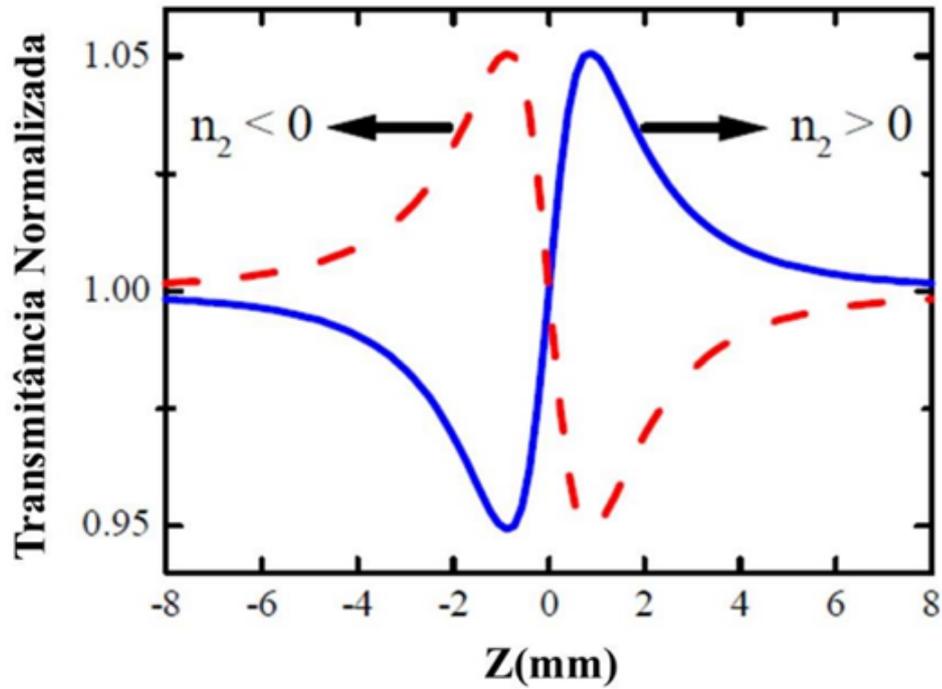
onde $w(z)$ é o raio do feixe,

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (2.52)$$

$R(z)$ é o raio de curvatura da frente de onda,

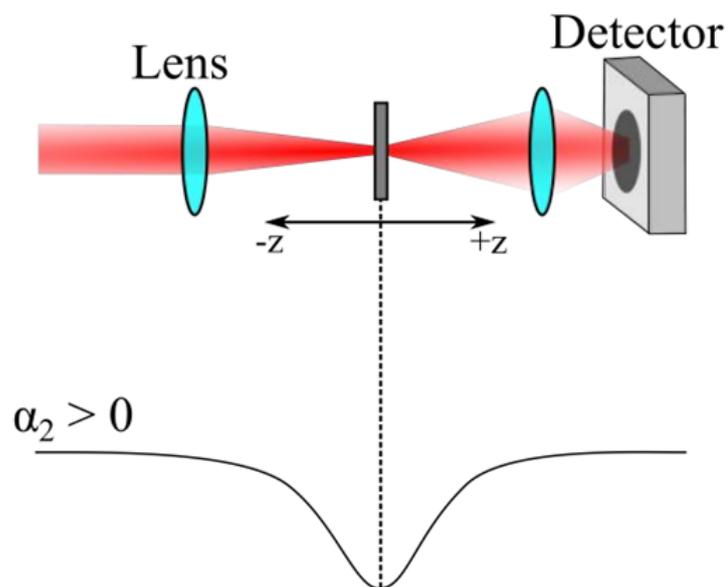
$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right), \quad (2.53)$$

Figura 9 – Curvas de transmitância normalizada para o Z-scan de fenda fechada com n_2 positivo (linha azul contínua) e n_2 negativo (linha vermelha tracejada).



Fonte: (DOMÍNGUEZ-CRUZ; et al, 2005)

Figura 10 – Varredura de uma amostra com α_2 positivo em torno do foco.



Fonte: (HALES; et al, 2011)

z_0 é o comprimento de Rayleigh,

$$z_0 = \frac{kw_0^2}{2}, \quad (2.54)$$

$k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda, λ é o comprimento de onda do feixe, w_0 é a cintura do feixe, $E_0(t)$ é a amplitude do campo elétrico no foco, $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ é a coordenada radial e o termo $\exp(-i\phi(z, t))$ contém todas as variações de fase radialmente uniformes.

A descrição da propagação da luz em um meio NL é realizada sob duas aproximações: A aproximação de variação lenta da envoltória diz que a magnitude e fase da amplitude da onda variam lentamente no espaço e no tempo ao longo do comprimento de onda óptico; A aproximação de amostra fina diz que a espessura da amostra deve ser menor que o comprimento de Rayleigh ($L < z_0$), de modo que os efeitos de difração linear e refração NL no perfil do feixe dentro da amostra são negligenciadas. Diante disso, a propagação da fase, $\Delta\Phi$, e a intensidade do feixe, $I \propto |E|^2$, dentro do meio NL podem ser separados nas duas seguintes equações:

$$\frac{d\Delta\Phi}{dz'} = -k[\Delta n(I)], \quad (2.55)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -[\alpha(I)]I, \quad (2.56)$$

onde z' é o comprimento de propagação dentro do meio.

A análise teórica que leva às equações 2.55 e 2.56 pode ser aplicada para não linearidades de qualquer ordem. Para não linearidade de terceira ordem, que é o caso de interesse nesta dissertação, temos: $\Delta n(I) = n_2 I$ e $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$ (SHEIK-BAHAIE; et al, 1990).

No regime de refração NL pura, ou seja, quando não há absorção NL ($\alpha_2 = 0$), o campo elétrico na face de saída da amostra é dado por:

$$E_e(r, z, t) = E(r, z, t) \exp\left(-\frac{\alpha L}{2}\right) \exp[i\Delta\Phi(r, z, t)], \quad (2.57)$$

onde

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right], \quad (2.58)$$

$\Delta\Phi_0(t)$ é a variação de fase NL no foco,

$$\Delta\Phi_0(t) = kn_2 I_0(t) L_{eff}, \quad (2.59)$$

L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra devido à absorção linear,

$$L_{eff} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0}, \quad (2.60)$$

e I_0 é a intensidade no foco ($z = 0$).

Como a amplitude e fase do feixe na saída da amostra são conhecidas, a distribuição de campo na fenda no campo distante pode ser calculada utilizando o método de decomposição Gaussiano (WEAIRE; et al, 1974). Este método matemático consiste na decomposição do campo elétrico na saída da amostra em uma soma de feixes Gaussianos, através de uma soma em série de Taylor de $\exp[i\Delta\Phi(r, z, t)]$, que propagam no espaço livre até o plano da fenda onde são somados para reconstruir o campo elétrico da saída, $E_a(r, t)$, dado por (SHEIK-BAHAE; et al, 1990):

$$E_a(r, t) = E(z, r = 0, t) \exp\left(\frac{-\alpha L}{2}\right) \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\Phi_0(z, t)]^m}{m!} \frac{w_{m0}}{w_0} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\Theta_m\right), \quad (2.61)$$

onde

$$w_{m0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m + 1}, \quad (2.62)$$

$$w_m^2 = w_{m0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2}\right), \quad (2.63)$$

$$R_m = d \left(1 - \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2}\right)^{-1}, \quad (2.64)$$

$$\Theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g}\right), \quad (2.65)$$

$$d_m = \frac{kw_{m0}^2}{2}, \quad (2.66)$$

$$g = 1 + \frac{d}{R(z)}, \quad (2.67)$$

e d é definido como a distância de propagação no espaço livre entre a amostra e o plano da fenda.

A potência transmitida através da fenda é dada pela integral espacial de $E_a(r, t)$:

$$P_T(\Delta\Phi_0(t)) = c\varepsilon_0 n_0 \pi \int_0^{r_a} |E_a(r, t)|^2 r dr, \quad (2.68)$$

onde ε_0 é a permissividade do espaço livre, c é a velocidade da luz no vácuo e r_a é o raio da fenda circular.

A transmitância de energia normalizada é dada pelas integrais temporais da potência transmitida e potência incidente da forma:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta\Phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt}, \quad (2.69)$$

onde $P_i(t)$ é a potência total incidente na amostra,

$$P_i(t) = \frac{\pi w_0^2 I_0(t)}{2}, \quad (2.70)$$

S é a transmitância linear da fenda,

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{w_a^2}\right), \quad (2.71)$$

e w_a é a cintura do feixe no plano da fenda no regime linear ($\Delta\Phi_0 = 0$).

Através de um ajuste numérico da equação [2.69](#), é possível determinar o índice de refração NL, n_2 . Entretanto, há uma maneira mais simples de determinar n_2 via solução analítica da transmitância normalizada para a intensidade no eixo na condição de campo distante ($S \approx 0$, para evitar perda de sensibilidade à refração NL devido à uma fenda grande) e para não

linearidades locais que satisfaçam $|\Delta\Phi_0| \ll 1$ (variação de fase pequena) (KOGELNIK; LI, 1966). Sob estas condições, a solução analítica é dada por:

$$T(x, S \approx 0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)}, \quad (2.72)$$

onde $x = z/z_0$.

Usando a equação 2.72 e as condições impostas anteriormente (fenda e variação de fase pequenas), é possível obter numericamente a diferença de transmitância pico-vale, ΔT_{PV} ,

$$\Delta T_{PV} = 0,406(1 - S)^{0,25}|\Delta\Phi_0|. \quad (2.73)$$

Combinando as equações 2.73 e 2.59, n_2 pode ser determinado em termos dos parâmetros experimentais:

$$n_2 = \frac{\Delta T_{PV}}{0,406(1 - S)^{0,25}2\pi I_0 L_{eff}}. \quad (2.74)$$

Considerando o caso de refração NL com absorção, ou seja, $\alpha_2 \neq 0$, a solução das equações 2.55 e 2.56 para não linearidade de terceira ordem é dado por:

$$\Delta\Phi(r, z, t) = \frac{kn_2}{\alpha_2} \ln[1 + q(r, z, t)], \quad (2.75)$$

$$I_e(r, z, t) = \frac{I(r, z, t) \exp(-\alpha_0 L)}{1 + q(r, z, t)}, \quad (2.76)$$

onde

$$q(r, z, t) = \alpha_2 L_{eff} I(r, z, t). \quad (2.77)$$

Portanto, a variação de fase NL (equação 2.75) possui contribuições refrativas e absorptivas, sendo a contribuição da absorção NL responsável por distorcer a forma da curva de transmitância no campo distante. No caso de absorção de dois fótons ($\alpha_2 > 0$), há um aprofundamento do vale e uma redução do pico. Em contrapartida, no caso de absorção saturada ($\alpha_2 < 0$), há um aumento de transmitância no pico e uma redução do sinal na posição do vale.

Para analisar as contribuições de refração e absorção NL separadamente, é preciso utilizar também o FA Z-scan ($S = 1$). A remoção da fenda permite que a técnica seja sensível apenas a absorção NL, de modo que a transmitância de energia pode ser obtida através da integração espacial e temporal da equação 2.76. Após a integração espacial (REYNA, 2017):

$$T(z, t, S = 1) = \frac{1 + z^2/z_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} [\ln(1 + q_0 f(t)/(1 + z^2/z_0^2))] dt}{q_0 \int_{-\infty}^{\infty} f(t) dt}, \quad (2.78)$$

onde $f(t)$ é o perfil temporal do pulso do laser e $q_0 = \alpha_2 L_{eff} I_0$.

Para uma forma temporal Gaussiana, a transmitância normalizada para FA Z-scan é aproximada por (REYNA, 2017):

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q_0^m}{(1 + z^2/z_0^2)^m (m + 1)^{3/2}}, \quad (2.79)$$

para $|q_0| < 1$.

Se $|q_0| < 1$ e $|\alpha_2| < 2k|n_2|$, então uma divisão entre os dados fornecidos pelo FF Z-scan e FA Z-scan reproduzem uma curva pico-vale onde ΔT_{PV} é aproximadamente igual ao resultado puramente refrativo.

2.3.3 Técnica "Thermally Managed Z-scan" (TM Z-scan)

Apesar da técnica de Z-scan ser bastante confiável, diversos autores notaram que lasers com alta taxa de repetição podem gerar efeitos cumulativos, como efeitos de lente térmica (FALCONIERI; SALVETTI, 1999), (MIAN; et al, 2002), podendo levar a má interpretação da origem e magnitude da não linearidade de um material. Em particular, efeitos de lente térmica induzida são comuns devido a absorção da luz pelo material, que é dissipada em forma de calor, causando variação na densidade do material e, conseqüentemente, no índice de refração. Efeitos de lente térmica podem ser induzidos em sistemas com taxa de repetição com cerca de 1kHz ou superior (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005).

De modo geral, o aquecimento provocado por um único pulso do laser persiste por um certo tempo característico, t_c . Quando o intervalo de tempo entre os pulsos do laser é menor que t_c , os efeitos de aquecimento se acumulam até atingir um estado estacionário entre a taxa de geração de calor e a difusão térmica, neste estado é formado uma lente estacionária. Se a

taxa de repetição do laser é muito maior que $1/t_c$, então o tempo do processo cumulativo é dado por:

$$t_c = \frac{w^2}{4D_T}, \quad (2.80)$$

onde w é a cintura do feixe e D_T é o coeficiente de difusão térmica ou difusividade, que está relacionado aos parâmetros do material via:

$$D_T = \frac{\kappa}{\rho c_p}, \quad (2.81)$$

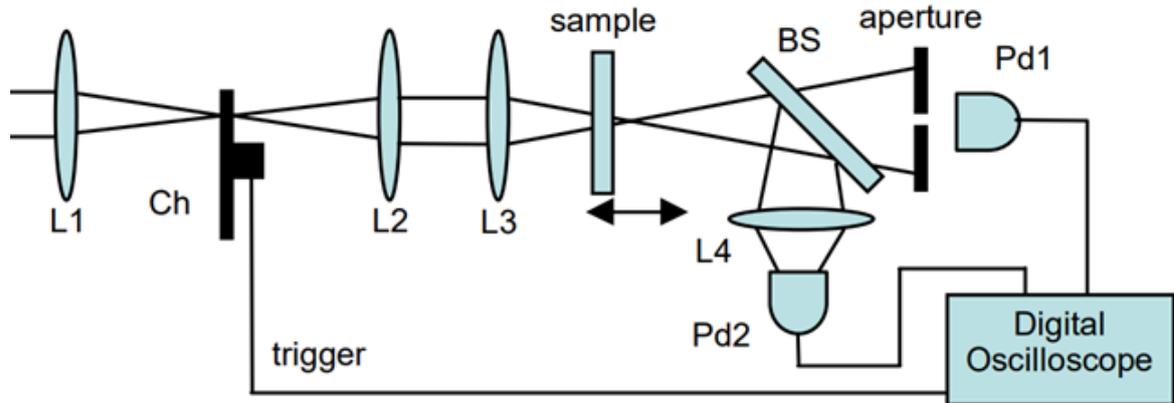
sendo κ a condutividade térmica do material, c_p o calor específico e ρ a densidade.

Além disso, a duração do pulso também pode interferir na origem de não linearidades devido a influência de outros mecanismos com diferentes constantes de tempo (GANEEV; et al, 2004). Diante disso, Andrea Gnoli e colaboradores (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005) desenvolveram um método para medir a não linearidade de terceira ordem gerenciando efeitos térmicos cumulativos através da técnica de Z-scan com lasers de alta taxa de repetição. O método de "Z-scan thermally managed" (TM Z-scan) se mostrou eficaz em distinguir o efeito de lente térmica de outras contribuições para a variação do índice de refração NL.

Do ponto de vista experimental, a diferença com relação ao Z-scan (Figura 7) está na adição de um chopper mecânico colocado no foco de um telescópio kepleriano, formado por duas lentes idênticas. Um chopper é formado de um disco com aberturas uniformes que rotaciona em uma frequência ajustável, cujo objetivo é modular a luz laser incidente. Como o chopper deve ser colocado no centro do telescópio e, conseqüentemente, antes da lente focalizadora, como mostra a figura 11, o método permite estudar as contribuições do efeito de lente térmica no índice de refração NL e coeficiente de absorção NL através de medidas de Z-scan com fenda aberta e fenda fechada.

Em ambos os esquemas, fenda aberta e fenda fechada, a evolução temporal dos traços é coletada no campo distante, ou seja, a luz transmitida pela amostra em função do tempo. A análise dos dados experimentais é feita através de traços normalizados da curva de transmitância nas regiões préfocal e pósfocal, e das curvas de Z-scan construídas a partir dos dados coletados durante a varredura em diferentes tempos. As curvas experimentais são ajustadas por um modelo que inclua as contribuições dos processos físicos presentes, em particular, se-

Figura 11 – Aparato experimental para o TM Z-scan. L1 a L4 são lentes, Ch é um chopper, Pd1 e Pd2 são fotodetectores e BS é um divisor de feixe.



Fonte: Adaptado de (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005)

guiremos o modelo de lente térmica descrito por Falconieri (FALCONIERI, 1999) que descreve o Z-scan devido ao efeito térmico. Considerando o aquecimento médio da amostra, a densidade de energia absorvida por segundo em um processo de absorção envolvendo q fótons é dada por:

$$E(z, r) = qh\nu N\sigma f \int I^q(r, z, t) dt, \quad (2.82)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, N é a densidade de centros absorvedores, σ é a seção transversal de absorção multifotônica, $I(r, z, t)$ é a distribuição do fluxo de fótons do pulso do laser, r é a coordenada radial, z é a direção de propagação, f é a taxa de repetição do laser e a integral é feita sobre toda a duração do pulso.

Na aproximação de amostra fina ($L \ll z_0$) e considerando um feixe gaussiano, a distribuição de fótons dentro da amostra é dada por:

$$I(r, z, t) = \left[\frac{2P(t)}{\pi w^2(z)} \right] \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right), \quad (2.83)$$

onde $P(t)$ é a potência do laser e $w(z)$ é o raio do feixe na posição z .

Usando as equações 2.82 e 2.83 a geração de calor por unidade de comprimento entre r e $r + dr$ pode ser escrita como:

$$Q(r, z)2\pi r dr = E(r, z)2\pi r dr = qh\nu N\sigma f \left(\frac{2}{\pi w^2(z)} \right)^q \exp\left[\frac{-2qr^2}{w^2(z)}\right] H(q)2\pi r dr, \quad (2.84)$$

onde $H(q)$ é definido como:

$$H(q) = \int P^q(t) dt, \quad (2.85)$$

e a integração temporal é feita sobre a duração do pulso.

O perfil de temperatura devido ao calor absorvido é calculado utilizando a função de Green para a equação de condução térmica em um meio semi-infinito (CARSLAW; JAEGER, 1959). Essa aproximação considera apenas o fluxo de calor na direção radial, resultando em:

$$\Delta T(r, z, t) = qh\nu N\sigma f \left[\frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^{q-1} \frac{H(q)}{4\pi\kappa q} E_i \left\{ \left[\frac{-2qr^2}{w^2(z)} \right] - \left[\frac{-2qr^2}{w^2(z)} \frac{1}{1 + 2qt/t_c} \right] \right\}, \quad (2.86)$$

onde E_i é uma função integral-exponencial, como definida por Gradshteyn and Ryzhik (GRADSHTEYN; RYZHIK,).

O perfil de temperatura (Equação 2.86) produz um perfil de índice de refração através do coeficiente termo-óptico da amostra, dn/dT . O coeficiente termo-óptico é dado pela variação no índice de refração com relação a temperatura. Quando dn/dT é negativo a amostra se comporta como uma lente divergente, e quando é positivo a amostra atua como uma lente convergente (LEAL N.; BRANDÃO-SILVA; ALENCAR; et al, 2019). Enquanto que em sólidos o sinal de dn/dT depende da composição da amostra, na maioria dos líquidos, dn/dT é negativo e em amostras que apresentam alta mudança na polarizabilidade eletrônica devido a variação de temperatura, ele é positivo (BAESSO; et al, 1994). No regime de amostra fina, a propagação de um laser Gaussiano na amostra é calculado multiplicando o feixe Gaussiano de entrada pelo fator de fase induzido pela variação no índice de refração, e a amplitude do feixe no plano de saída na amostra é calculado por:

$$G_0(r, z, t) = G_i(r, z) \exp \left[-ik \frac{dn}{dT} \Delta T(r, z, t) L \right], \quad (2.87)$$

onde k é o vetor de onda da luz, L é a espessura da amostra e G_i é a amplitude do feixe no plano de entrada da amostra.

O sinal da lente térmica é definido como a intensidade do campo no eixo ($r = 0$) resultante da propagação do campo (Equação 2.87) através da amostra, normalizada pela intensidade

em $t = 0$. Utilizando o perfil de temperatura, $\Delta T(r, z, t)$, incluindo absorção multifotônica e a natureza aberrada da lente térmica, após algumas aproximações e manipulações, a intensidade da luz normalizada após a fenda é dada por (FALCONIERI, 1999):

$$\frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{(1 + x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2qx}{[(2q + 1)^2 + x^2]^{\frac{t_c(x)}{2qt}} + 2q + 1 + x^2} \right), \quad (2.88)$$

onde $x = z/z_0$, z_0 é o comprimento de Rayleigh, q é a ordem do processo multifotônico que leva ao efeito de aquecimento, ϑ é a força da lente térmica e $t = 0$ indica o instante de tempo em que o laser começa sua interação com a amostra.

A equação 2.88 é ajustada à evolução temporal dos traços normalizados, permitindo a redução de ruído, melhoria da sensibilidade aos efeitos de lente térmica e extrapolação para $t = 0$, que representa resposta apenas a efeitos eletrônicos desde que nenhum outro processo com tempo de resposta característico mais curto que o tempo de abertura do chopper esteja presente.

A escolha do tempo em que a amostra é iluminada é de extrema importância, uma vez que se o tempo de abertura é muito maior que o tempo térmico característico, o tamanho finito da amostra deve ser considerado, então a difusão térmica se torna dependente das dimensões da amostra e a evolução térmica da medida não é mais governada pela equação 2.88. Por outro lado, controlar o intervalo de tempo escuro, ou seja, tempo em que a amostra não é iluminada, também tem sua importância, pois ele deve ser suficiente para a amostra dissipar o calor absorvido e recuperar sua temperatura inicial antes de ser iluminada novamente (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005).

A força da lente térmica, $\vartheta(q)$, pode ser entendida como a amplitude da variação de fase induzida por lente térmica. Para $q = 1$, $\vartheta(q)$ é dada por

$$\vartheta = -\frac{P\alpha_0 L \varphi}{\lambda \kappa} \frac{dn}{dT}, \quad (2.89)$$

onde P é a potência média do laser, λ é o comprimento de onda do laser, α_0 é o coeficiente de absorção linear, L é a espessura da amostra, dn/dT é o coeficiente termo-óptico do índice de refração e φ é a porção de energia absorvida pela amostra que é convertida em calor.

Uma vez que ϑ é obtido ao ajustar a equação 2.88 aos perfis de transmitância normalizada, $\varphi = 1$ para amostras não luminescentes ou $\varphi < 1$ para amostras luminescentes (JACINTO

C.; MESSIAS; et al, 2006), e os parâmetros da amostra são conhecidos, então dn/dT pode ser deduzido.

Uma alternativa mais simples ao uso da equação 2.88 é utilizar uma função exponencial. Gnoli e colaboradores (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005) mostraram que uma função exponencial pode imitar o comportamento temporal da expansão da equação 2.88 até terceira ordem, desde que seja em um intervalo de tempo próximo de t_c .

O método TM Z-scan compartilha das mesmas vantagens práticas do método Z-scan tradicional e pode ser ajustado a uma grande variedade de materiais. Basta que a constante de tempo característico, t_c , seja maior que a resolução temporal da técnica, determinada pelo tempo de abertura do chopper, então a técnica pode ser aplicada com precisão.

2.3.4 Modelos teóricos para descrever não localidade

As não linearidades de origem térmica apresentam caráter não local, uma vez que os fenômenos ópticos não lineares são induzidos em regiões além da região iluminada da amostra por efeito de condução térmica. Diante disso, alguns modelos foram desenvolvidos para descrever os dados obtidos por Z-scan e suas variações em materiais com não linearidades térmicas, como o modelo de lente térmica (CARTER; HARRIS, 1984), lente térmica aberrante (FALCONI-ERI, 1999) e modelo não local (RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO; OTERO; et al, 2011).

O modelo de lente térmica desenvolvido por Carter e Harris em 1984 (CARTER; HARRIS, 1984) se baseia nos estudos de Gordon e colaboradores de 1965 (GORDON; et al, 1965) acerca do aquecimento local causado por absorção de luz à medida que um feixe Gaussiano se propaga pelo material. De acordo com o modelo, o aumento de temperatura induz mudança no comprimento do caminho óptico que gera um elemento semelhante a uma lente, chamada de lente térmica. Este efeito depende das propriedades ópticas e térmicas intrínsecas do material assim como da variação no índice de refração com a temperatura, dn/dT . A transmitância normalizada do Z-scan, dado pela equação 2.72 no modelo local, incluindo efeito de lente térmica aberrante é dado por (CARTER; HARRIS, 1984):

$$T(x) = -1 + \left\{ 1 - \Theta \tan^{-1} \left(\frac{2x}{3 + x^2} \right) + \left[\frac{\Theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2x}{3 + x^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\Theta}{4} \ln \left(\frac{1 + x^2}{9 + x^2} \right) \right]^2 \right\}^{-1}, \quad (2.90)$$

onde Θ_{TL} é o ângulo de deflexão da indução térmica, definido como:

$$\Theta_{TL} = 2,303P \frac{dn}{dT} \frac{F}{\lambda \kappa}, \quad (2.91)$$

κ é a condutividade térmica do material, F é a absorvância, $2,303PF$ é a potência absorvida e $x = z/z_0$.

Como o modelo de lente térmica considera apenas a parte central do gradiente de índice de refração, ele não é um modelo exato. Então, Falconieri aperfeiçoou em 1999 o modelo de lente térmica aberrante (FALCONIERI, 1999) baseado no trabalho de 1982 desenvolvido por S. J. Sheldon e colaboradores (SHELDON; et al, 1982) que considera a aberração esférica consequente da formação da lente térmica. Diferente do modelo de lente térmica, este trata o gradiente de índice de refração devido a temperatura sem aproximações e considera que ele gera uma mudança de fase no feixe propagante. Tal modelo foi descrito na discussão acerca do TM Z-scan (ver Capítulo 2, seção 3.3).

Por fim, o modelo não local desenvolvido por Garcá-Ramírez e colaboradores em 2011 (RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO; OTERO; et al, 2011) considera um feixe Gaussiano, com comprimento de onda λ , iluminando uma amostra NL fina a uma distância z da cintura. O campo na saída do meio NL fino é da forma:

$$E_o = E_i(r, z) \exp[-i\Delta\phi(r, z)], \quad (2.92)$$

onde $E(r, z)$ é a amplitude do campo Gaussiano na entrada do meio, r é a coordenada radial e $\Delta\phi(r, z)$ é a variação de fase NL.

De modo geral, para um meio não local, $\Delta\phi(r, z)$ é dado por (RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO; OTERO; et al, 2011):

$$\Delta\Phi(r, z) \approx \Delta\Phi_0(z, m) \exp\left[\frac{-mr^2}{w^2(z)}\right], \quad (2.93)$$

onde

$$\Delta\Phi_0(z, m) = \frac{\Delta\Phi_0^{NL}}{[1 + (z/z_0)^2]^{m/2}}, \quad (2.94)$$

com $\Delta\phi_0^{NL}$ sendo a variação máxima de fase fotoinduzida no eixo após o meio ser colocado em $z = 0$, e m sendo o parâmetro que define a localidade ou não localidade.

O parâmetro m nas equações 2.93 e 2.94 pode assumir qualquer número real. Quando $m = 2$, a resposta do meio é local, enquanto que para qualquer outro valor ($m \neq 2$), a resposta do meio é considerada não local (RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO; OTERO; et al, 2010), (SAMAD; VIEIRA, 1998). Como não é possível obter uma expressão analítica para a transmissão normalizada via modelo não local, os ajustes das curvas de Z-scan devem ser realizados através de soluções numéricas da equação 2.92.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo abordaremos detalhadamente os resultados experimentais obtidos durante o projeto de mestrado, passando pela descrição das amostras utilizadas, montagem do aparato experimental de TM Z-scan, caracterização do feixe incidente e finalizando com os resultados obtidos para caracterização da não linearidade de terceira ordem, com destaque para o índice de refração não linear n_2 , difusividade térmica D_T e coeficiente termo-óptico dn/dT para diferentes solventes e suspensões coloidais de nanobastões de ouro.

3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOBASTÕES DE OURO EM ÁGUA

Nos estudos descritos nesta dissertação, foram utilizadas amostras de coloides com nanobastões de ouro (Au-NBs) suspensos em água, conhecidos também por nanocompósitos plasmônicos (NCPs), uma categoria de compósitos que apresentam alta resposta óptica NL se comparado aos solventes. Devido a alta susceptibilidade NL e resposta NL ultrarrápida (KAU-RANEN M.; ZAYATS, 2012), que podem ser manipuladas variando parâmetros como tamanho e forma das nanopartículas (NPs) metálicas, volume fracional ocupado por elas, ambiente e as características da fonte de luz laser (GOMÉZ L. A.; DE ARAÚJO; et al, 2007), (FALCÃO-FILHO E. L.; DE ARAÚJO; et al, 2005), os NCPs são excelentes candidatos para aplicações em dispositivos fotônicos e plasmônicos. A contribuição dominante para a resposta óptica NL dos NCPs é devido a resposta NL das nanopartículas metálicas que surge da ressonância de plasmon localizada na superfície (PLS) (HSU S. W.; RODARTE; et al, 2018). A ressonância PLS é originada pelas oscilações coletivas dos elétrons de condução induzidas pela luz laser e pode ser ajustada através das características dos NCPs ou das NPs metálicas (KELLY K. L.; CORONADO; et al, 2003), (GOMÉZ L. A.; DE ARAÚJO; et al, 2008). No caso de lasers pulsados ultracurtos, a resposta NL dos NCPs tem origem em dois principais mecanismos: Transições interbandas (transição entre a banda de valência e as bandas de condução) e intrabandas (transição entre estados preenchidos e vazios dentro da banda de condução) com tempo de resposta de dezenas de femtosegundos; Excitação de elétrons quentes próximo da ressonância PLS, com tempo de resposta de picosegundos (OLIVEIRA N. T.; REYNA; FALCÃO; DE ARAÚJO, 2019). Entretanto, no caso de lasers contínuos ou de pulsos longos, os efeitos térmicos são dominantes (ZHANG

Y. X.; WANG, 2017). Além disso, as contribuições de cada mecanismo também dependem do comprimento de onda da fonte de luz laser, que pode ser ressonante ou não ressonante com as transições.

Nanopartículas com forma de bastão apresentam dois modos normais devido as oscilações de dipolo-elétrico, o modo longitudinal (l-PLS) e transversal (t-PLS) associados ao eixo longo e curto, respectivamente. Logo, o ajuste da ressonância PLS em nanobastões é realizado através da sua razão de aspecto (RA), que é definido como a razão entre o comprimento e o diâmetro da seção transversal do bastão (CHEN; et al, 2013). Os comprimentos de onda que correspondem a frequência de ressonância PLS em nanobastões estão relacionados às suas dimensões via teoria de Mie (ver Apêndice A) (JAIN; et al, 2006). Quanto maiores as dimensões do bastão, a amplitude das oscilações crescem resultando na redução da força restauradora, como consequência, os comprimentos de onda de ressonância PLS são desviados para o vermelho. Por ser maior, o eixo longitudinal é mais polarizável, logo, a ressonância l-PLS é mais sensível a mudança na razão de aspecto (OZA; et al, 2012). O ajuste da frequência de ressonância associada com o l-PLS permite controlar e melhorar a resposta óptica NL dos nanobastões, de acordo com a aplicação desejada, em áreas como: medicina e bioquímica (ALKILANY; et al, 2012), (HUANG; et al, 2006), armazenamento de dados (ZHANG; et al, 2018), células solares (CUI; et al, 2015) e lasers aleatórios (WANG; et al, 2016).

A síntese dos nanobastões seguiu o método de crescimento mediado por sementes introduzido por Nikoobakht e El-sayed em 2003 (NIKOOBAKHT; EL-SAYED, 2003), seguindo os passos descritos em (OLIVEIRA, 2021). Os reagentes utilizados na síntese estão presentes na tabela 3. Todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água régia (mistura de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) na proporção 3:1) e, em seguida, com uma solução de ácido fluorídrico (HF) a 10% e água destilada.

Tabela 3 – Reagentes utilizados para síntese dos nanobastões de ouro.

Reagente	Fórmula Química	Nível de Pureza (%)
Ácido Cloroáurico	$HAuCl_4$	99,99
Borohidreto de Sódio	$NaBH_4$	99,99
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	99,98
Brometo de Hexadeciltrimetilamônio	$C_{16}TAB$	
Ácido Ascórbico	$C_6H_8O_6$	

Fonte: O autor (2023)

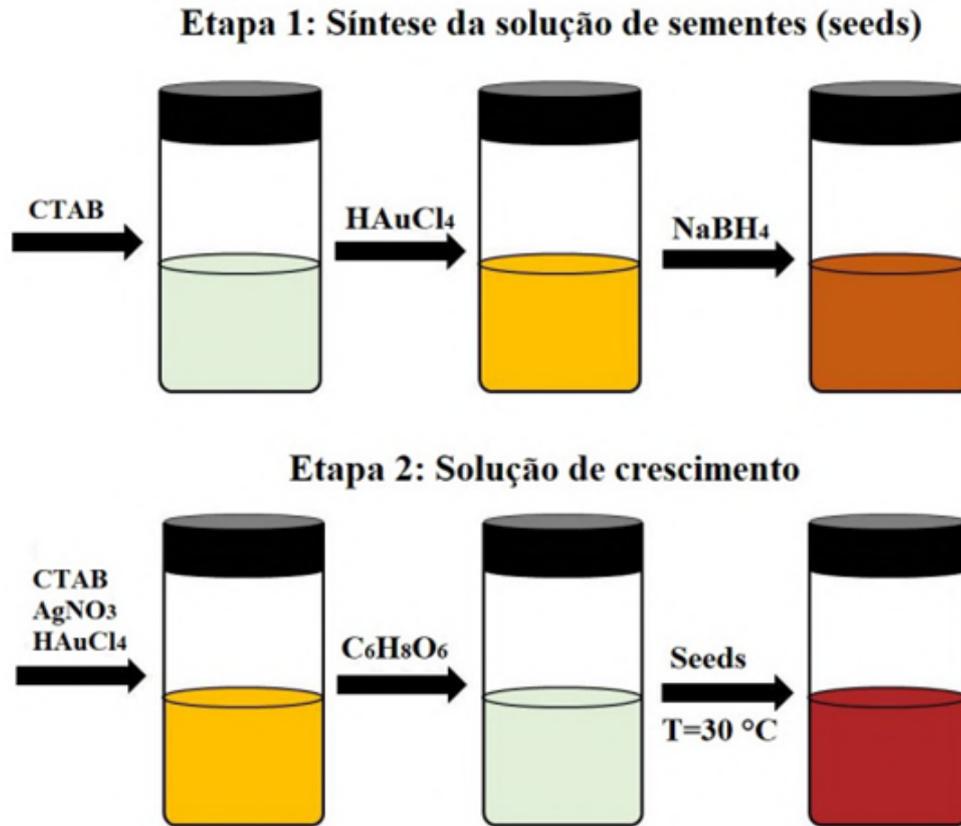
O processo de síntese é feito em três etapas, sendo a última destinada a purificação dos colóides. Na primeira etapa é sintetizada uma solução coloidal contendo as sementes. Inicialmente é preparada uma mistura com 5 mL de $C_{16}TAB$ (200 mM) e 5 mL de $HAuCl_4$ (0,5 mM), que é colocada sob agitação moderada a 300 rpm e temperatura ambiente. Logo após, 0,6 mL de uma solução de $NaBH_4$ (10 mM), preparada a 6 °C, é adicionada à solução anterior sob agitação de 600 rpm por 2 minutos. O resultado é uma solução coloidal com nanopartículas esféricas de ouro com diâmetro entre 2 nm e 4 nm. O agitador magnético utilizado em ambas as etapas de síntese foi um Ika modelo RCT basic.

A segunda etapa é destinada ao crescimento dos nanobastões, onde foram produzidos quatro soluções coloidais contendo nanobastões de ouro, correspondendo a diferentes razões de aspecto. A diferença no processo das quatro soluções está no volume de $AgNO_3$ adicionado, uma vez que ele é o aditivo químico responsável por controlar a razão de aspecto. A primeira solução (amostra A) foi obtida misturando os reagentes na seguinte ordem: 5 mL de $C_{16}TAB$ (200 mM), 0,224 mL de $AgNO_3$ (4 mM), 5 mL de $HAuCl_4$ (1 mM) e 70 μ L de $C_6H_8O_6$ (78,8 mM) sob agitação fraca à cada adição. Por fim, foi adicionado 12 μ L da solução coloidal de sementes. A mistura final foi mantida em 30 °C por 24 horas. Nas demais amostras foi utilizado 0,150 mL de $AgNO_3$ na amostra B, 0,190 mL na amostra C e 0,100 mL na amostra D. A figura 12 apresenta um esquema detalhado das duas etapas descritas anteriormente.

Com o fim da etapa de crescimento dos nanobastões, restam subprodutos das reações químicas nos coloides que são eliminados através do processo de purificação. A purificação é realizada através de três ciclos de centrifugação a 10.000 rpm durante 30 minutos, no qual, em cada ciclo, é retirado o sobrenadante e o precipitado, contendo os nanobastões de ouro, é redisperso em água deionizada (18 M Ω cm). A centrifugadora utilizada em ambos os ciclos é do modelo 5430 da Eppendorf.

Como reportado na literatura (OLIVEIRA, 2021), os coloides resultantes da rota de síntese mediada por sementes apresentam nanopartículas metálicas com formato de bastão, de modo que o espectro de extinção exibe dois picos referentes aos modos longitudinal e transversal, como é observado na figura 13. Como previsto, a variação na quantidade de $AgNO_3$ adicionada durante a síntese desloca o comprimento de onda central da banda de ressonância l-PLS em direção ao infravermelho e tem uma interferência mínima na banda de ressonância t-PLS. Portanto, altera apenas o comprimento do bastão e, como consequência, permite controlar a razão de aspecto da amostra sintetizada. Os parâmetros obtidos a partir do espectro de extinção da figura 13 são exibidos na tabela 4. Uma vez que a RA depende linearmente do

Figura 12 – Esquema representativo da formação dos nanobastões de ouro via método de síntese mediado por sementes.



Fonte: (OLIVEIRA, 2021)

comprimento de onda I-PLS, as RAs das amostras foram estimadas a partir dos resultados reportados na literatura que utilizam a rota de síntese mediada por sementes para sintetizar nanobastões de ouro (OLIVEIRA, 2021).

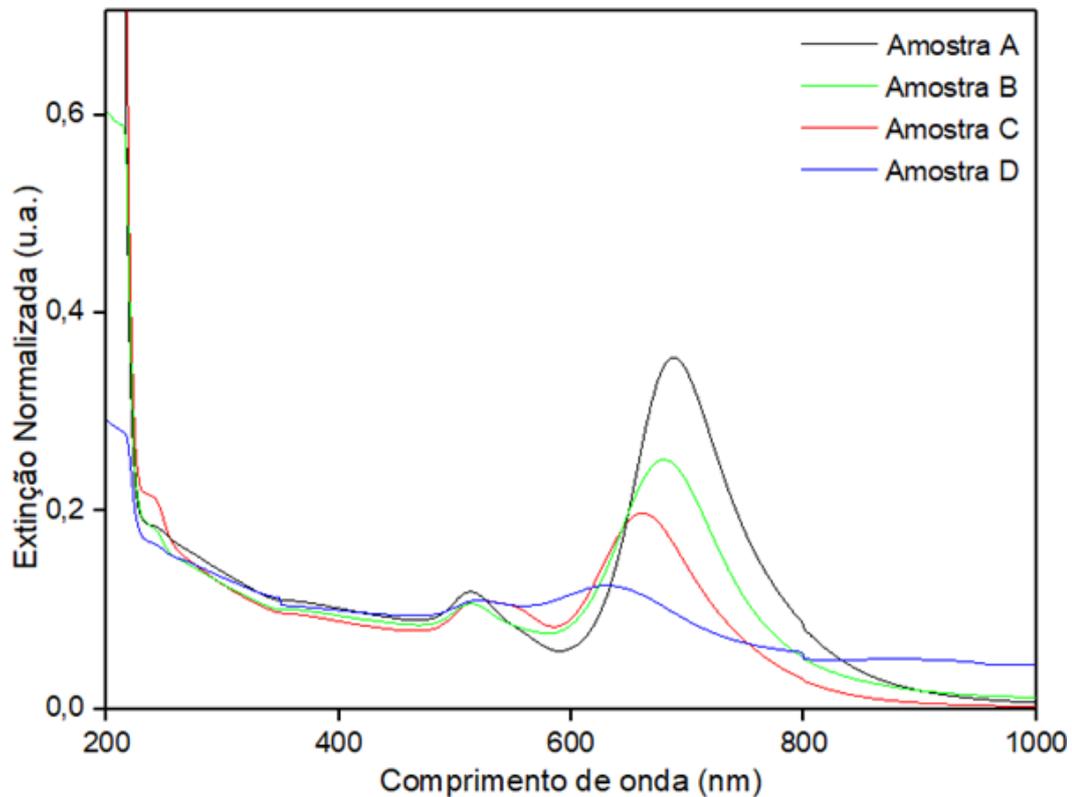
Tabela 4 – Parâmetros experimentais para os nanobastões de ouro presentes na figura 13.

Amostra	t-PLS (nm)	I-PLS (nm)	α_0 (m^{-1})	RA
A	513	688	75,8	2,6
B	513	680	48,6	2,5
C	520	661	25,8	2,3
D	520	630	56,6	2,0

Fonte: O autor (2023)

Por fim, as quatro amostras foram diluídas em três concentrações distintas, de modo que seja possível estudar a influência do fator de preenchimento (f) na caracterização óptica NL. São elas: $f_1 = 0,50 \cdot 10^{-5}$, $f_2 = 0,33 \cdot 10^{-5}$ e $f_3 = 0,25 \cdot 10^{-5}$.

Figura 13 – Espectro de extinção normalizada dos coloides contendo nanobastões de ouro variando a razão de aspecto, medidas em cubetas de quartzo com espessura de 2mm.



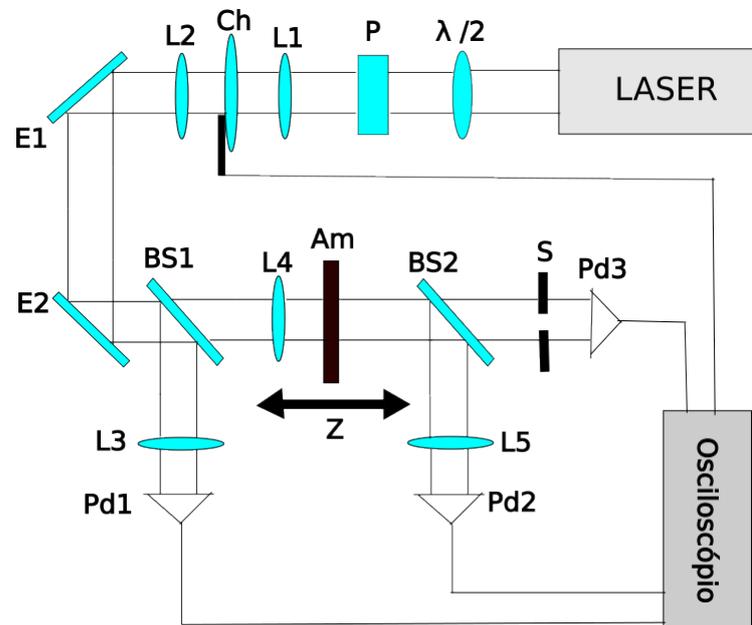
Fonte: O autor (2023)

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Como discutido no Capítulo 2, ao longo dos anos foram desenvolvidas diversas técnicas experimentais com o objetivo de estudar os efeitos ópticos NL devido a $\chi^{(3)}$, especialmente para determinar o n_2 , nos mais distintos materiais. Dentre elas, a técnica TM Z-scan se apresenta como ótima candidata para realizar estudos que envolvem lasers com alta taxa de repetição, pois a contribuição predominante para as não linearidades excitadas por tais lasers é de origem térmica. Devido a isso, empregamos o TM Z-scan nesta dissertação, como apresentado na figura 14.

Na montagem experimental da figura 14, a fonte de laser utilizada é um laser de Titânio: Safira (Coherent Mira-900F) centrado no comprimento de onda de 814 nm, com taxa de repetição de 76 MHz e duração do pulso de 100 fs, cujo feixe de laser emitido é linearmente polarizado. O conjunto lâmina de meia onda ($\lambda/2$) e polarizador (P) têm a função de controlar a intensidade do feixe que irá incidir na amostra. Enquanto que a $\lambda/2$ permite girar a orientação da polarização do feixe, o polarizador só permite que a componente elétrica na direção do eixo

Figura 14 – Aparato experimental do TM Z-scan. $\lambda/2$ é uma lâmina de meia onda, P é um polarizador, L1 a L5 são lentes, Ch é um chopper, E1 e E2 são espelhos, BS1 e BS2 são divisores de feixe, Pd1 a Pd3 são fotodetectores, Am é a amostra e S é uma fenda.



Fonte: O autor (2023)

de polarização seja transmitida, então, ao girar a $\lambda/2$, giramos a polarização da luz de saída e alteramos a amplitude da componente paralela ao eixo do polarizador. Como intensidade é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico, girar a $\lambda/2$ mantendo o polarizador parado implica em aumentar ou diminuir a intensidade do feixe incidente na amostra. Pela lei de Malus, as intensidades antes e após o polarizador se relacionam por (HECHT, 2017):

$$I_t = I_0 \cos^2 \theta, \quad (3.1)$$

onde I_t é a intensidade transmitida pelo polarizador, I_0 é a intensidade que incide no polarizador e θ é o ângulo entre a polarização linear da luz e o eixo de transmissão do polarizador.

Após o controlador de intensidade, o laser é modulado por um chopper mecânico colocado no foco de um telescópio kepleriano, formado por duas lentes (L1 e L2) com distância focal de 5 cm. A frequência do chopper foi colocada em 30 Hz resultando na iluminação da amostra durante 5,5 ms em intervalos de 55 ms sem iluminação. Logo após o chopper, o feixe é mantido no caminho óptico com ajuda de dois espelhos (E1 e E2) passando por um divisor de feixe que o divide em dois caminhos. Parte do feixe é focalizada em um fotodetector (Pd1) através de uma lente convergente (L3), com distância focal de 10 cm, representando o sinal de referência,

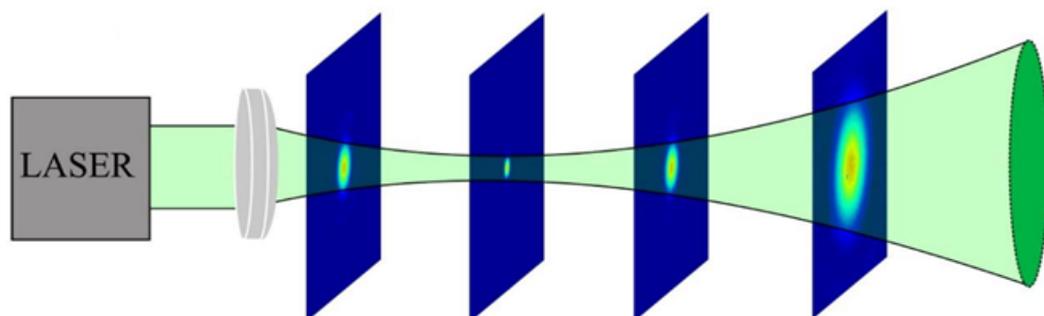
enquanto a outra parte passa por uma lente convergente com distância focal de 10 cm (L4) e incide na amostra. A amostra é varrida em torno do foco da lente L4 sendo mantida em uma cubeta de vidro com 1 mm de espessura. Por fim, um segundo divisor de feixe é posicionado após a amostra de modo a dividir a luz transmitida em dois caminhos, possibilitando realizar simultaneamente os experimentos com fenda aberta (Pd2) e fenda fechada (Pd3). No esquema de fenda aberta, a luz transmitida pela amostra é focalizada no fotodetector através de uma lente convergente com 10 cm de distância focal, enquanto que no esquema de fenda fechada, uma íris foi utilizada antes do fotodetector.

A varredura da amostra foi realizada utilizando um motor de passos acoplado em um estágio de translação, cuja distância percorrida foi de 4,2 cm com passos de 0,07 mm em torno do foco de uma lente de 10 cm na direção de propagação do feixe, $+z$. Ambos os fotodetectores são conectados a um osciloscópio digital, cujo sinal é coletado por um computador através de uma rotina em LabVIEW que permite adquirir os sinais transmitidos para fenda aberta e fenda fechada em função do tempo.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO FEIXE INCIDENTE

A caracterização do feixe de laser que incide na amostra foi realizado utilizando uma câmera CCD (Dispositivo de Carga Acoplada, do inglês Charge Coupled Device) no lugar da amostra no esquema da figura 14. Com o chooper liberando a luz, foi feito a varredura com a câmera em torno do foco da lente focalizadora com 10 cm de distância focal, capturando imagens referentes aos perfis transversais do feixe, como mostra a figura 15.

Figura 15 – Esquema representativo da caracterização dos perfis transversais do feixe incidente na amostra.



Fonte: (REYNA, 2017)

As imagens foram capturadas por uma câmera digital de alta resolução (1280 x 1024 px) que dispõe de um sensor CCD, e analisadas por um programa numérico em Matlab. Os perfis

transversais do feixe são ajustados por uma função Gaussiana, permitindo obter o raio do feixe, $w(z)$, nas diferentes posições do eixo z . A função utilizada é da forma:

$$I(r, z) = I_0 \exp \left[-\frac{2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (3.2)$$

onde I_0 é a intensidade no centro do feixe e r é a coordenada radial.

Os valores para o raio do feixe nas diferentes posições são ajustados por:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (3.3)$$

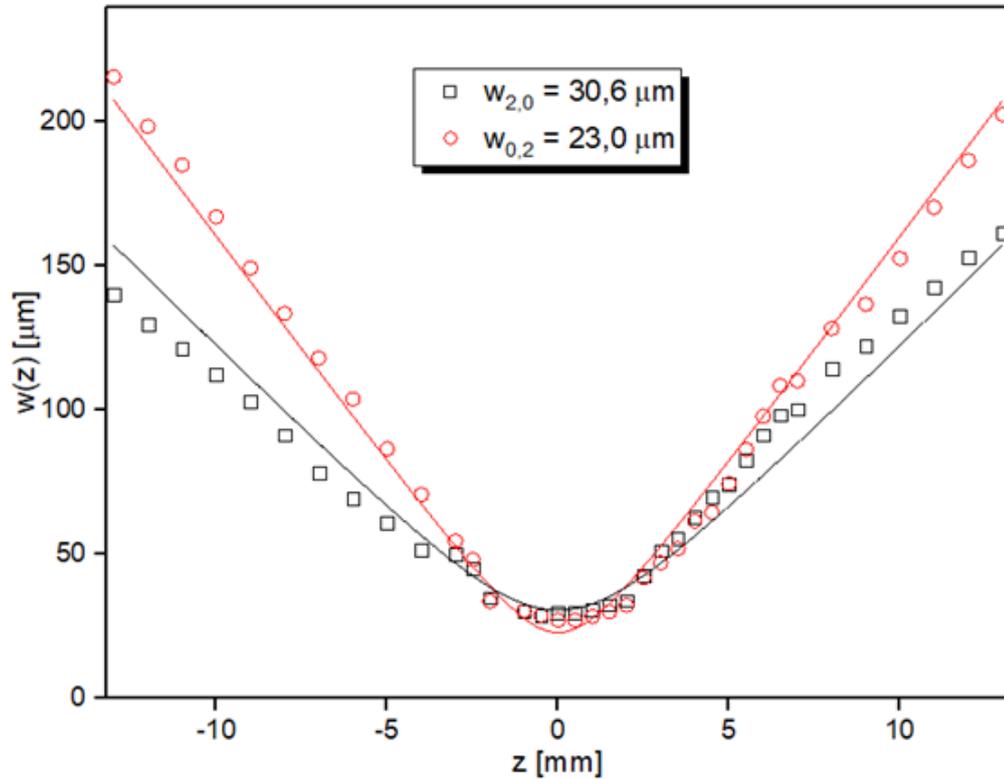
z_0 é o parâmetro de Rayleigh, dado por:

$$z_0 = \frac{n_0 \pi w_0^2}{\lambda M^2}, \quad (3.4)$$

onde w_0 é a cintura do feixe no foco ($z = 0$), n_0 é o índice de refração linear ($n_0 = 1$ para o ar), λ é o comprimento de onda da luz e M^2 é o fator de qualidade do feixe ($M^2 = 1$ para feixes Gaussianos).

O ajuste dos dados experimentais pela equação 3.3 nos fornece a cintura do feixe no foco, com isso e a equação 3.4, obtemos os comprimentos de Rayleigh nos eixos x e y. A partir dos dados experimentais apresentados na figura 16, os valores medidos são: $w_{2,0} = 30,6\mu m$; $w_{0,2} = 23,0\mu m$; $z_{2,0} = 2,6mm$ e $z_{0,2} = 1,5mm$, indicando que o perfil do feixe é elíptico. Além disso, foi utilizado $M^2 = 1,4$ devido a alta distorção no perfil do feixe na saída do laser.

Figura 16 – Propagação da largura do feixe ao longo dos eixos principais.



Fonte: O autor (2023)

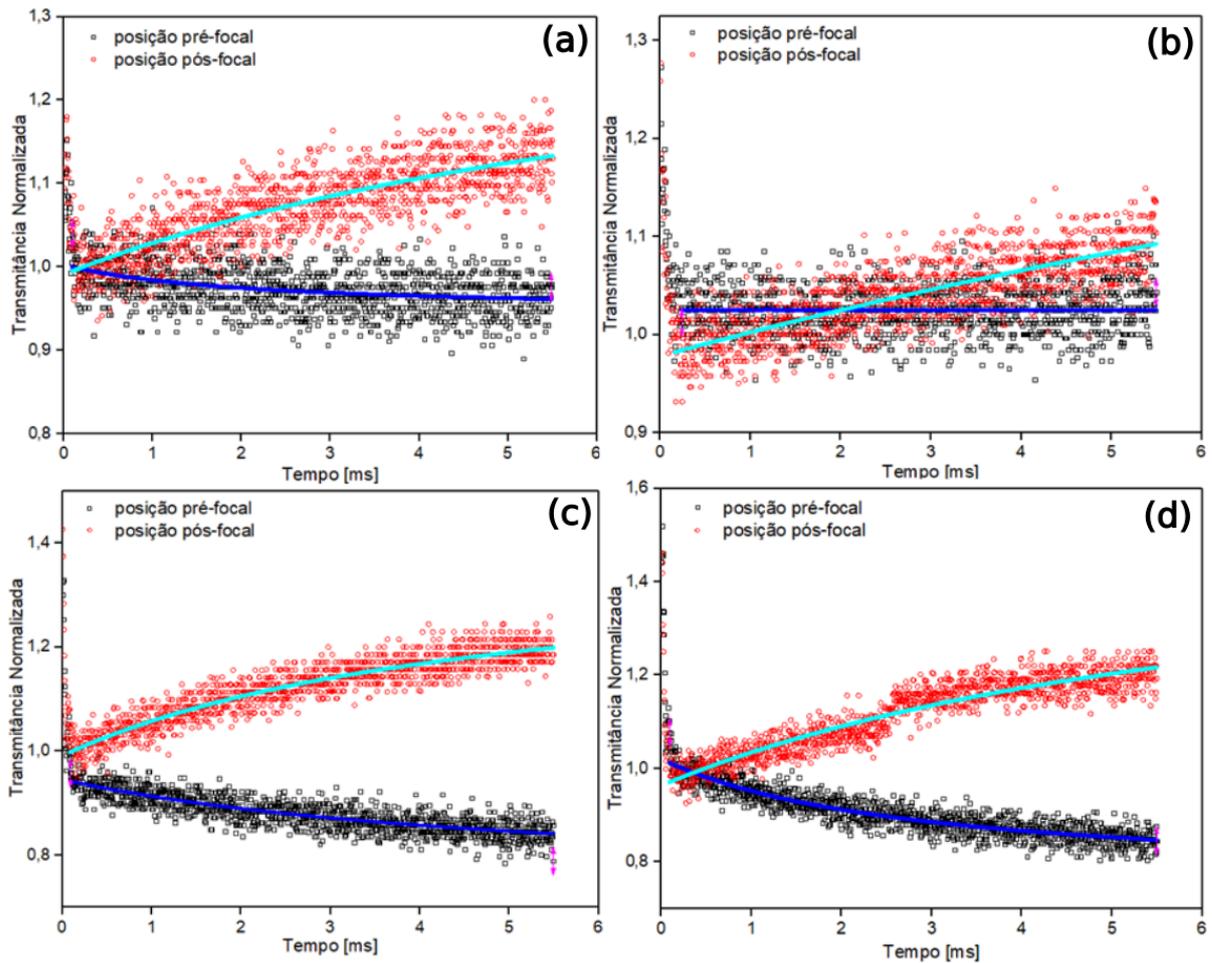
3.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS PARA TM Z-SCAN

3.5.1 Solventes

As figuras 17 e 18 apresentam as transmitâncias normalizadas como função do tempo e as respectivas curvas de Z-scan com fenda fechada, para diferentes solventes, ambos medidos na intensidade de $1,6 \text{ kW/cm}^2$. Em ambas as figuras, os símbolos representam os pontos experimentais enquanto que as linhas sólidas representam ajustes teóricos.

As respostas termo-ópticas dos solventes foram investigados através dos traços normalizados em posições pré-focal e pós-focal da curva de transmitância (Figura 17), ambos medidos nas posições referentes ao vale-pico das respectivas curvas de Z-scan com fenda fechada. O ajuste dos dados experimentais, a partir de $100 \mu\text{s}$ após a abertura do chopper, através da equação 2.88 ($q = 1$) nos fornece ϑ e o t_c necessário para o efeito da lente térmica se tornar relevante. Com estas grandezas e valores determinados para o calor específico e densidade do meio, D_T e dn/dT podem ser determinados através das equações 2.80 e 2.89. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 5.

Figura 17 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,6 \text{ kW/cm}^2$, para (a) Acetona. (b) CS_2 . (c) Etanol. (d) Metanol. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.

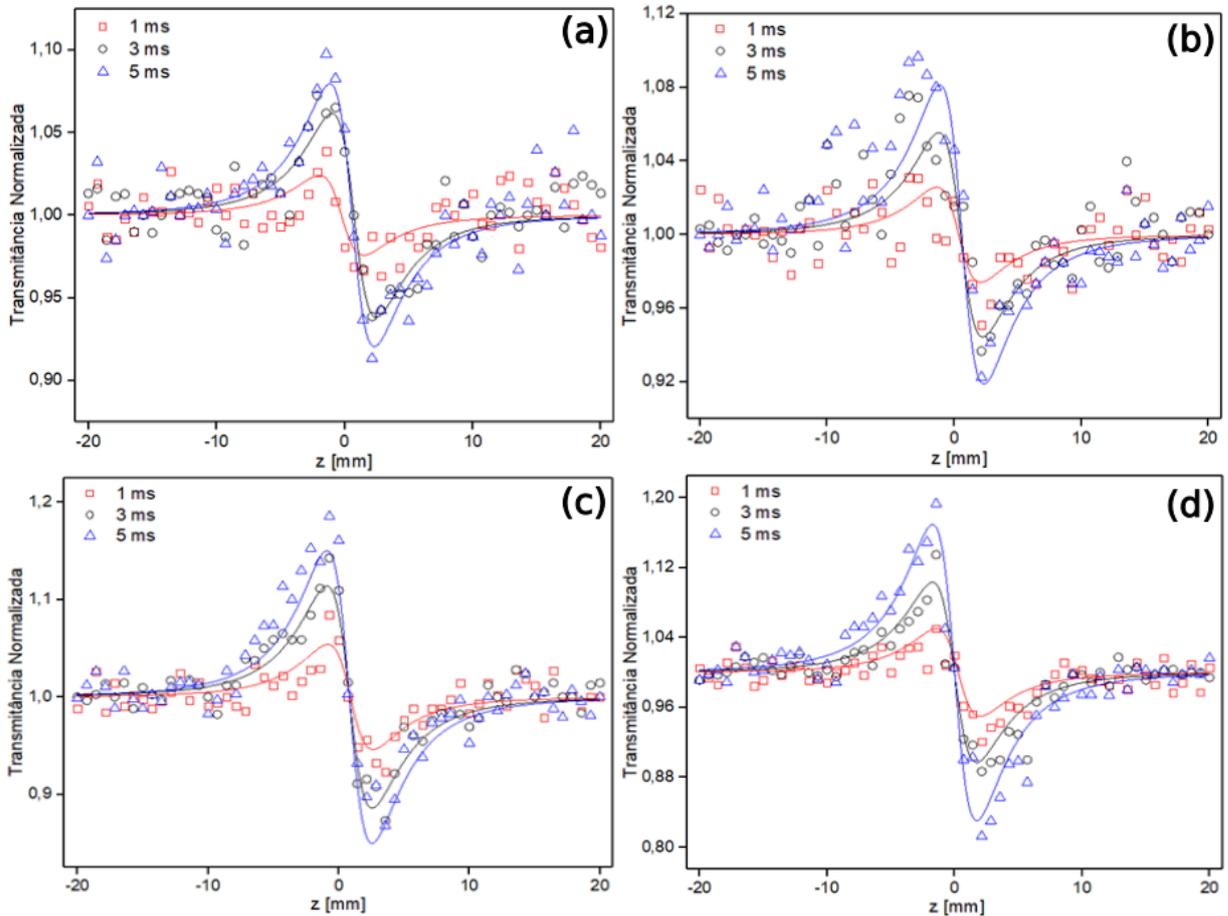


Fonte: O autor (2023)

Uma comparação entre os resultados mostra que o CS_2 possui maior difusividade térmica, portanto, transporta calor mais rapidamente do que os outros solventes, como mostram os traços normalizados em função do tempo, quanto maior sua amplitude, mais lentamente o calor é dissipado a partir da região iluminada da amostra. O coeficiente termo-óptico exibe sinal negativo para ambos os solventes, indicando que estes atuam como lentes divergentes, enquanto $|dn/dT|$ cresce com a amplitude dos traços normalizados em função do tempo, indicando que o índice de refração é mais sensível a mudança de temperatura. Como verificação dos resultados, as ordens de grandeza obtidas estão de acordo com o reportado na literatura (LEAL N.; BRANDÃO-SILVA; ALENCAR; et al, 2019), (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005).

A figura 18 apresenta as curvas de Z-scan com fenda fechada construídas, a partir dos traços normalizados em função do tempo, para diferentes tempos em ambos os solventes. A partir das curvas é possível notar que há a formação de um vale-pico (da direita para a

Figura 18 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,6 \text{ kW/cm}^2$, para (a) Acetona. (b) CS_2 . (c) Etanol. (d) Metanol. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



Fonte: O autor (2023)

esquerda), em todos os solventes, como indicado pelo sinal de dn/dt , ou seja, ambos os solventes atuam como uma lente divergente. Nota-se que a variação da transmitância pico-vale (ΔT_{p-v}) cresce com o tempo, como esperado devido à natureza cumulativa dos efeitos eletro-ópticos. Entretanto ΔT_{p-v} permanece em cerca de 20% ou abaixo, de modo que o tratamento teórico proposto por Sheik-Bahae (SHEIK-BAHAIE; et al, 1989) pode ser aplicado. Então, os dados foram ajustados de acordo com a equação 2.72, de onde foi extraído a variação de fase NL ($\Delta\Phi_0$) e, através da equação 2.59, determinamos n_2 . Os resultados obtidos estão indicados na tabela 5.

A fim de caracterizar a resposta refrativa NL de terceira ordem originada apenas pelo efeito de lente térmica, a análise de n_2 foi realizada em $t = 5ms$, um tempo superior ao tempo térmico medido para os solventes. A separação pico-vale (ΔZ_{p-v}) permanece no intervalo $\simeq (1,7 - 1,8)z_0$ em todos os solventes, indicando que a resposta refrativa NL é de terceira ordem, além disso, os valores medidos estão na ordem de grandeza típica para respostas NL

térmicas de terceira ordem em solventes ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$) (CRISPIM, 2022). Portanto, podemos afirmar que a principal contribuição para n_2 é atribuída ao efeito termo-óptico ($n_2 \simeq n_2^{\text{térm}}$).

Tabela 5 – Resultados para Difusividade térmica (D_T), coeficiente termo-óptico (dn/dT) e índice de refração não linear de terceira ordem ($n_2^{\text{térm}}$) para os solventes analisados, ambos medidos na intensidade incidente de $1,6 \text{ kW}/\text{cm}^2$.

Amostra	D_T ($\cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	dn/dT ($\cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)	$n_2^{\text{térm}}$ ($\cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$)
Acetona	$0,8 \pm 0,2$	$-1,4 \pm 0,3$	$-3,2 \pm 0,6$
CS_2	$1,2 \pm 0,2$	$-0,2 \pm 0,1$	$-2,5 \pm 0,5$
Etanol	$0,5 \pm 0,1$	$-2,8 \pm 0,6$	$-6,1 \pm 1,2$
Metanol	$0,6 \pm 0,1$	$-3,9 \pm 0,8$	$-6,8 \pm 1,4$

Fonte: O autor (2023)

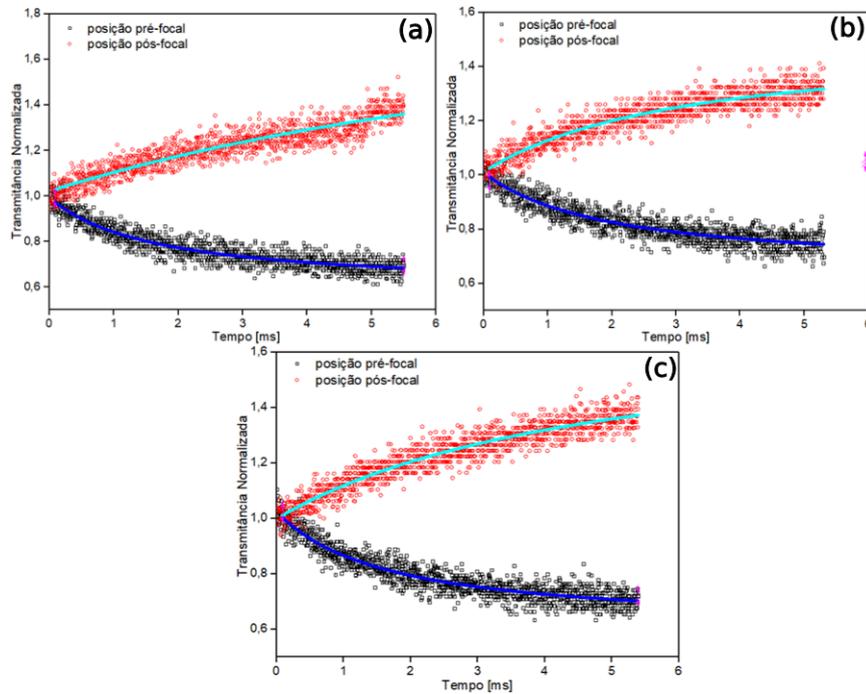
3.5.2 Nanobastões de Ouro em água

As figuras 19 - 26 apresentam as transmitâncias normalizadas como função do tempo e as respectivas curvas de Z-scan com fenda fechada, para suspensões coloidais com nanobastões de ouro variando a razão de aspecto em três concentrações distintas ($f_1 = 0,50 \cdot 10^{-5}$, $f_2 = 0,33 \cdot 10^{-5}$ e $f_3 = 0,25 \cdot 10^{-5}$), ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW}/\text{cm}^2$. Em ambas as figuras, os símbolos representam os pontos experimentais enquanto que as linhas sólidas representam ajustes teóricos.

As respostas termo-ópticas das amostras com nanobastões de ouro foram caracterizadas de maneira análoga ao caso dos solventes, a equação 2.88 ($q = 1$) foi ajustada aos traços normalizados em posições pré-focal e pós-focal da curva de transmitância (Figuras 19 - 22), enquanto que D_T e dn/dT foram calculados através das equações 2.80 e 2.89. É importante ressaltar que foi imposto $q = 1$ na equação 2.88 devido à nenhuma amostra exibir absorção NL nas condições experimentais adotadas, de modo que o mecanismo de absorção dominante é a absorção linear (α_0). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.

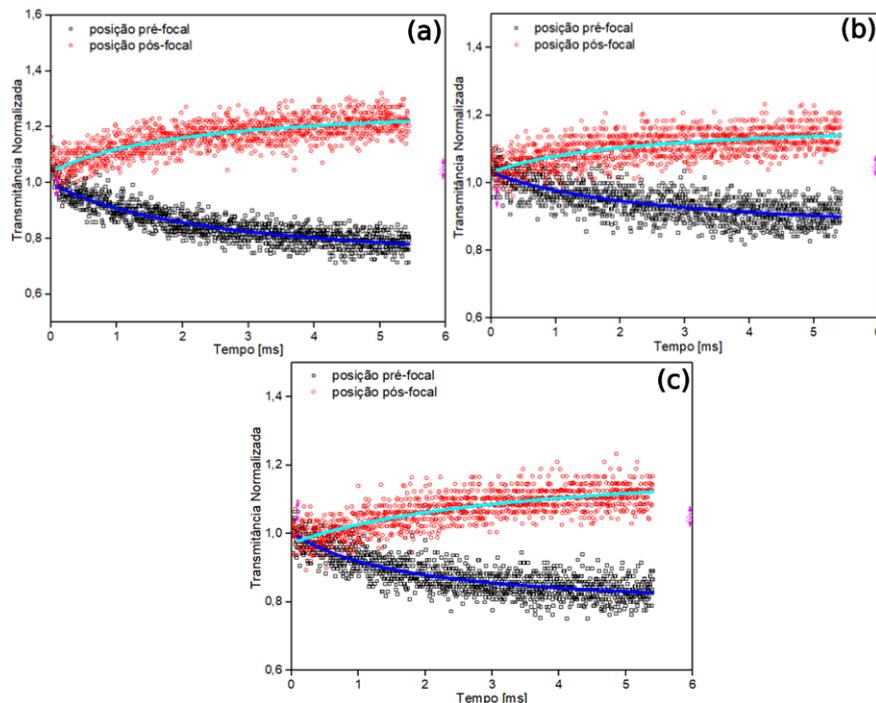
Analisando os valores medidos para difusividade térmica e coeficiente termo-óptico, nota-se uma tendência similar, dentro do erro estimado de 20%, aos resultados obtidos para os solventes (Tabela 5). Entretanto, a influência da RA e f nos resultados são pequenas, uma vez que a variação na RA entre o maior (amostra A) e o menor (amostra D) nanobastão é menor que a unidade e que todos os fatores de preenchimento estão na mesma ordem de grandeza (10^{-5}). Outra evidência que corrobora essa afirmação é a pouca variação na amplitude dos

Figura 19 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra A nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



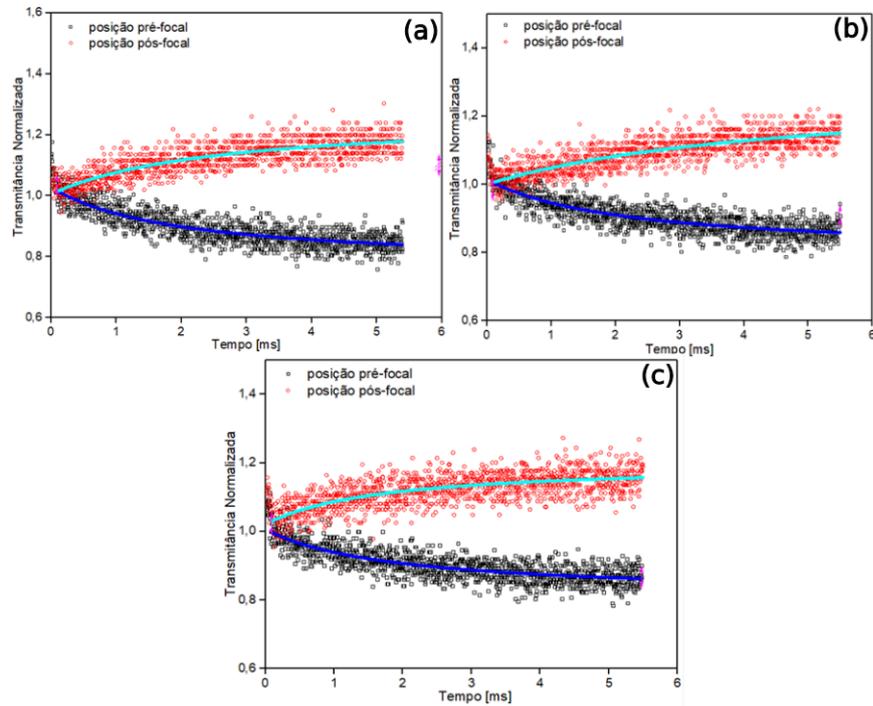
Fonte: O autor (2023)

Figura 20 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra B nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



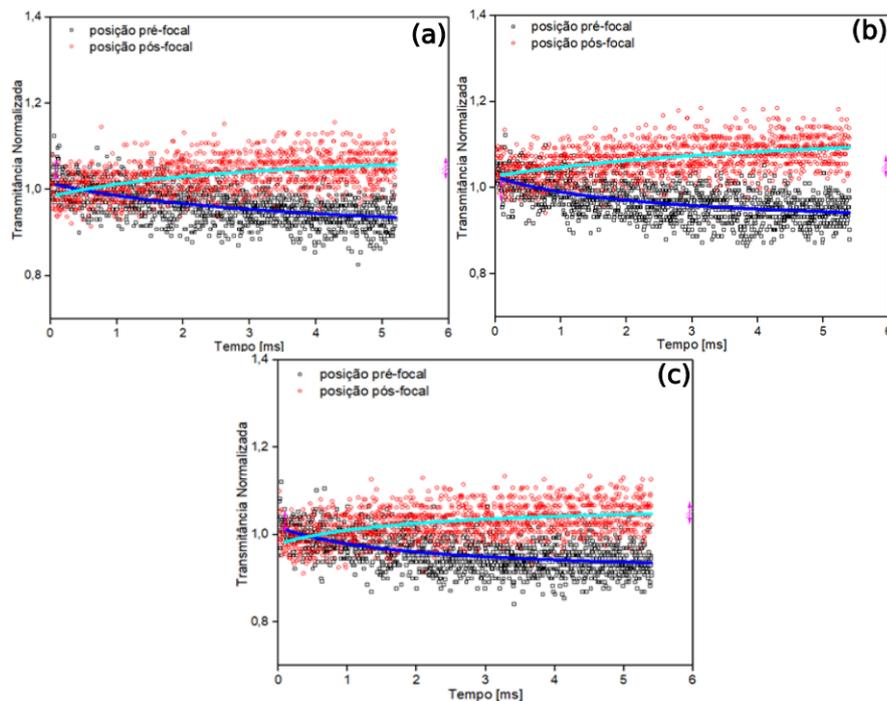
Fonte: O autor (2023)

Figura 21 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra C nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



Fonte: O autor (2023)

Figura 22 – Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra D nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



Fonte: O autor (2023)

traços normalizados da curva de transmitância (Figuras 19 - 22), onde é possível observar uma variação significativa apenas entre as amostras A e D. Entretanto, há diferença mínima com a variação do fator de preenchimento em uma mesma amostra. Com isso e o erro relativamente alto, obtém-se valores de D_T muito próximos entre as diferentes amostras, o que é esperado para baixas concentrações de partículas em amostras líquidas de acordo com a literatura, que frequentemente são reportados como da ordem de $10^{-7} m^2/s$, (GNOLI A.; RAZZARI; RIGHINI, 2005).

Como os fatores de preenchimento utilizados são muito pequenos (da ordem de 10^{-5}), os Au-NBs possuem alta contribuição para o coeficiente termo-óptico, uma vez que eles absorvem a energia do feixe laser e o dissipam para o meio em forma de calor. Diante disso, para o cálculo de dn/dT , consideramos que o c_p e ρ do coloide são aproximadamente iguais ao da água à temperatura ambiente ($c_p = 4186 J/kgK$ e $\rho = 1000 kg/m^3$). Novamente, o sinal de dn/dT para todas as amostras é negativo, indicando que ambas atuam como lentes divergentes (JACINTO C.; MESSIAS; et al, 2006), enquanto que a influência da razão de aspecto e do fator de preenchimento são ínfimos, devido principalmente à sua pequena variação. Apesar disso, todos os resultados obtidos para dn/dT estão de acordo com os valores esperados para suspensões coloidais, como reportado por Nazareno (2019) para suspensões coloidais com nanotubos de carbono de parede simples metálicos e semicondutores, da ordem de $10^{-4} K^{-1}$ a $10^{-3} K^{-1}$.

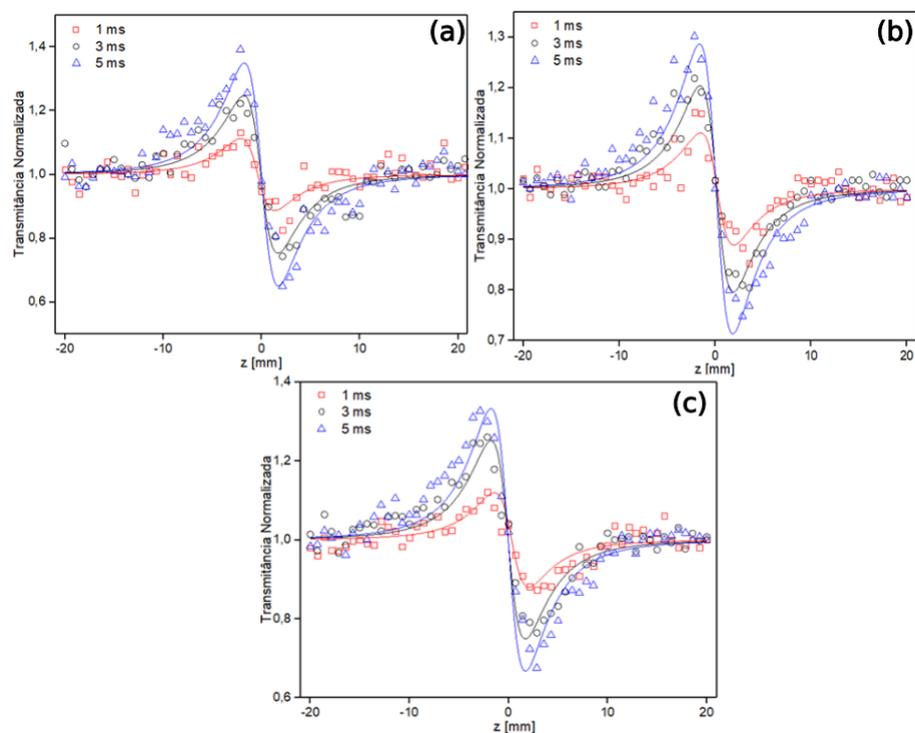
As figuras 23 - 26 apresentam as curvas de Z-scan com fenda fechada construídas em tempos distintos a partir de seus respectivos traços normalizados nas posições pré-focal e pós-focal para as suspensões coloidais de nanobastões de ouro variando a RA e f . Nota-se primeiramente que todas as curvas de Z-scan exibem uma forma vale-pico (da direita para a esquerda), como esperado diante do sinal de dn/dT , de modo que o sinal de n_2 deve ser negativo. Uma comparação com a figura 18 indica a alta resposta NL dos Au-NB através de ΔT_{p-v} , especialmente para as maiores RAs (amostras A e B), chegando próximo de 40%, enquanto que as amostras com menores RAs (amostras C e D) apresentam resposta NL comparável aos solventes mesmo quando medidos numa potência inferior. Portanto, com o objetivo de comparar tais respostas NLs, as curvas de FF Z-scan foram ajustadas de acordo com a equação 2.72 e a magnitude de n_2 foi determinada através da equação 2.59 para $t = 5ms (> t_c)$. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.

Em todas as amostras, $\Delta Z_{p-v} \simeq 1,7z_0$, indicando que a resposta refrativa NL é de terceira ordem, somado a isso, os resultados obtidos estão na ordem de grandeza típica de respostas NL térmicas para coloides contendo partículas metálicas ($10^{-8} cm^2/W$), bem acima de respostas

NL eletrônicas ($10^{-14} \text{cm}^2/\text{W}$) (BRANDÃO-SILVA A.; FONSECA; et al, 2014), de modo que o mecanismo de maior contribuição para n_2 é o efeito termo-óptico ($n_2 \simeq n_2^{\text{term}}$). É importante ressaltar que a magnitude de n_2 se mostra mais sensível a pequenas variações de RA e f , uma vez que é possível verificar sua tendência a crescer com o aumento da razão de aspecto e com o aumento do fator de preenchimento, apresentando pequenos desvios devido ao erro relativamente alto. Tais desvios são induzidos principalmente pelo alto grau de espalhamento, que é responsável por aumentar o ruído e deformações na formação pico-vale nas curvas de Z-scan para coloides contendo nanopartículas metálicas, prejudicando o ajuste das curvas e, conseqüentemente, a caracterização da resposta NL refrativa como reportado por Crispim 2022.

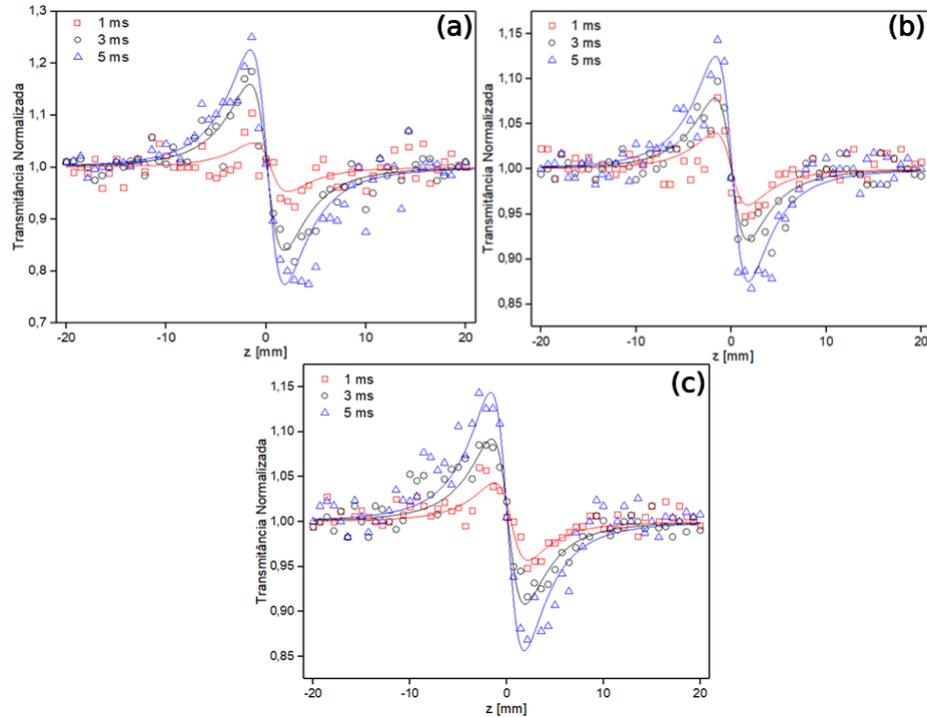
Apesar da técnica de TM Z-scan fornecer uma método para calcular as não-linearidades eletrônicas através da extrapolação das curvas para $t = 0$, apenas a amostra D (f_1) apresentou contribuição eletrônica mensurável para n_2 sob as condições experimentais adotadas. Foi reportado, em estudos sob baixas taxas de repetição do laser (1 kHz) (PRASHANT; et al, 2006), que amostras com nanobastões de ouro apresentam valores de n_2 positivos em condi-

Figura 23 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW}/\text{cm}^2$, para a amostra A nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



Fonte: O autor (2023)

Figura 24 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra B nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.



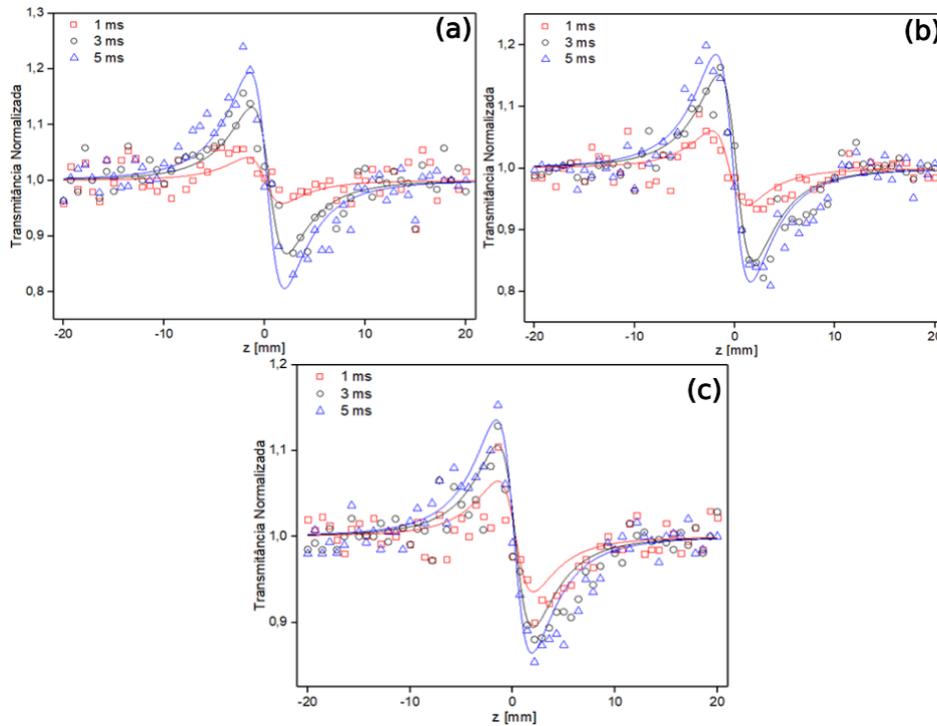
Fonte: O autor (2023)

Tabela 6 – Resultados para Difusividade térmica (D_T), coeficiente termo-óptico (dn/dT) e índice de refração não linear de terceira ordem (n_2^{term}) para os coloides contendo nanobastões de ouro (Ver tabela 4) variando a razão de aspecto e fator de preenchimento, ambos medidos na intensidade incidente de $1,0 \text{ kW/cm}^2$.

Amostra	D_T ($\cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)	dn/dT ($\cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)	n_2^{term} ($\cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$)
A (f_1)	$0,9 \pm 0,2$	$-2,6 \pm 0,5$	$-11,9 \pm 2,4$
A (f_2)	$1,1 \pm 0,2$	$-2,2 \pm 0,4$	$-9,7 \pm 1,9$
A (f_3)	$1 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,5$	$-11,3 \pm 2,3$
B (f_1)	$1,2 \pm 0,2$	$-3,2 \pm 0,6$	$-7,5 \pm 1,5$
B (f_2)	$1,1 \pm 0,2$	$-2,1 \pm 0,4$	$-4,1 \pm 0,8$
B (f_3)	$1,1 \pm 0,2$	$-2,3 \pm 0,5$	$-4,8 \pm 1,0$
C (f_1)	$1,2 \pm 0,2$	$-4,5 \pm 0,9$	$-6,3 \pm 1,3$
C (f_2)	$0,9 \pm 0,2$	$-2,7 \pm 0,5$	$-6,0 \pm 1,2$
C (f_3)	$1,5 \pm 0,3$	$-5,8 \pm 1,2$	$-4,4 \pm 0,9$
D (f_1)	$0,8 \pm 0,2$	$-0,7 \pm 0,1$	$-3,3 \pm 0,7$
D (f_2)	$0,8 \pm 0,2$	$-0,8 \pm 0,1$	$-2,4 \pm 0,5$
D (f_3)	$1,4 \pm 0,3$	$-1,1 \pm 0,2$	$-3,1 \pm 0,6$

Fonte: O autor (2023)

Figura 25 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra C nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.

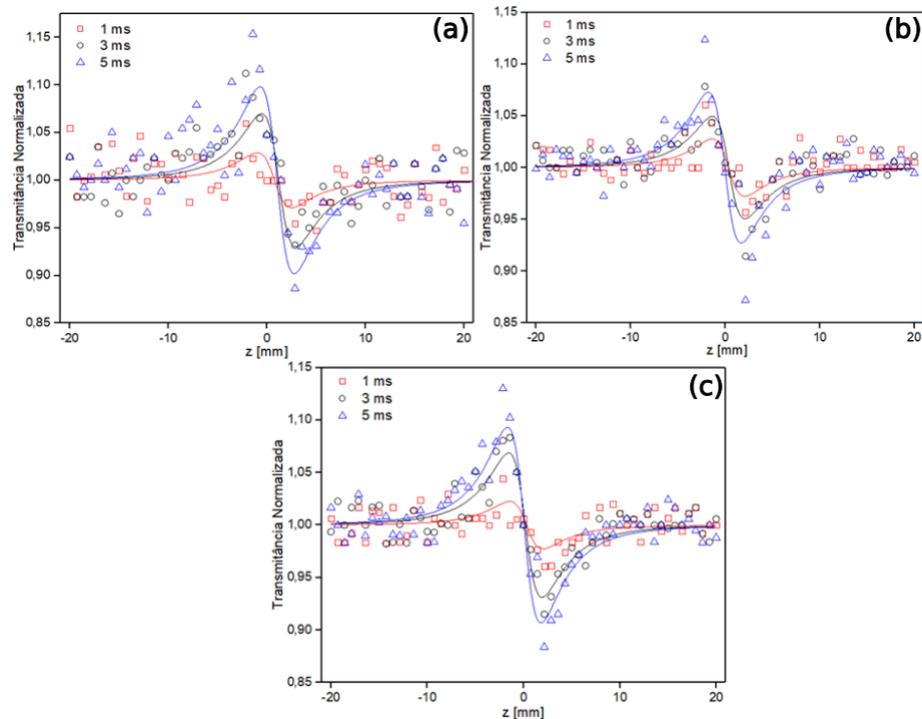


Fonte: O autor (2023)

ções experimentais similares (pulsos de femtosegundos e excitação próximo a 800 nm). Como a resposta NL neste regime é associado às contribuições eletrônicas, as curvas de Z-scan extrapoladas para $t = 0$ através do modelo de lente térmica devem apresentar uma inversão na configuração pico-vale. Entretanto, esse comportamento é observado apenas na amostra D (f_1) (Figura 26(a)).

Portanto, um estudo de extrapolação da curva de Z-scan para amostra D (f_1) foi realizado e é apresentado na figura 27. Isso foi feito extrapolando as curvas de transmitância descritas pela equação 2.88 nas posições referentes ao pico e vale para $t = 0$. A transmitância pico-vale oriunda dos efeitos eletrônicos é obtida a partir dos valores experimentais de ϑ e t_c . Portanto, sabendo os valores de ΔT_{p-v} em $t = 0$ e da intensidade de pico (I_p), é possível medir o n_2 eletrônico. Uma comparação entre as figuras 26(a) e 27 mostra que há a inversão esperada da configuração pico-vale para a curva extrapolada, além de uma redução na separação pico-vale para $\Delta Z_{p-v} \simeq 1,4z_0$, sendo este um comportamento esperado para respostas eletrônicas NLs. A partir dessa análise, foi obtido um valor para o índice de refração NL de $n_2^{elétric} = (5.3 \pm 1.1) \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, para $I_p = 0,1 \text{ GW/cm}^2$. O valor medido

Figura 26 – Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,0 \text{ kW/cm}^2$, para a amostra D nas seguintes frações volumétricas: (a) $0,50 \cdot 10^{-5}$. (b) $0,33 \cdot 10^{-5}$. (c) $0,25 \cdot 10^{-5}$. Os símbolos representam dados experimentais e linhas contínuas representam ajustes teóricos.

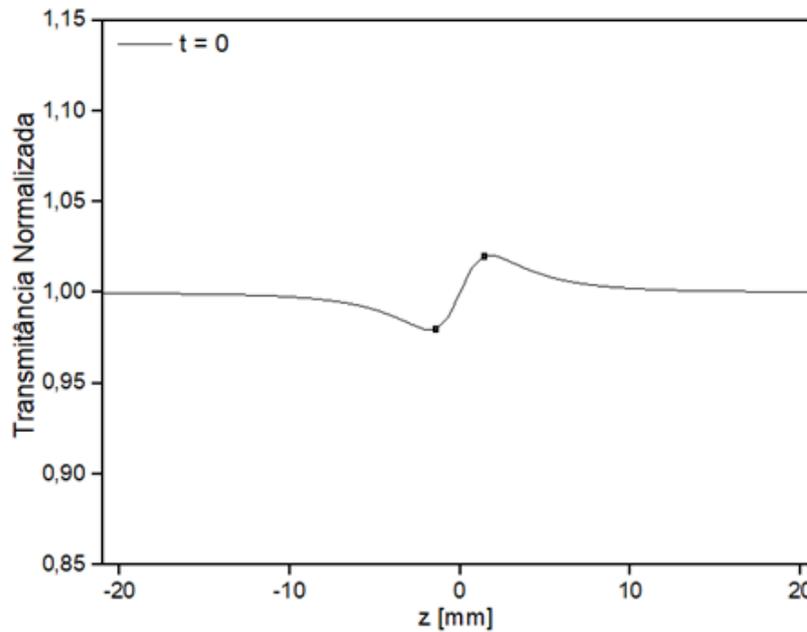


Fonte: O autor (2023)

concorda com os valores reportados para nanobastões (TSUTSUI Y.; NOGAMI; et al, 2011) e nanopartículas (PRIYADARSHINI M.; ACHARYYA; et al, 2021) de ouro, da ordem de $10^{-14} \text{ cm}^2/W$ a $10^{-15} \text{ cm}^2/W$, respectivamente.

Os motivos que levam a não inversão na configuração pico-vale, em $t = 0$, para as demais amostras estão na baixa concentração e baixa intensidade de pico disponíveis para a realização do experimento. Uma vez que a banda de ressonância de plasmon l-PLS está mais próxima do comprimento de onda de excitação (Figura 13), as amostras apresentam alta absorção linear, de modo que o efeito de lente térmica domina as não-linearidades de terceira ordem nestes materiais. Portanto, a resposta eletrônica não se torna comparável com os efeitos térmicos mesmo para $t \approx 0$. Outro fator determinante na excitação das respostas NLs do meio é a intensidade de pico. Como os resultados obtidos neste trabalho foram medidos à intensidade de pico com cerca de 1 ou 2 ordens de grandeza abaixo das intensidades frequentemente utilizadas para experimentos no regime de fs (TSUTSUI Y.; NOGAMI; et al, 2011), (PRIYADARSHINI M.; ACHARYYA; et al, 2021), esta pode ser insuficiente para medir o n_2 originado por efeitos eletrônicos. A fim de concluir o estudo com colóides contendo Au-NBs, foi adotada como

Figura 27 – Curva de Z-scan com fenda fechada extrapolada para $t = 0$, para a amostra D na fração volumétrica de $0,50 \cdot 10^{-5}$. Os pontos representam as transmitâncias em $t = 0$, em posições z pré-focal e pós-focal.

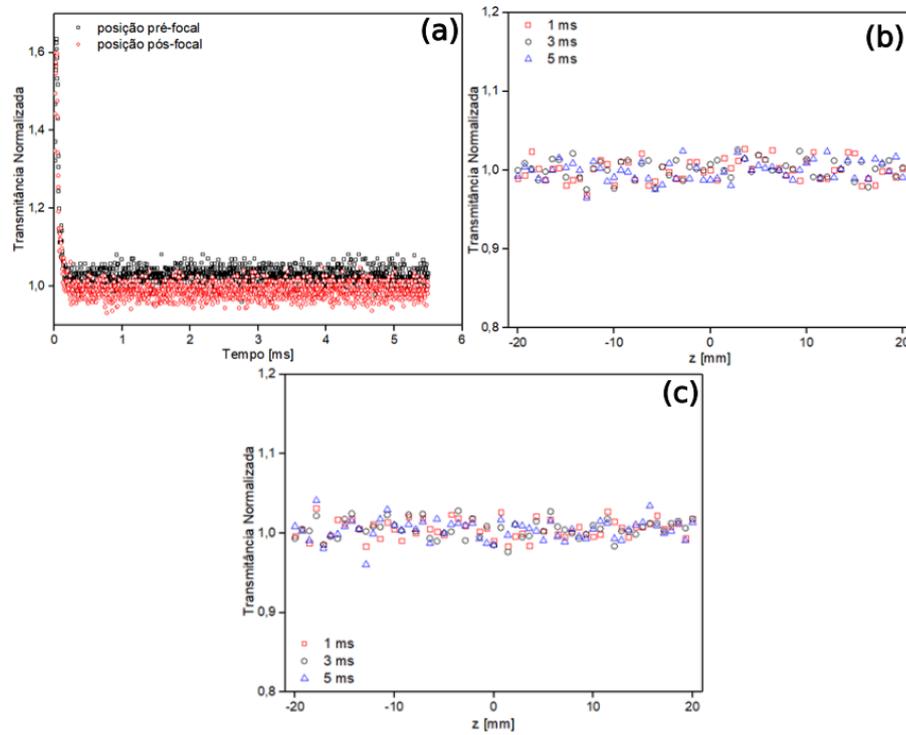


Fonte: O autor (2023)

perspectiva futura um estudo cuidadoso acerca do fator de preenchimento destas partículas a partir dos dados apresentados nesta Dissertação, com o intuito de medir o n_2 puramente eletrônico para os Au-NBs variando RA.

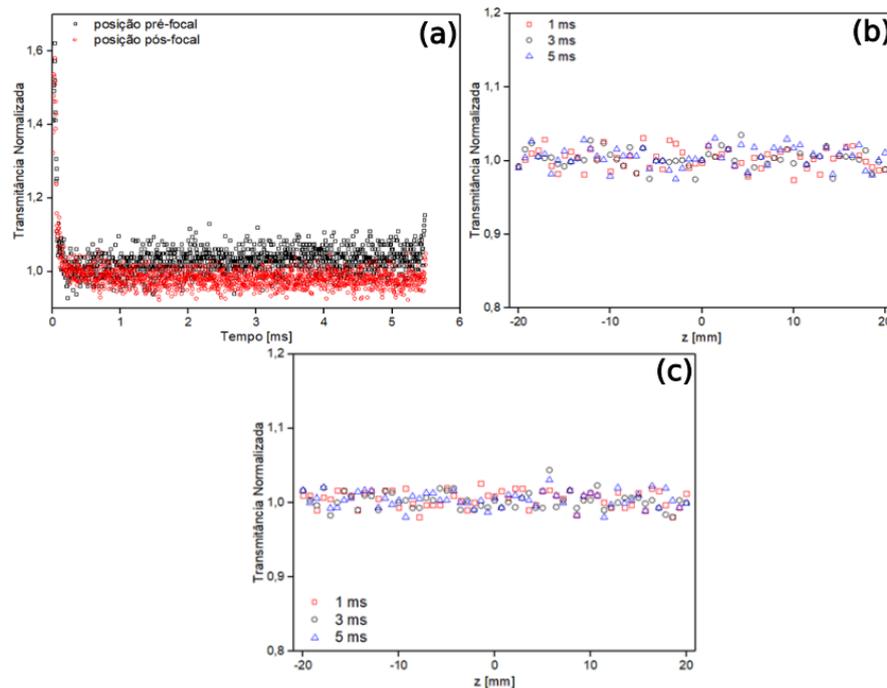
Por fim, o experimento de TM Z-scan foi reproduzido para a água destilada e a cubeta de vidro com 1 mm de espessura vazia, com o objetivo de verificar suas respectivas contribuições para as respostas NLS medidas neste trabalho. As figuras 28 e 29 apresentam os traços normalizados em posições pré-focal e pós-focal da curva de transmitância em função do tempo e suas respectivas curvas experimentais de Z-scan com fenda fechada e fenda aberta em diferentes tempos, ambos medidos na intensidade de $1,8 \text{ kW/cm}^2$. Como as transmitâncias permanecem constantes ao longo da varredura (Figuras 28(b)-(c) e 29(b)-(c)), é possível afirmar que ambos não apresentam respostas NLS refrativas ou absorptivas, ou seja, as respostas NLS medidas neste trabalho (Tabelas 5 e 6) são atribuídas às não linearidades efetivas das respectivas amostras.

Figura 28 – (a) Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância. (b) Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos. (c) Curvas de Z-scan com fenda aberta em diferentes tempos. Ambos para água destilada medidos na intensidade de $1,8 \text{ kW/cm}^2$. Os símbolos representam dados experimentais.



Fonte: O autor (2023)

Figura 29 – (a) Traços normalizados medidos em posições z pré-focal e pós-focal da curva de transmitância. (b) Curvas de Z-scan com fenda fechada em diferentes tempos. (c) Curvas de Z-scan com fenda aberta em diferentes tempos. Ambos para a cubeta de vidro vazia medidos na intensidade de $1,8 \text{ kW/cm}^2$. Os símbolos representam dados experimentais.



Fonte: O autor (2023)

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar as respostas térmicas de terceira ordem de diversas amostras através de uma técnica experimentalmente simples e efetiva. A técnica adotada foi o TM Z-scan, que compartilha das principais vantagens do Z-scan tradicional, mas permite caracterizar propriedades termo-ópticas como difusividade térmica (D_T) e coeficiente termo-óptico do índice de refração (dn/dT), além do índice de refração NL (n_2) e coeficiente de absorção NL (α_2) de terceira ordem.

Para validar o aparato experimental montado, a fim de replicar o experimento para as amostras de interesse, caracterizou-se diferentes solventes já reportados em literaturas, sendo eles: Acetona, CS_2 , etanol e metanol. Os dados experimentais obtidos com intensidade incidente baixa, cerca de 1 ordem de grandeza abaixo das intensidades médias utilizadas na literatura, mostram a alta sensibilidade da técnica de TM Z-scan, uma vez que as curvas de Z-scan apresentam uma variação de transmitância pico-vale (ΔT_{p-v}) ideal e são devidamente ajustadas apesar do alto ruído nas curvas com menor ΔT_{p-v} . Devido à escolha do tempo adequado ($t > t_c$) e às larguras pico-vale (ΔZ_{p-v}) obtidas, foi verificado que a resposta refrativa NL em ambos os solventes é de terceira ordem e são originados por efeitos termo-ópticos, como o efeito de lente térmica. Com isso, todas as caracterizações foram realizadas, obtendo valores compatíveis com os valores reportados na literatura, para D_T , dn/dT e n_2 .

Com o objetivo de caracterizar propriedades termo-ópticas ainda não reportadas na literatura, sintetizou-se amostras na forma de suspensões coloidais de nanobastões de ouro em água. Dentre elas, buscou-se obter amostras variando a razão de aspecto (RA) em três fatores de preenchimento (f) distintos, a fim de verificar alguma influência de RA e f nas respostas termo-ópticas. Os dados experimentais obtidos exibem evidências da alta resposta refrativa NL dos nanobastões na forma de curvas de Z-scan com ΔT_{p-v} superiores aos solventes, mesmo medidos com intensidade incidente inferior, entretanto não exibem respostas absorptivas NLS nas condições experimentais adotadas.

A reprodução do tratamento dos dados revela resultados, em ordens de grandeza, para D_T e dn/dT nos nanobastões de ouro de acordo com o esperado para suspensões coloidais, enquanto que os resultados para n_2 estão de acordo com os valores já reportados para excitações em comprimentos de onda semelhantes ao adotado neste trabalho. Novamente, a escolha de tempo adequada e os valores de ΔZ_{p-v} confirmam que a resposta refrativa NL é devido a n_2 , sendo

originada por um efeito termo-óptico. Entretanto, a influência da RA e f nas propriedades termo-ópticas é mínima, enquanto que a resposta de n_2 é influenciada principalmente pela RA. Isto acontece devido à pouca variação entre as RAs dos nanobastões e ao fato de f ser muito pequeno (ambos da ordem de 10^{-5}). Além disso, o alto grau de espalhamento dos Au-NBs pode interferir em medidas de Z-scan, como pode ser observado através de uma perda na relação sinal-ruído e leve assimetria nas curvas de Z-scan, levando à distorções dos resultados.

A fim de mostrar que a técnica experimental de TM Z-scan também permite mensurar respostas NLs eletrônicas, a contribuição puramente eletrônica para n_2 foi medida para uma amostra com Au-NBs (amostra D com $f = 0,50 \cdot 10^{-5}$). A curva de Z-scan extrapolada para $t = 0$ apresenta uma redução de ΔZ_{p-v} e o valor obtido para o índice de refração NL foi de $n_2^{eletric} = (5.3 \pm 1.1) \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, para $I_p = 0,1 \text{ GW}/\text{cm}^2$. Este Resultado está de acordo com valores reportados na literatura para nanobastões ou nanopartículas de ouro medidos sob excitação de uma fonte de luz laser semelhante. Em contrapartida, não foi possível aplicar o mesmo estudo nas demais amostras, devido a dominância dos efeitos térmicos nas condições experimentais disponíveis.

Com o objetivo de verificar se há contribuição da cubeta de vidro ou da água nas respostas ópticas NLs, o experimento de TM Z-scan foi realizado para a cubeta de vidro vazia e preenchida com água destilada, de onde se constatou que ambos não exibem resposta refrativa NL e absorvativa NL, pois as curvas de transmitância normalizada permanecem constantes ao longo da varredura. Logo, os resultados obtidos nesta dissertação são atribuídos às respostas NL efetivas das respectivas amostras.

Portanto, a principal conclusão extraída deste trabalho de dissertação é a reprodução da caracterização termo-óptica e da resposta refrativa NL de terceira ordem para solventes amplamente discutidos na literatura e, a partir disso, a caracterização termo-óptica de nanobastões de ouro suspensos em água, confirmando sua alta resposta refrativa NL de terceira ordem, que possibilita uma variedade de aplicações científicas e tecnológicas.

Como perspectivas para trabalhos futuros, busca-se obter uma maior liberdade para variar propriedades como a RA e f , com o intuito de verificar detalhadamente suas influências nas respostas termo-ópticas dos nanobastões de ouro. Logo após, pretende-se realizar uma análise em $t = 0$ através das curvas de Z-scan extrapoladas, de modo a caracterizar a resposta óptica NL eletrônica das amostras estudadas. Para concluir o estudo acerca dos coloides contendo Au-NBs, pretende-se aplicar o modelo de não-localidade apresentado no Capítulo 2 (Seção 3) para investigar a condução de calor na suspensão coloidal. Além disso, pretende-se replicar

os estudos para diferentes materiais NLS, incluindo nanocascas de ouro-sílica, com o objetivo de estudar como a variação no diâmetro da casca de ouro influencia em suas propriedades termo-ópticas.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, G. P. Nonlinear fiber optics, in nonlinear science at the dawn of the 21st century. *Springer*, p. 195–211, 2000.
- AGRAWAL, G. P. *Nonlinear fiber optics - Optics and photonics*. 3. ed. [S.l.]: Academic Press, New York, 2001.
- ALKILANY, A. M.; et al. Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 190–199, 2012.
- ALTAVINI, R. B. *Einstein, Albert (1879-1955)*. 2023. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~em313/paginas/person/einstein.htm>. Acesso em: 15 abr. 2023.
- AMARAL, A. M.; et al. $D_4\sigma$ curves described analytically through propagation analysis of transverse irradiance moments. *Optics Letters*, v. 41, n. 9, p. 2081–2084, 2016.
- ARMSTRONG J. A.; BLOEMBERGEN, N.; DUCUING, J.; PERSHAN, P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review*, v. 127, n. 6, p. 1918–1939, 1962.
- ASKAR'YAN, G. A. Interaction between laser radiation and oscillating surfaces. *Soviet Physics JETP*, v. 15, p. 1161–1162, 1962.
- AUSTIN, D. H. Picosecond nonlinear optics. *Ultrashort light pulses — Topics in applied Physics*, v. 8, p. 123–194, 1977.
- BAE, Y.; et al. Photoacoustic study of two-photon absorption in hexagonal ZnS. *Journal of Applied Physics*, v. 53, p. 615–619, 1982.
- BAESSO, M. L.; et al. Mode-mismatched thermal lens determination of temperature coefficient of optical path length in soda lime glass at different wavelengths. *Journal of Applied Physics*, v. 75, n. 8, p. 3732–3737, 1994.
- BALTUSKA A.; UDEM, T.; et al. Attosecond control of electronic processes by intense light fields. *Nature, London*, v. 421, p. 611–615, 2003.
- BAUTISTA J. E. Q.; CAMPOS, C. L. A. V.; MALDONADO, M.; MENEZES, L. S.; et al. Thermal and non-thermal intensity dependent optical nonlinearities in ethanol at 800 nm, 1480 nm, and 1560 nm. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 38, n. 4, p. 1104–1111, 2021.
- BINDRA K. S.; OAK, S. M.; RUSTAGI, K. C. Intensity dependence of Z-scan in semiconductor-doped glasses for separation of third and fifth order contributions in the below band gap region. *Optics Communications*, v. 168, p. 219–225, 1999.
- BLOEMBERGEN, N. *Nonlinear optics*. 4. ed. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1996.
- BLOEMBERGEN N.; PERSHAN, P. S. Light waves at the boundary of nonlinear media. *Physical Review*, v. 128, p. 606, 1962.

- BOGGESE, T. F.; et al. Nonlinear-optical energy regulation by nonlinear refraction and absorption in silicon. *Optics Letters*, v. 9, p. 291–293, 1984.
- BOUDEBS, G.; et al. Nonlinear characterization of materials using the $D4\sigma$ method inside a Z-scan 4f-system. *Optics Letters*, v. 38, p. 2206–2208, 2013.
- BOYD, R. W. *Nonlinear Optics*. [S.l.]: Academic Press Inc., New York, 1992.
- BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. 3. ed. [S.l.]: Academic Press, 2008.
- BRABEC T.; KRAUSZ, F. Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics. *Reviews of Modern Physics*, v. 72, p. 545, 2000.
- BRANDÃO-SILVA A.; FONSECA, E.; et al. Near infrared nonlinear refractive index dispersion of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotube colloids. *Carbon*, v. 77, p. 939–946, 2014.
- BRUCK R.; VYNCK, K.; et al. All-optical spatial light modulator for reconfigurable silicon photonic circuits. *Optica*, v. 3, p. 396–402, 2016.
- BUTHCER P. N.; COTTER, D. Wave propagation and processes in nonlinear media. *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, p. 211–245, 1993.
- CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. *Conduction of heat in solids*. 2. ed. [S.l.]: Oxford: Clarendon, 1959.
- CARTER, C. A.; HARRIS, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Optics*, v. 23, p. 476–481, 1984.
- CHEN, H.; et al. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, v. 42, p. 2679–2724, 2013.
- CRISPIM, M. J. IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores. *Universidade Federal Rural de Pernambuco*, 2022.
- CUI, Y.; et al. Efficiency enhancement in organic solar cells by incorporating silica-coated gold nanorods at the buffer/active interface. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 3, p. 9859–9868, 2015.
- DESALVO R.; SHEIK-BAHAE, M.; et al. Self-focusing and self-defocusing by cascaded second-order effects in KTP. *Optical Society of America*, v. 17, n. 1, p. 28–30, 1992.
- DOERR, C. R. Integrated photonic platforms for telecommunications: InP and Si. *IEICE Trans. Electron*, E96-C, p. 950–957, 2013.
- DOMÍNGUEZ-CRUZ, R.; et al. Determination of third order optical non-linearity in a liquid crystal by Z-scan technique for optoelectronic applications. *Wireless and Optical Communications*, v. 4, n. 8, p. 75–78, 2005.
- DUQUE J. S.; BLANDÓN, J. S.; RIASCOS, H. Localized plasmon resonance in metal nanoparticles using Mie theory. *IOP Publishing*, v. 850, p. 012017(1–7), 2017.
- EEVON, C.; et al. Linear and nonlinear optical properties of Gd^{3+} doped zinc borotellurite glasses for all-optical switching applications. *Results in Physics*, v. 6, p. 761–766, 2016.

- EHRlich, J.; et al. Two-photon absorption and broadband optical limiting with bis-donor stilbenes. *Optics Letters*, v. 22, n. 24, p. 1843–1845, 1997.
- FALCONIERI, M. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, v. 1, n. 6, p. 662–667, 1999.
- FALCONIERI, M.; SALVETTI, G. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: Application to CS_2 . *Applied Physics B*, v. 69, p. 133–136, 1999.
- FALCÃO-FILHO E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; et al. Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide. *The Journal of the Optical Society of America B*, v. 22, p. 2444–2449, 2005.
- FOSTER M. A.; SALEM, R.; et al. Silicon-chip-based ultrafast optical oscilloscope. *Nature, London*, v. 456, p. 81–84, 2003.
- FOX, M. *Optical properties of solids*. 1. ed. [S.l.]: Oxford University Press, 2001.
- FRANKEN P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, v. 7, p. 118, 1961.
- FRIEDMAN, J. S.; SHE, C. Y. The effects of molecular geometry on the depolarized stimulated gain spectra of simple liquids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 99, n. 7, p. 4960–4969, 1993.
- GANEEV, R. A.; et al. Nonlinear refraction in CS_2 . *Applied Physics B*, v. 78, p. 433–438, 2004.
- GANEEV, R. A.; et al. Investigation of nonlinear optical properties of various organic materials by the Z-scan method. *Optics and Spectroscopy*, v. 112, p. 906–913, 2012.
- GNOLI A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optical Society of America*, v. 13, n. 20, p. 7976–7981, 2005.
- GOMES A. S. L.; FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B. Thermally managed eclipse Z-scan. *Optical Society of America*, v. 15, n. 4, p. 1712–1717, 2007.
- GOMÉZ L. A.; DE ARAÚJO, C. B.; et al. Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles. *The Journal of the Optical Society of America B*, v. 24, p. 2136–2140, 2007.
- GOMÉZ L. A.; DE ARAÚJO, C. B.; et al. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. *Applied Physics B*, v. 92, p. 61–66, 2008.
- GORDON, J. P.; et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, v. 36, p. 3–8, 1965.
- GRADSHTEYN, I. S.; RYZHIK, I. M. *Table of integrals, series and products*. 5. ed. [S.l.]: New York: Academic. 933 p.
- HALES, J.; et al. *Femtosecond Z-scan spectrometer*. 2011. Disponível em: http://cleanenergywiki.org/index.php?title=Femtosecond_Z-Scan_Spectrometer. Acesso em: 31 jan. 2023.

- HAUS, H. A.; et al. Analytic theory of additive pulse and kerr lens mode-locking. *IEEE J. Quantum Electron*, v. 28, p. 2086–2096, 1992.
- HECHT, E. *Optics*. 4. ed. [S.I.]: Addison Wesley, 2003.
- HECHT, E. *Optics*. 5. ed. [S.I.]: Global Edition, Adelphi University, 2017.
- HERCHER, M. An analysis of saturable absorbers. *Applied Optics*, v. 6, p. 947–954, 1967.
- HSU S. W.; RODARTE, A. L.; et al. Colloidal plasmonic nanocomposites: From fabrication to optical function. *Chemical Reviews*, v. 118, p. 3100–3120, 2018.
- HUANG, X.; et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 2115–2120, 2006.
- JACINTO C.; MESSIAS, D. N.; et al. Thermal lens and Z-scan measurements: Thermal and optical properties of laser glasses – A review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 352, p. 3582–3597, 2006.
- JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3. ed. [S.I.]: John Wiley and Sons, 1999.
- JAIN, P. K.; et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nano-particles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, p. 7238–7248, 2006.
- JORGE K. C.; AMARAL, A. A.; DE ARAÚJO, C. B.; et al. Measurements of the nonlinear refractive index in scattering media using the scattered light imaging method - SLIM. *Optical Society of America*, v. 23, n. 15, p. 19512–19521, 2015.
- KAISER, W.; GARRETT, C. G. B. Two-photon excitation in $CaF_2 : Eu^{2+}$. *Physical Review Letters*, v. 7, n. 6, p. 229–232, 1961.
- KALPOUZOS, C.; et al. Femtosecond laser-induced optical Kerr dynamics in CS_2 /alkane binary solutions. *Chemical Physics Letters*, v. 150, n. 1, p. 138–146, 1988.
- KAURANEN M.; ZAYATS, A. V. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, v. 6, p. 737–748, 2012.
- KELLY K. L.; CORONADO, E.; et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, p. 668–677, 2003.
- KHLEBTSOV, N. G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum Electron*, v. 38, p. 504–529, 2008.
- KIVELSON, D.; MADDEN, P. Light scattering studies of molecular liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 31, n. 1, p. 523–558, 1980.
- KIYOHARA, K.; et al. Orientational and collision-induced contribution to third-order nonlinear optical response of liquid CS_2 . *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, n. 14, p. 6338–6348, 2000.
- KNIGHT, J. C. Photonic crystal fibers. *Nature, London*, v. 424, p. 847–851, 2003.

- KOGELNIK, H.; LI, T. Lasers beams and resonators. *Applied Optics*, v. 5, n. 10, p. 1550–1567, 1966.
- KOMLKENOVIC T.; DAVENPORT, M.; et al. Heterogeneous silicon photonic integrated circuits. *J. Lightwave Technol*, v. 34, p. 20–35, 2016.
- LEAL N.; BRANDÃO-SILVA, A.; ALENCAR, M.; et al. Thermo-optical response of colloidal metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Optics and Laser Technology*, v. 116, p. 315–321, 2019.
- LEE, K. S.; EL-SAYED, M. Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 20331–20338, 2005.
- MA H.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method. *Applied Physics Letters*, v. 59, n. 21, p. 2666–2668, 1991.
- MAKER, P. D.; TERHUNE, R. W. Study of optical effects due to an induced polarization third order in electric field strength. *Physical Review*, v. 137, p. A(801–818), 1965.
- MATZLER, C. *MATLAB functions for Mie scattering and absorption*. [S.l.]: Institute of Applied Physics, University of Bern, 2002.
- MCMORROW, D.; et al. Femtosecond optical Kerr studies on the origin of the nonlinear responses in simple liquids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 24, n. 2, p. 443–454, 1988.
- MCMORROW, D.; et al. Analysis of intermolecular coordinate contributions to third-order ultrafast spectroscopy of liquids in the harmonic oscillator limit. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 34, p. 7960–7972, 2001.
- MIAN, S. M.; et al. Experimental and theoretical investigation of thermal lensing effect in mode-locked femtosecond Z-scan experiments. *Optics Communications*, v. 207, p. 339–345, 2002.
- MIAN S. M.; TAHERI, B.; WICKSTED, J. P. Effects of beam ellipticity on Z-scan measurements. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 13, n. 5, p. 586–863, 1996.
- MIE, G. Contributions to the optics of diffuse media, especially colloid metal solutions. *Annals of Physics*, v. 25, p. 377–445, 1908.
- MILLONI P. W.; EBERLY, J. H. *Lasers*. [S.l.]: Wiley, New York, 1988.
- MONTICONE F.; ALÙ, A. Metamaterial, plasmonic and nano-photonic devices. *Reports on Progress in Physics*, v. 80, n. 036401, 2017.
- MORAN, M. J.; et al. Interferometric measurements of the nonlinear refractive-index coefficient relative to CS_2 in laser-system related materials. *IEEE J. Quantum Electron*, v. 11, p. 259–265, 1975.
- NIKOOBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, v. 15, n. 10, p. 1957–1962, 2003.

- OLIVEIRA, N. T. Nanopartículas plasmônicas para óptica não linear e laser aleatório. *Universidade Federal de Pernambuco*, 2021.
- OLIVEIRA N. T.; REYNA, A. S.; FALCÃO, E. H. L.; DE ARAÚJO, C. B. Light scattering, absorption, and refraction due to high-order optical nonlinearities in colloidal gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, p. 12997–13008, 2019.
- OWYOUNG, A. Ellipse rotation studies in laser host materials. *IEEE J. Quantum Electron*, v. 9, p. 1064–1071, 1973.
- OZA, G.; et al. Tailoring aspect ratio of gold nano rods: Impact of temperature, pH, silver ions, CTAB concentration and centrifugation. *Advances in Applied Science Research*, v. 3, p. 1027–1038, 2012.
- PAULFFY-MUHORAY, P.; et al. Measurements of third order optical nonlinearities of nematic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 207, p. 291–305, 1991.
- PEI, S.; et al. Optical limiting properties of two novel porphyrin dimers. *Nonlinear Optics: Technologies and Applications*, 2007.
- PRASHANT, J. K.; et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 2006.
- PRIYADARSHINI M.; ACHARYYA, J. N.; et al. Optical nonlinearities in chemically synthesized and femtosecond laser fabricated gold nanoparticle colloidal solutions. *Optics and Laser Technology*, v. 139, p. 107008(1–9), 2021.
- RAJ, R. K.; et al. High-frequency optically heterodyned saturation spectroscopy via resonant degenerate four-wave mixing. *Physical Review Letters*, v. 44, n. 19, p. 1251–1254, 1980.
- RAMAN C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature. London*, v. 121, p. 501–502, 1928.
- RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO, M. L. A.; OTERO, M. M. M.; et al. Far field intensity distributions due to spatial self phase modulation of a gaussian beam by a thin nonlocal nonlinear media. *Optical Society of America*, v. 18, n. 21, p. 22067–22079, 2010.
- RAMIREZ E. V. G.; CARRASCO, M. L. A.; OTERO, M. M. M.; et al. Z-scan and spatial self-phase modulation of a gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media. *Journal of Optics*, v. 13, p. (085203)1–10, 2011.
- REICHERT, M. *Nonlinear Optical Response of Simple Molecules and Two-Photon Semiconductor Lasers*. [S.l.]: College of Optics and Photonics, University of Central Florida, 2015.
- REICHERT, M.; et al. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide. *Optica*, v. 1, n. 6, p. 436–445, 2014.
- REYNA, A. S. High-order nonlinearities of photonics materials: Fundamentals and applications. *Universidade Federal de Pernambuco*, 2017.
- REYNA A. S.; DE ARAÚJO, C. B. High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites — a review. *Advances in Optics and Photonics*, v. 9, n. 4, p. 720–774, 2017.

- RUSSELL, P. Photonic crystal fibers. *Science, Washington*, v. 299, p. 358–362, 2003.
- SAEED A.; RAZVI, M. A. N.; SALAH, N. Third-order nonlinear optical properties of the small-molecular organic semiconductor tris (8-Hydroxyquinoline) aluminum by cw Z-scan technique. *Results in Physics*, v. 24, p. (104162)1–7, 2021.
- SAHA K.; AGASTI, S. S.; et al. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chemical Review*, v. 112, p. 2739–2779, 2012.
- SALEH B.; TEICH, M. *Fundamentals of photonics*. 1. ed. [S.I.]: John Wiley Sons, Inc, 1991.
- SAMAD, R. E.; VIEIRA, N. D. Analytical description of Z-scan on-axis intensity based on the Huygens–Fresnel principle. *Journal of the Optical Society of America B*, v. 15, n. 11, p. 2742–2747, 1998.
- SAMINEMI, P.; et al. Measurements of nonlinear refractive index in scattering media. *Optics Express*, v. 18, p. 12727–12735, 2010.
- SATO, Y.; et al. Study on ultrafast dynamic behaviors of different nonlinear refractive index components in CS_2 using a femtosecond interferometer. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 36, p. 2109–2115, 1997.
- SCHUBERT M.; WILHELMI, B. *Nonlinear optics and quantum electronics*. [S.I.]: Wiley Sons, 1986.
- SHEIK-BAHAE, M.; et al. Z-scan: A simple and sensitive technique for nonlinear refraction measurements. *Nonlinear Optical Properties of Materials*, v. 1148, p. 41–51, 1989.
- SHEIK-BAHAE, M.; et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- SHEIK-BAHAE, M.; et al. Nonlinear refraction and optical limiting in thick media. *Optical Engineering*, v. 30, p. 1228–1235, 1991.
- SHEIK-BAHAE M.; HASSELBECK, M. P. Third order optical nonlinearities. *OSA Handbook of Optics*, v. 4, 2000.
- SHELDON, S. J.; et al. Laser-induced thermal lens effect: A new theoretical model. *Applied Optics*, v. 21, p. 1663–1669, 1982.
- SHEN, Y. R. *Principles of nonlinear optics*. [S.I.]: Wiley Interscience, 2002.
- SHRIK, J. S.; et al. Optical limiter using a lead phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, v. 63, p. 1880–1882, 1993.
- SIEGMAN, A. E. *Lasers*. [S.I.]: University Science Books, 1986.
- SUN Z. A.; MARTINEZ, A.; WANG, F. Optical modulators with 2D layered materials. *Nature Photon*, v. 10, p. 227–238, 2016.
- SUTHERLAND, R. L. *Handbook of Nonlinear Optics*. [S.I.]: New York: Marcel Dekker, 1996.
- TSUTSUI Y.; NOGAMI, M.; et al. Tuned longitudinal surface plasmon resonance and third-order nonlinear optical properties of gold nanorods. *Nanotechnology*, v. 22, p. 275203(1–7), 2011.

-
- TZER-HSIANG, H.; et al. The transient optical Kerr effect of simple liquids studied with an ultrashort laser with variable pulsewidth. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of Quantum Electronics*, v. 2, n. 3, p. 756–768, 1996.
- WANG, Z.; et al. Controlling random lasing with three-dimensional plasmonic nanorod metamaterials. *Nano Letters*, v. 16, p. 2471–2477, 2016.
- WEAIRE, D.; et al. Effect of low-power nonlinear refraction on laser beam propagation in InSb. *Optics Letters*, v. 4, p. 331–333, 1974.
- WILLIAMS, W. E.; et al. Optical switching and n_2 measurements in CS_2 . *IEEE J. Quantum Electron*, v. 9, p. 1064–1071, 1984.
- YAO K.; LIU, Y. Plasmonic metamaterials. *Nanotechnology Reviews*, v. 3, p. 177–210, 2014.
- YU N.; CAPASSO, F. Flat optics with designer metasurfaces. *Nature Materials*, v. 13, p. 139–150, 2014.
- ZHANG, Q.; et al. High-capacity optical long data memory based on enhanced Young's modulus in nanoplasmonic hybrid glass composites. *Nature Communications*, v. 9, n. 1183, 2018.
- ZHANG Y. X.; WANG, Y. H. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: A review. *RSC Advances*, v. 7, p. 45129–45144, 2017.

APÊNDICE A – TEORIA DE MIE

Em 1908, Gustav Mie desenvolveu uma teoria para estudar propriedades, como absorção e espalhamento, de partículas metálicas com base na solução das equações de Maxwell (MIE, 1908). Mie supôs uma onda eletromagnética plana incidindo em nanopartículas metálicas esféricas submersas em um meio líquido com índice de refração real. Por serem metálicas, as partículas apresentam índice de refração complexo. A solução das equações de Maxwell baseia-se na expansão dos campos eletromagnéticos em multipolos, cujos coeficientes são determinados pelas condições de contorno na interface entre as nanopartículas metálicas e o meio. A solução é escrita em termos das eficiências de Mie, definidas como a seção transversal por unidade de área. Para uma nanopartícula esférica com área πR^2 , as eficiências de extinção, espalhamento e absorção são dadas, respectivamente, por (DUQUE J. S.; BLANDÓN; RIASCOS, 2017), (PRASHANT; et al, 2006):

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (\text{A.1})$$

$$Q_{esp} = \frac{\sigma_{esp}}{\pi R^2} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n| + |b_n|) \quad (\text{A.2})$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{esp} \quad (\text{A.3})$$

onde $x = 2\pi mR/\lambda_0$ é um parâmetro adimensional, m é o índice de refração real, R é o raio da partícula, λ_0 é o comprimento de onda do campo incidente, a_n e b_n são os coeficientes da expansão, dados por:

$$a_n = \frac{\psi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\xi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (\text{A.4})$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\xi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (\text{A.5})$$

onde $\psi_n(x)$ e $\xi_n(x)$ são as funções Ricatti-Bessel, descritas por:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+1/2}(x) \quad (\text{A.6})$$

$$\xi_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} (J_{n+1/2}(x) + iY_{n+1/2}(x)) \quad (\text{A.7})$$

$J_n(x)$ e $Y_n(x)$ são as funções de Bessel de primeira e segunda ordem, respectivamente, como definidas em (JACKSON, 1999).

Sendo os primeiros termos dos coeficientes de Mie dominantes, os campos eletromagnéticos podem ser aproximados através da aproximação de Rayleigh (MATZLER, 2002),

$$a_1^e = -\frac{i2x^3}{3} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} + O(x^5) \quad (\text{A.8})$$

$$b_1^m = -\frac{i2x^3}{3} \frac{\mu - 1}{\mu + 2} + O(x^5) \quad (\text{A.9})$$

Note que $\varepsilon \neq -2$ na equação A.8, de modo a evitar divergência de a_1^e , ou seja, das eficiências de Mie. Para materiais no visível, $\mu = 1$ na equação A.9. A ressonância de plasmon localizado na superfície (PLS) acontece no comprimento de onda em que Q_{abs} e Q_{esp} atingem seu valor máximo, nesse caso a nuvem de elétrons da partícula metálica oscila na sua máxima amplitude (DUQUE J. S.; BLANDÓN; RIASCOS, 2017).

Para nanopartículas metálicas com forma arbitrária é comum utilizar métodos computacionais devido a complexidade dos cálculos, em particular, o método de aproximação dipolo discreto (DDA) se mostrou bastante eficaz e flexível. Os cálculos utilizando o método DAA aplicado a nanobastões pode ser encontrado com detalhes em (LEE; EL-SAYED, 2005), onde é considerado que a onda eletromagnética propaga perpendicularmente ao eixo óptico do nanobastão. Neste caso, a geometria dos nanobastões é considerada como um cilindro tampado por dois hemisférios e seu tamanho é descrito em termos de um raio efetivo, que representa o raio de uma esfera contendo o mesmo volume da partícula, dado por (PRASHANT; et al, 2006):

$$r_{eff} = \left(\frac{3V}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{A.10})$$

onde V é o volume da partícula.