



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

## **TESE DE DOUTORADO**

**ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR DE COMPOSTOS DE METAL DE  
TRANSIÇÃO E UM CO-POLÍMERO FLUORENO-BENZOTIADIAZOL**

por

**Hans Anderson García Mejía**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

**Banca Examinadora:**

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador - DF-UFPE)

Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes (DF-UFPE)

Prof. Antonio Azevedo da Costa (DF-UFPE)

Prof. Jandir Miguel Hickmann (IF-UFAL)

Prof. Sérgio Carlos Zílio (IFSC-USP)

Recife - PE, Brasil  
Dezembro - 2012

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

García Mejía, Hans Anderson.

Espectroscopia não linear de compostos de metal de transição e um co-polímero fluoreno-benzotiadiazol / Hans Anderson Garcia Mejia – Recife: O Autor, 2012. 143 p. : il. fig. tab.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2012.  
Inclui bibliografia.

1. Óptica não-linear. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Filmes finos – propriedades ópticas. 4. Óxidos de metal de transição. I. Araújo, Cid Bartolomeu. (orientador). II. Título.

535.2

(22. ed.)

FQ 2013-02



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

---

## **Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado**

---

**Hans Anderson García Mejía**

### **ESPECTROCOPIA NÃO LINEAR DE COMPOSTOS DE METAL DE TRANSIÇÃO E UM CO-POLÍMERO FLUORENO-BENZOTIADIAZOL**

A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Anderson Stevens Leônidas Gomes, Antonio Azevedo da Costa, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Jandir Miguel Hickmann, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Sérgio Carlos Zílio, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos, consideram o candidato:

( X ) Aprovado                      ( ) Reprovado                      ( ) Em exigência

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

---

Prof. Cid Bartolomeu de Araújo  
Presidente e Orientador

---

Prof. Anderson Stevens Leônidas Gomes

---

Prof. Antonio Azevedo da Costa

---

Prof. Jandir Miguel Hickmann

---

Prof. Sérgio Carlos Zílio

# Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha esposa Cristiane Caetano dos Passos por todos os anos de constante entrega e paciência. A minha outra motivação Ana Clara Passos García. Agradecer a minha Família, especialmente José García e minha querida Madre Oliva Mejia, Abuela e Irmãos. A Dona Carminha Caetano e Jeicobich, a veja só Lu, a Rosy Mery, Jacyntia, Ro, Karol. También agradezco a Sabina Cañon, a su memoria.

Ao Professor Cid, gostaria de lhe agradecer pelo aprendizado. Pelo seu Profissionalismo e Humildade, grandes virtudes.

Aos professores do Departamento de Física da UFPE pelas lições de Física recebidas. Aos Funcionários do DF, Marcos, Virginia, Carlos, Claudésio, Paulo, obrigado. Aos companheiros de Laboratório e pesquisa, Ronaldo fenômeno Melo, Renato Gaucho, Albert, Jamil, Denise ao Master Euclides por sua gentileza. Ao companheiro de Vicissitudes Anderson Amaral. Ao Murilão dono da alegria. Agradecimentos a Gemima que ajudou a acreditar. Um obrigado para um cara motivado, Robson da Silva o cara dos litros de síntese Química. A Kelly Jorge (Fera do ITA) que deu uma força grande no final. Ao grande experimental Falcão Filho por sua ajuda em momentos críticos.

Aos amigos pelos lindos momentos: careliecer, mialfox, esteban.espinosa.vidal, diego.rativa, lagomezma, Ñapolski, wraysth, dangelo28, alejocro, franciscoeronI, ernestov, Ramayo La Fiera Humana, a Xavier, ao Lord Galindez. Aos Amigos brucesanchez, cc.mejia, diegofernando.oviedo com os quais compartilhe grandes momentos.

Finalmente, um Agradecimento especial ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

# Índice

<b>Resumo</b> .....	7
<b>Abstract</b> .....	9
<b>Introdução</b> .....	11

## **Capítulo 1: Conceito e técnicas e experimentais**

1.1 Interação da luz com o meio no regime não linear.....	16
1.1.1 Equações de Maxwell e polarização não linear.....	16
1.1.2 Índice de refração dependente de intensidade.....	20
1.1.3 Origem física das contribuições ao índice de refração não linear.....	22
1.2 A técnica de varredura – Z.....	24
1.3 Técnica de varredura – Z usando lasers de alta taxa de repetição.....	29
1.4 Técnica de excitação e prova para estudo da absorção transiente.....	34

## **Capítulo 2: Propriedades ópticas não lineares de colóides**.....38

2.1 Susceptibilidades de terceira e quinta ordem de nanopartículas de tetra óxido de cobalto disperso em n-heptano.....	38
2.1.1 Experimento.....	40
2.1.2 Resultados e Discussões.....	43
2.2 Reversão de sinal dos coeficientes de refração e absorção não linear de nanopartículas de hexacarbonil de vanádio em acetona.	
2.2 Introdução.....	51
2.2.1 Experimento.....	52
2.2.2 Resultados e discussões.....	54
2.3 Propriedades ópticas não lineares de nanopartículas de $\gamma - Fe_2O_3$ em hospedeiros diferentes.	
2.3 Introdução.....	72
2.3.1 Experimento.....	73

2.3.2 Resultados e discussões.....	74
------------------------------------	----

**Capítulo 3: Propriedades ópticas não lineares de filmes finos de óxido de ferro,  $\alpha - Fe_2O_3$ , e óxido de cobalto,  $Co_3O_4$  em 800 nm.**

3.1 Introdução.....	84
3.2 Experimento.....	86
3.3 Resultados e discussões.....	86

**Capítulo 4: Propriedades ópticas não lineares de nanobastões e nanofios de telúrio.**

4.1 Introdução.....	99
4.2 Experimento.....	101
4.3 Resultados e discussões.....	102

**Capítulo 5: Dinâmica ultrarrápida e excitação de dois fótons de um polímero.**

5.1 Introdução.....	111
5.2 Experimento.....	112
5.3 Resultados e discussões.....	115
5.3.1 Absorção não linear.....	116
5.3.2 Dinâmica de estado excitado.....	121

**Capítulo 6: Conclusões e Perspectivas.....**124

# Resumo

Nesta tese foram estudadas as propriedades ópticas não lineares de nanopartículas (NPs) e filmes de compostos de metal de transição; nanoestruturas de telúrio e um copolímero (benzotiadiazol - fluoreno).

Os estudos dos sistemas coloidais contendo NPs de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$ , e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram feitos em 532 nm com pulsos de 80 picosegundos. No caso dos colóides contendo NPs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as medições de refração não linear e absorção não linear demonstraram uma resposta NL que inclui contribuições de terceira e quinta ordem. O comportamento de uma suspensão coloidal com NPs de  $\text{V}(\text{CO})_6$  exibe uma competição entre os efeitos de absorção saturada, absorção de estado excitado e absorção de dois fótons. Como consequência desta competição, a resposta de refração não linear das NPs muda de auto-desfocalização para auto-focalização quando a intensidade do laser incidente aumenta. Colóides com NPs de óxido de ferro com tamanhos de 4.5 nm e 11 nm recobertas com ácido oleico e ácido cítrico, respectivamente, foram estudados. Os resultados mostram que o tamanho tem um importante efeito sobre a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem destes sistemas.

Também foram estudados filmes de óxido de ferro e óxido de cobalto no infravermelho próximo. Valores do índice de refração não linear,  $n_2$ , da ordem de  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$  foram medidos para ambos os filmes em 800 nm com pulsos de 150 fs. Além disso foi observado que o coeficiente de absorção não linear para o filme de óxido de ferro é desprezível. Por outro lado o filme de óxido de cobalto mostra uma forte absorção saturada e o coeficiente de absorção não linear estimado é da ordem de  $10^{-5} \text{ cm}/\text{W}$ .

As propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de nanoestruturas de telúrio estudadas em 532 nm com pulsos de 80 ps podem ser resumidas numa inversão dependente de intensidade do sinal de absorção saturada para absorção saturada reversa.

Finalmente, através de medições de varredura z com pulsos de 100 fs em 800 nm e excitação (400 nm) - prova (500 nm), foram também estudadas as propriedades de absorção não linear resonante por dois fótons com a transição  $S_0 \rightarrow S_1$  e dinâmica de estado excitado através da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  de um novo polímero doador – receptor (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF).

# Abstract

In this thesis, we studied the nonlinear optical properties of nanoparticles and films of transition metal compounds; tellurium nanostructures and a copolymer (benzothiadiazole-fluorene).

Studies of the colloidal systems with  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$ , and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NPs were made at 532 nm with pulses of 80 ps. In the case of colloids containing  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NPs the measurements of NL refraction and NL absorption at 532 nm it was observed that includes contributions of third and fifth order.

The behavior of a colloidal suspension with  $\text{V}(\text{CO})_6$  NPs displays a competition between the saturated absorption effects, excited state absorption and two photon absorption. As a result of this competition, the NL refractive index of the NPs changes from self-defocusing to self-focusing when the incident laser intensity increases. Colloids with iron oxide NPs with sizes of 4.5 nm and 11 nm, coated with oleic acid and citric acid, respectively, were also studied. The results show that the size has a significant effect on the imaginary part of third order susceptibility of these systems.

We also studied films iron oxide and cobalt oxide in the near infrared. Values of the NL refractive index  $n_2$ , around  $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$  were measured for both films at 800 nm with 150 fs pulses. Moreover, a NL absorption coefficient negligible for the iron oxide film was observed. However, the cobalt oxide film shows a strong saturated absorption and NL absorption coefficient is  $\approx 10^{-5} \text{ cm} / \text{W}$ .

The NL optical properties of tellurium nanostructures 1D studied at 532 nm with 80 ps can be summarized in an intensity dependent inversion of the saturated absorption signal to reverse saturable absorption.

Finally, using the Z-Scan technique with 150 fs pulses at 800 nm and experiments of excitation (400 nm) and probe (500 nm), we studied the NL properties due to the two photons absorption resonant with the transition  $S_0 \rightarrow S_1$  and the dynamic of the excited state transition  $S_0 \rightarrow S_1$  of a new polymer donor – receptor (LaPPS 40) in a solution of tetrahydrofuran (THF).

# Introdução

A procura de novos materiais com alta não linearidade de terceira ordem com resposta não linear (NL) ultrarrápida, ou materiais que apresentem contribuições de alta ordem é motivada pelo desenvolvimento de dispositivos com potenciais aplicações em computação óptica, processamento óptico, limitação óptica, propagação de sólitons, etc.

A resposta NL de interesse apresenta comportamento refrativo e absorutivo. No caso geral, o índice de refração pode ser escrito na forma:

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + n_2 I + n_4 I^2 + \dots,$$

onde  $n_0$  é o índice de refração linear;  $n_2$  e  $n_4$  são os índices de refração não lineares responsáveis pelos processos de terceira e quinta ordem, respectivamente; e  $I$  é a intensidade do laser incidente. Similarmente, efeitos absorptivos não lineares podem ser expressos através de um coeficiente de absorção,  $\alpha$ , dependente da intensidade da luz, dado como

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I + \alpha_4 I^2 + \dots$$

De forma geral para baixas intensidades as mudanças do índice de refração não linear,  $\Delta n$ , são devidas principalmente a um processo de terceira ordem, isto é  $n_2 \propto \text{Re}[\chi^3]$ . Porém, para intensidades mais altas, contribuições de alta ordem podem ser importantes e de natureza diferente [1-4]. Por exemplo, Falcão-Filho *et al.* [3], estudaram colóides contendo NPs de prata. Ele atribuiu a origem da não linearidade de alta ordem a efeitos de campo local consequência da diferença entre a função dielétrica da NP de prata e do hospedeiro.

Falcão-Filho *et al.* [3], concluíram também que este colóide pode ser útil para estudar propagação de solitons espaciais quando  $n_2$  e  $n_4$  tem sinais opostos. Por outro lado, A. Said *et al.*, [4] estudaram não linearidades de quinta ordem em semicondutores ZnSe, GaAs, CdTe, e ZnTe a qual teria sua origem em excitação dos portadores de carga. Deste modo, além da motivação desde um ponto de vista de aplicações em fotônica, a procura de materiais com contribuições  $\chi^{(3)}(\alpha_2, n_2)$ ,  $\chi^{(5)}(\alpha_4, n_4)$ ,  $\chi^{(7)}$  *etc* é de importância fundamental e prática.

Em conexão com o que foi dito anteriormente, quando um feixe de luz se propaga dentro de um meio, este modifica sua própria propagação consequência da interação com o meio [5]. As equações que descrevem as modificações da fase e amplitude do campo elétrico são dadas por:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I) k, \quad (1)$$

$$\frac{dI}{dz'} = -\alpha(I) I, \quad (2)$$

onde  $k$  é o número de onda. A equação (1) descreve modificações da fase do campo elétrico consequência de variações no índice de refração. Processos ópticos não lineares contribuindo para a variação no índice de refração são o efeito Kerr, processos térmicos, geração de portadores livres por dois fótons, e não linearidades de alta ordem. Por outro lado, a modificação da amplitude do campo elétrico como consequência de variações no coeficiente de absorção é descrito pela equação (2). Processos tais como mudanças no coeficiente de absorção devido a dois fótons ou mudanças no coeficiente de absorção devido

a portadores livres, dão uma ideia de possíveis contribuições à amplitude do campo elétrico durante sua propagação [4,6]. De forma geral, a determinação dos diferentes processos contribuindo na modificação da propagação do campo elétrico dentro do meio é realizado [6] solucionando este conjunto de equações acopladas, porém um procedimento mais simples o qual se baseia na técnica de *varredura Z* é utilizado nesta tese. A separação das contribuições de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ , e quinta ordem,  $\chi^{(5)}$ , na refração ( $n_2, n_4$ ) e absorção ( $\alpha_2, \alpha_4$ ) pelo método de *varredura Z* foi demonstrado em [3,4]. Basicamente se utiliza o fato que a variação de transmitância numa medida de *varredura Z* de fenda fechada e fenda aberta (ver capítulo 1) estão relacionadas com as diferentes contribuições à refração e absorção por:

$$\frac{|\Delta T_{refração}|}{I} \propto (n_2 + n_4 I + n_6 I^2 \dots), \quad (3)$$

$$\frac{|\Delta T_{absorção}|}{I} \propto (\alpha_2 + \alpha_4 I + \alpha_6 I^2 \dots). \quad (4)$$

Dentre os materiais com potenciais aplicações em fotônica, os óxidos de metal de transição, (TMO) e alguns materiais orgânicos têm atraído um grande interesse devido à suas grandes não linearidades ópticas [7] e a uma performance de limitação óptica eficiente [8]. Há grandes esforços para estudar os mecanismos de limitação óptica, pois é conhecido que a performance é melhorada quando um ou mais de um processo de absorção não linear tal como absorção de estado excitado (ESA) induzido por dois fótons, absorção de dois fótons (TPA), espalhamento induzido/desfocalização térmica, etc estão contribuindo [9]. Por outro

lado, um conhecimento dos tempos de vida do estados excitados do material pode servir como ferramenta nesta procura. Por exemplo, acumulação de população em um certo estado excitado por dois fótons poderia ser útil para se conseguir uma transição deste estado excitado acessível por dois fótons e assim se pode obter um limitador óptico relacionado com absorção de estado excitado (ESA) induzido por dois fótons (TPA).

Neste sentido, nesta tese foram estudadas as propriedades ópticas não lineares de nanopartículas e filmes de compostos de metal de transição. Entre as nanopartículas de interesse temos  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Filmes de óxido de ferro e óxido de cobalto foram estudados no infravermelho próximo. Absorção não linear e dinâmica ultrarápida de um novo polímero doador – receptor foi estudado em 800 nm com pulsos de fentosegundos. Foram também estudadas as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de nanoestruturas de telúrio 1D.

A presente tese está dividida da seguinte forma: no primeiro capítulo são descritas sucintamente as duas técnicas experimentais utilizadas como também a física subjacente. O segundo capítulo trata do estudo de colóides contendo nanopartículas de tetra – óxido de cobalto, hexacarbonil de vanádio e óxido de ferro. O estudo destes sistemas coloidais foi feito em 532 nm utilizando pulsos de 80 ps. O terceiro capítulo trata do estudo de filmes de óxido de ferro fase alpha e tetra – óxido de cobalto. O estudo foi feito em 800 nm com pulsos de 150 fs utilizando a técnica de *varredura - Z* com controle de efeitos térmicos. O quarto capítulo foi dedicado ao estudo de duas nanoestruturas de telúrio. Este estudo foi feito com a técnica de *varredura - z* em 532 nm utilizando pulsos de 80 ps. No quinto capítulo foi estudado um novo polímero doador – receptor (LaPPS40). A técnica de *varredura- z* em 800 nm com pulsos de fentosegundos e absorção transiente com resolução

em femtosegundos foram utilizadas. Absorção não linear de dois fótons e a dinâmica ultrarrápida foram reportadas. Finalmente, as principais conclusões e perspectivas são mencionadas.

# CAPÍTULO 1

## 1. CONCEITOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados aspectos básicos relacionados com o fenômeno de modificação do índice de refração induzido opticamente. Também são discutidas técnicas experimentais da espectroscopia não linear usada nesta tese para entender as propriedades ópticas não lineares de diferentes sistemas.

### 1.1 Interação da luz com o meio no regime não linear.

Nesta seção apresentaremos alguns aspectos importantes para descrição das não linearidades de terceira ordem, particularmente mudanças no índice de refração do meio, que são induzidas em consequência da interação com a luz.

#### 1.1.1 Equações de Maxwell e polarização não linear.

Consideremos um meio não condutor e não magnético com elétrons fortemente ligados aos núcleos atômicos. Para tratar a interação da luz com o meio dielétrico, utiliza-se o formalismo desenvolvido por Maxwell em 1860. Suas equações na forma vetorial são:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (7)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (8)$$

onde os símbolos  $\vec{E}, \vec{D}, \vec{H}, \vec{B}, \vec{J}$  e  $\rho$  denotam os vetores de campo elétrico, deslocamento dielétrico, campo magnético, indução magnética, densidade de corrente livres e de cargas livres no material, respectivamente. Para materiais não magnéticos na ausência de cargas livres e correntes, têm-se:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (9)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (10)$$

$$\rho = 0; \quad e \quad \vec{J} = 0, \quad (11)$$

onde  $\vec{P}$ , é o vetor de polarização induzida no meio,  $\varepsilon_0$  e  $\mu_0$  são a permissividade e a permeabilidade do espaço livre, respectivamente.

A origem da polarização não linear pode ser entendida em nível microscópico considerando que na presença de um campo elétrico externo, os átomos ou moléculas do meio podem responder de duas formas:

2.2.1 Uma transição real de certa quantidade de átomos ou moléculas a partir de um estado quântico próprio a outro - processos ressonantes.

2.2.1 Perturbação da distribuição de carga dentro de um átomo ou molécula sem mudança nas populações dos estados atômicos - processos não ressonantes.

O primeiro caso é predominante para interações ressonantes e o segundo é predominante para interações fora de ressonância. Nesta aproximação de dipolo induzido, o campo aplicado polariza as moléculas do meio, induzindo um momento de dipolo dado por [10]:

$$\vec{\mu}_{induz} = -q\vec{r}, \quad (12)$$

onde  $q$  é carga eletrônica e  $\vec{r}$  é o deslocamento induzido pelo campo. A polarização total, resultante desse dipolo induzido pode ser descrita como [10]:

$$\vec{P} = -Nq\vec{r}, \quad (13)$$

onde  $N$  é a densidade de elétrons no meio.

Se a amplitude do campo aplicado é muito menor que a amplitude do campo inter-atômico ( $\sim 10^8$  V/cm) as cargas do meio comportam-se como osciladores harmônicos e a polarização induzida dependerá linearmente do campo. Neste caso a polarização linear é expressa em termos da susceptibilidade de primeira ordem,  $\chi^{(1)}$ , como [10]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E}, \quad (14)$$

sendo a susceptibilidade elétrica do material relacionada com a constante dielétrica do material por [10]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}). \quad (15)$$

Cabe ressaltar que a permissividade elétrica,  $\varepsilon$ , de um meio em frequências ópticas descreve fenômenos tais como refração e absorção linear.

Na descrição acima supusemos que as cargas sofrem pequenos deslocamentos a partir das posições de equilíbrio, sendo este comportamento harmônico. Porém, quando o campo de radiação se torna comparável com os campos internos atômicos, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização induzida tem comportamento não linear em função da amplitude do campo. Essa polarização pode ser descrita de forma aproximada, em termos de uma série de potências do campo elétrico [11,12].

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} \dots) \quad (16)$$

onde  $\chi^{(2)}$  e  $\chi^{(3)}$  são conhecidas como susceptibilidades não lineares de segunda e terceira ordem, respectivamente. Em termos gerais,  $\chi^{(n)}$  é um tensor de ordem (n+1) e possui  $3^{n+1}$  componentes. Este tensor é responsável por efeitos não lineares de n-ésima ordem. Por exemplo, a magnitude da susceptibilidade de segunda ordem (n=1) descreve processos como geração do segundo harmônico [11,12]. Por outro lado, a susceptibilidade elétrica de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ , especificamente a parte real, é responsável pela dependência do índice de refração com a intensidade. Da parte imaginária, é possível descrever o efeito de absorção de dois fótons [11]. Além desses efeitos, é possível descrever efeitos como geração de terceiro harmônico, soma ou diferença de frequências, etc [11]. Para entendermos vários aspectos da susceptibilidade de terceira ordem, particularmente o efeito Kerr óptico podemos supor que um campo elétrico monocromático plano excita o meio com amplitude  $|\vec{E}(\omega)|$ . Neste caso o campo elétrico é dado por

$$\vec{E} = |\vec{E}(\omega)| \cos(\omega t), \quad (17)$$

substituindo (17) na equação da expansão da polarização equação (16) pode-se mostrar a presença de novas componentes que se devem à polarização não linear. Para um material com não linearidade de terceira ordem, a polarização induzida é dada por:

$$P^{NL}(\omega) = \chi^{(3)} |\vec{E}(\omega)|^2 \vec{E}(\omega) \cos^3(\omega t), \quad (18)$$

usando a identidade  $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$  temos que a polarização induzida de terceira ordem tem contribuições nas frequências  $3\omega$  e  $\omega$

$$P^{NL}(\omega) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} |\vec{E}(\omega)|^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{E}(\omega)|^3 \cos(\omega t), \quad (19)$$

onde o primeiro termo está relacionado com a geração de terceiro harmônico, e o segundo termo é a parte da polarização não linear que influencia a propagação de um feixe de frequência  $\omega$ ; este termo conduz a uma contribuição não linear ao índice de refração experimentada por uma onda na frequência  $\omega$ .

### 1.1.2 Índice de refração dependente de intensidade.

Nesta seção descreveremos o processo de automodulação do campo devido à sua interação com o meio. Este é um efeito dependente de intensidade causado pela polarização não linear de terceira ordem na frequência do campo.

Portanto, considerando apenas o termo linear e cúbico nos campos a polarização total do sistema com frequência  $\omega$  é então descrita por

$$P^{total}(\omega) = \epsilon_0 \left[ \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}(\omega)|^2 \right] \mathbf{E}(\omega), \quad (20)$$

da equação (16) vemos que a susceptibilidade total é dada pelo termo linear e um termo não linear:

$$\chi_{\text{eff}} = \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\mathbf{E}(\omega)|^2, \quad (21)$$

e o índice de refração é dado por

$$n = \left(1 + \chi_{\text{eff}}\right)^{1/2} = \left(1 + \chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} |\vec{\mathbf{E}}|^2\right)^{1/2} \quad (22)$$

Supondo  $\text{Re}\chi^{(3)} \ll n_0^2$  onde  $n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2}$  é o índice de refração linear e usando uma expansão de Taylor na equação (18) temos

$$n \approx n_0 + \frac{3}{8n_0} \chi^{(3)} |\vec{\mathbf{E}}|^2 = n_0 + \frac{3\text{Re}\chi^{(3)}}{4n_0^2 \epsilon_0 c} I = n_0 + n_2 I \quad (23)$$

Assim, a equação (23) define o *índice de refração dependente de intensidade* o qual pode ser descrito pela relação

$$n = n_0 + n_2 I \quad (24)$$

onde  $n_2$  é uma constante óptica que dá a taxa na qual o índice de refração varia com o incremento da intensidade de excitação. A expressão que relaciona o índice de refração não linear com a susceptibilidade não linear é dada por

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] \quad (25)$$

Considerando  $\chi^{(3)}$  uma quantidade complexa existe a possibilidade de ocorrer perdas no meio descritas pela parte imaginária de  $\chi^{(3)}$  [13]. Desse modo, temos que o coeficiente de

absorção não linear está relacionado com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem [14]

$$\alpha_2 = \frac{3}{2} \frac{\omega}{n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (26)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo.

### **1.1.3 Origem física das contribuições ao índice de refração não linear.**

Existem vários mecanismos físicos que podem produzir uma variação induzida no índice de refração de um material. Nesta seção serão apresentados brevemente alguns dos mecanismos físicos que contribuem para o índice de refração não linear. É conhecido que o índice de refração de um material na presença de um laser intenso pode ser descrito pela relação:

$$n(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r}, t) + \Delta n(\vec{r}, t) , \quad (27)$$

onde  $n_0$  representa o índice de refração linear e  $\Delta n$  é a variação do índice refração a qual pode ter sua origem em processos eletrônicos ou não eletrônicos. Fenômenos associados a processos eletrônicos referem-se às interações radiativas entre o elétron e o campo elétrico. Como exemplos, temos a distorção eletrônica, a qual tem sua origem na polarizabilidade eletrônica não linear. Este efeito é da ordem de fentosegundos e geralmente menor em magnitude do que o efeito Kerr orientacional [11]. Por outro lado, variações de temperatura

e variações de densidade são exemplos de processos não eletrônicos. As escalas de tempo destes processos são da ordem de milissegundos. Estas variações do índice de refração podem ser descritas da seguinte forma num líquido [15]

$$\Delta n = \left( \frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \Delta T + \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \Delta T + \left( \frac{\partial n}{\partial V} \right)_T \Delta V + \Delta n_k + \Delta n_{ok} \quad (28)$$

onde o primeiro termo da equação (28) está relacionado com as mudanças na densidade e é consequência da absorção de energia que é convertida em calor. Esta variação no índice de refração dá origem a uma *lente de densidade*. O segundo termo é devido às mudanças de temperatura originando num processo de transferência de calor por condução térmica. Esta variação no índice de refração dá origem a uma *lente de temperatura*. O terceiro termo é originado pelas mudanças de volume. O quarto termo  $\Delta n_k$  representa mudanças no índice de refração consequência de mudanças na absorbância. Esta variação é conhecida como lente de população. O último termo representa uma variação no índice de refração devido ao efeito Kerr óptico. Neste caso, o campo elétrico perturba a distribuição de carga eletrônica da molécula alinhando o eixo mais polarizável com o campo aplicado, portanto originando uma anisotropia do índice de refração (este processo dá origem à *lente Kerr óptica*).

É importante destacar que as contribuições não lineares ao índice de refração  $n$ , diferem em seu tempo de resposta, magnitude e dependência com a frequência óptica da excitação. Dito de outro modo, dependendo da duração dos pulsos do laser, taxa de repetição e características do meio, é possível observar processos físicos eletrônicos e não eletrônicos com diferentes constantes de tempo [16]. Ganeev *et al.* [16], fizeram um estudo do índice

de refração não linear,  $\gamma$ , do  $\text{CS}_2$  usando a técnica de Z-scan com várias durações de pulso (fs, ps e ns). Eles observaram o crescimento de  $\gamma$  com o aumento da duração do pulso devido à influência adicional do efeito Kerr reorientacional moléculas no caso de pulsos longos de picosegundos e nanosegundos (Ver figura 1).

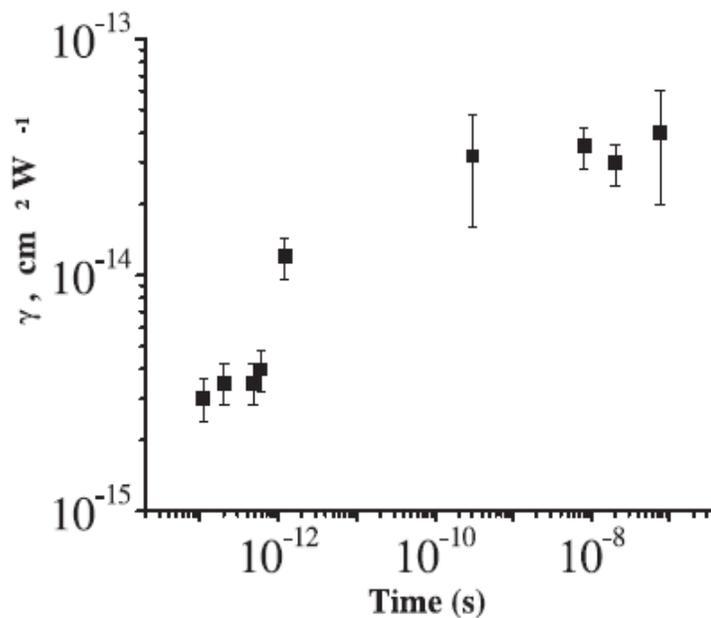


FIGURE 6 The dependence of  $\text{CS}_2$  nonlinear refractive index on pulse duration

Figura 1. Dependência do índice de refração não linear do dissulfeto de carbono,  $\text{CS}_2$ , com a duração do pulso. Figura retirada de [16].

## 1.2 A técnica de varredura-Z.

Nesta seção serão apresentados aspectos fundamentais de uma das técnicas experimentais utilizadas para medir as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de um material. Várias técnicas têm sido desenvolvidas para medir o índice de refração não linear tais como interferometria não linear, mistura de quatro ondas, entre outras. Estas técnicas são

sensíveis, mas usualmente requerem arranjos experimentais complexos. A técnica de varredura-Z de um único feixe, por sua simplicidade experimental e sensibilidade, é frequentemente usada. O método de varredura-Z (*Z-scan*) proporciona um modo simples para medir propriedades não lineares de materiais ópticos. Uma das vantagens da técnica é permitir identificar o sinal e a magnitude da não linearidade. A técnica está baseada em princípios de distorção espacial do feixe.

Na técnica *Z-scan*, um feixe Gaussiano é focalizado por uma lente, obtendo-se uma intensidade alta sobre a amostra a ser estudada. A amostra é colocada próxima à região da cintura mínima do feixe sendo deslocada ao longo do eixo óptico (direção *z*) passando pela região focal da lente. Para cada posição da amostra observam-se mudanças na intensidade transmitida através de uma abertura localizada na região de campo distante, figura 2.

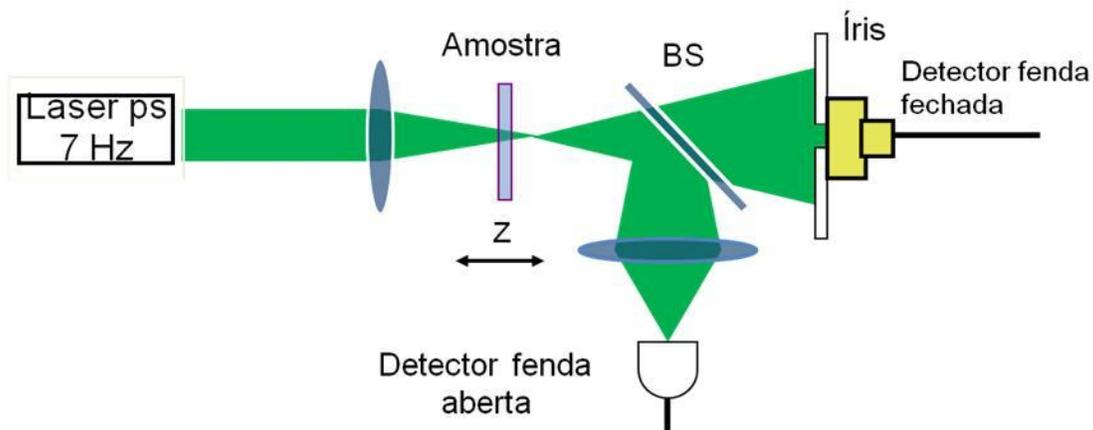


Figura 2. Diagrama esquemático da configuração de *Z-scan* convencional. O *detetor de fenda fechada* é sensível às variações da frente de onda, e dá informação da refração não linear. Quando removemos a íris (*detetor de fenda aberta*), a transmitância é insensível à distorção da frente de onda do feixe. O detetor de fenda aberta dá informação de absorção não linear.

Quando a amostra está localizada longe da cintura mínima do feixe, onde a intensidade do feixe é menor, a transmissão através da abertura é normalizada a unidade. À medida que a amostra se aproxima da região confocal, a absorção não linear induzida e o índice de refração não linear exercem uma influência forte sobre o feixe, induzindo uma mudança na fase do campo elétrico que origina uma distorção da frente de onda do feixe e, portanto modifica a intensidade detetada. A curva de transmitância normalizada característica é mostrada na figura 3 no caso de uma não linearidade positiva.

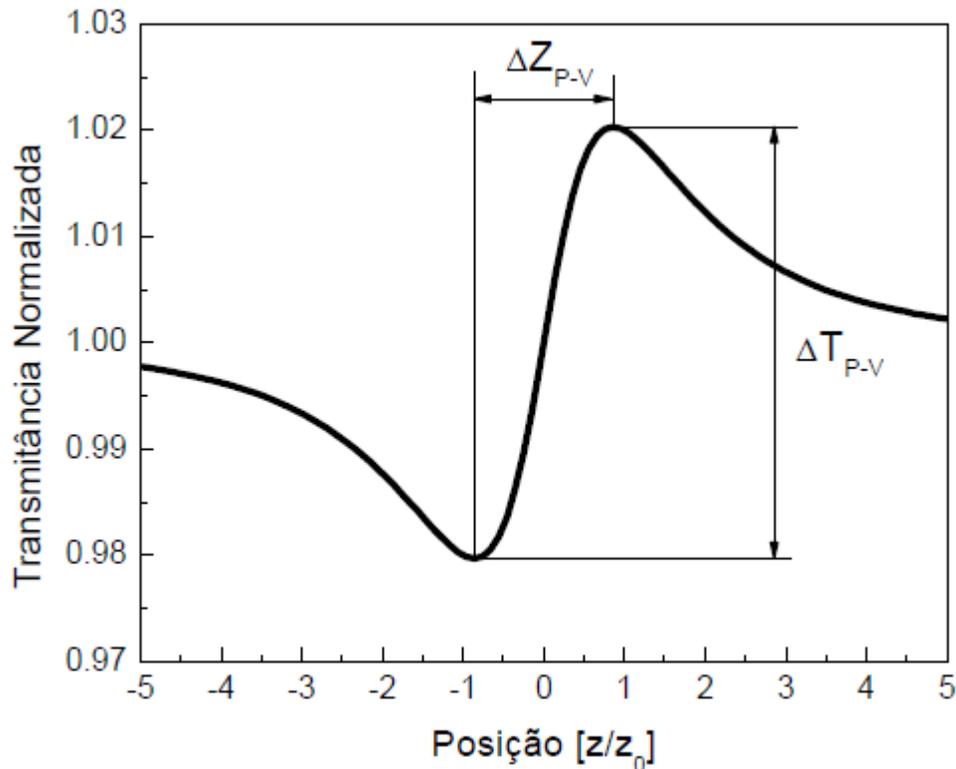


Figura 3. Curva de *Z-scan* típica numa amostra com  $n_2 > 0$ .

Considerando o caso de não linearidades cúbicas, a variação do índice de refração é proporcional à intensidade incidente, dada por:

$$\Delta n = n_2 I, \quad (29)$$

de forma que sobre o eixo óptico temos:

$$\Delta \Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} L n_2 I_0 \quad (30)$$

onde  $I_0$  é a intensidade no centro do feixe e  $\Delta \Phi_0$  a fase não linear sobre o eixo óptico. Para pequenas variações de fase numa medida de varredura – Z, é possível relacionar a variação da diferença de transmitância entre o pico e o vale,  $\Delta T_{PV}$ , com  $\Delta \Phi_0$  e abertura (íris) no campo distante  $S = 1 - \exp(-2r_a^2/w_a^2)$  [5]

$$\Delta T_{PV} = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta \Phi_0|. \quad (31)$$

Têm-se também que para não linearidades cúbicas, o pico e o vale de uma varredura Z – scan ocorrem equidistantes da posição focal. Dessa forma a distância entre o pico e o vale é dada por [5]

$$\Delta z_{PV} \approx 1.7 z_0. \quad (32)$$

Por outro lado, como já afirmado anteriormente, realizando uma medida de varredura- Z sem a abertura ( $S=1$ ) é possível determinar o coeficiente de absorção não linear. As curvas de transmitância resultantes são simétricas com relação ao plano focal, de forma tal que quando a amostra passa pela região de alta intensidade ( $z=0$ ), a absorção aumenta devido a diferentes processos tais como absorção de dois fótons, três fótons, ou absorção saturada reversa [5, 17]. Neste caso a curva de transmitância diminui no foco (ver figura 4). Se o material apresenta um comportamento de absorção saturada teríamos um aumento da transmitância no foco.

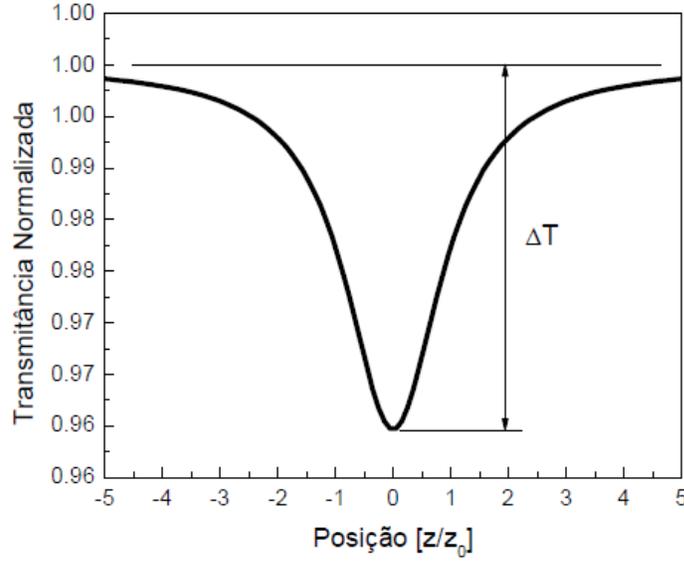


Figura 4. Curva de Z-scan típica ( $S=1$ ) num meio com coeficiente de absorção não linear positivo,  $\alpha_2 > 0$ .

Assim, uma vez que o Z –scan de fenda aberta é realizado, o coeficiente de absorção não linear de dois fótons,  $\alpha_2$ , pode ser encontrado sabendo que a transmitância é função  $z$  é definida como [5]

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0 e^{-x^2}] dx \quad (33)$$

onde  $q_0 = \alpha_2 I_{00} L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$ .

Uma descrição detalhada descrevendo o formalismo da técnica de Z-scan é encontrada em [5].

### 1.3 Técnica de varredura Z usando lasers de alta taxa de repetição.

A descrição dada a seguir é baseada nas referências [18-20]. Em princípio, o objetivo da técnica desenvolvida por Falconieri é discriminar entre as não linearidades ópticas de origem térmica e as não linearidades puramente instantâneas através do controle dos efeitos térmicos.

Diferentemente da técnica de Z-scan onde a curva de transmitância é obtida em função da posição da amostra, nesta técnica determina-se a evolução temporal da transmitância para cada posição z da amostra em relação às posições pré-focal e pós-focal. Um diagrama da montagem experimental é mostrado na figura 5.

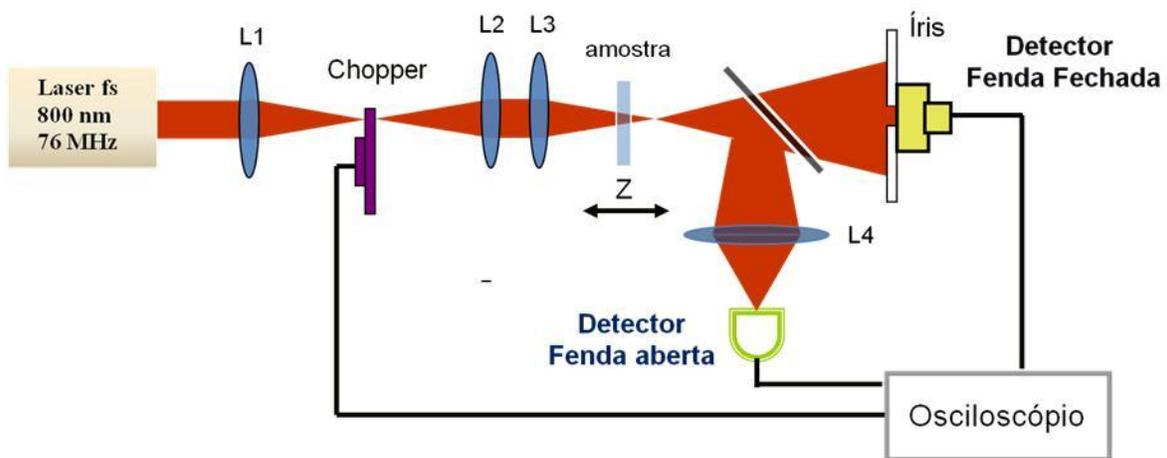


Figura 5. Esquema da técnica de varredura-Z usando lasers de alta taxa de repetição.

Neste arranjo experimental o feixe de luz passa pelo telescópio formado pelas lentes L1 e L2 para ser focalizado na amostra usando a lente L3. O sinal coletado depois da íris é enviado ao osciloscópio sendo o laser modulado pelo “chopper”. Sem o “chopper”, o qual é

responsável pelo controle dos efeitos térmicos modulando a intensidade, esta técnica não teria sucesso, pois a alta taxa de repetição cria um gradiente de temperatura, gerando-se conseqüentemente uma lente térmica dominada por efeitos de condução térmica. Para diminuir o tempo de subida do pulso (formado pelo trem de pulsos do laser), o “chopper” é colocado na cintura mínima formada pelo telescópio, obtendo-se valores da ordem de 15  $\mu$ s. Detectando este sinal para cada posição da amostra teremos a variação da curva z em função do tempo. Conhecendo a evolução temporal do sinal podemos extrapolar esta para  $t=0$  e desta forma separar as contribuições térmicas das contribuições de origem eletrônica.

Quando a amostra é iluminada por um trem de pulsos cuja separação é menor que o tempo requerido para efeitos de transferência de calor por condução térmica:

$$t_c = \frac{\omega_0^2 \rho c_p}{4\kappa}, \quad (34)$$

os efeitos térmicos não serão desprezíveis (ver figura 6), onde,  $\rho, c_p, \kappa$  são densidade, capacidade calorífica a pressão constante e condutividade térmica do material. Estas três propriedades térmicas do material definem o coeficiente de difusão térmica do meio, dado

por  $D = \frac{\rho c_p}{\kappa}$ .

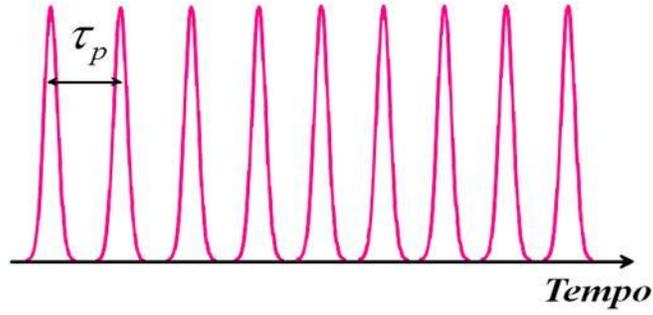


Figura 6. Em lasers de alta taxa de repetição quando  $\tau_p < t_c$  os efeitos térmicos não são desprezíveis. A mudança térmica do índice de refração induzida pelo pulso precedente, afeta a medição do seguinte pulso.

Normalmente o coeficiente de difusão de líquidos e vidros são da ordem de  $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , e neste caso o tempo requerido para dissipação do calor seria da ordem de  $40 \text{ } \mu\text{seg}$ . Portanto, quando a taxa de repetição do laser é maior que dezenas de **kHz** e a amostra não retorna à temperatura de equilíbrio no tempo entre pulsos, efeitos de lente térmica dominariam a medida [18].

Falconieri [18], encontrou uma expressão para a transmitância normalizada termo-óptica para diferentes processos de absorção como função do tempo e posição da amostra em relação ao foco dada por :

$$T(\xi, t) = 1 + \frac{g(q)}{q} \frac{1}{(1 + \xi^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left( \frac{2q\xi}{\left[ (2q+1)^2 + \xi^2 \right] \frac{t_c(\xi)}{2qt} + 2q + 1 + \xi^2} \right), \quad (35)$$

onde  $\xi = \frac{z}{z_0}$ ,

$$\mathcal{G}(q) = kL \frac{qh\nu H(q)N\sigma f}{2\pi\kappa} \frac{dn}{dT} \left( \frac{2}{\pi\omega_0^2} \right)^{q-1}, \quad (36)$$

onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $L$  é o comprimento da amostra,  $q$  é a ordem do processo multifotônico ( $q=1,2,3$  para absorção linear, de dois e três fótons, respectivamente),  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $H(q)$  é a integral da potência óptica no tempo de duração do pulso,  $\sigma$  é a seção transversal de absorção multifotônica,  $f$  é a taxa de repetição do laser,  $n$  é o índice de refração e  $T$  é a temperatura.

A figura 7 mostra o sinal de Z-scan descrito pela equação 35, em função da posição da amostra, correspondente a um processo termo-óptico devido à absorção de um fóton ( $q=1$ ) e para um valor de potencia de lente térmica de  $\mathcal{G}(q) = 1$ . Na figura se observa que quanto maior for o tempo de medida  $t > t_c(\zeta = 0)$  maior é a amplitude da transmitância relacionada com o efeito térmico, onde  $t_c(\zeta = 0)$  é o tempo de formação da lente térmica. Como se observa da figura 7, a amplitude pico-vale,  $\Delta T_{pv}$ , e a diferença entre as distancias do pico e do vale,  $\Delta \zeta_{pv}$ , dependem do procesos de absorção e de  $\tau$  [18].

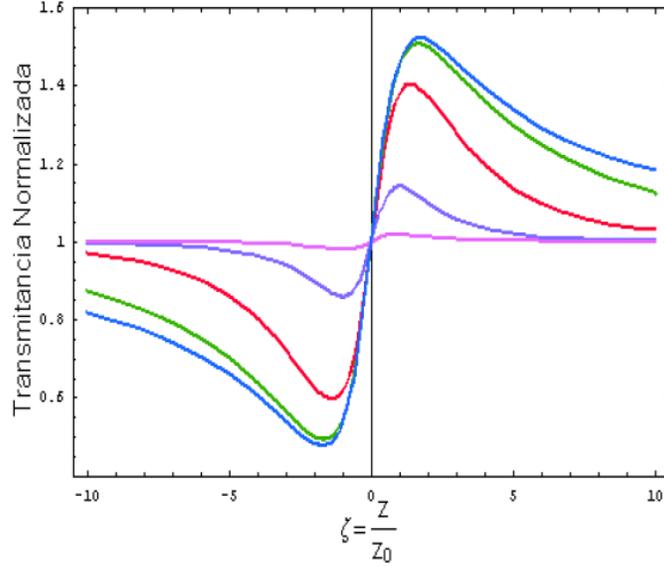


Figura 7. Sinal de Z-scan termo-óptico para absorção de um fóton ( $q=1$ ),  $\tau = 0,1$  (cor purpura) é o sinal de menor amplitude,  $\tau = 1$  (cor azul claro),  $\tau = 10$  (cor vermelho),  $\tau = 100$  (cor verde),  $\tau = 1000$  (cor azul escuro) é o sinal de maior amplitude.  $\tau = \frac{t}{t_c}(\zeta = 0)$

Utilizando a equação (35) é possível ajustar as curvas de evolução temporal da transmitância e conseqüentemente obter a variação de transmitância de origem eletrônica, que seria dada por:

$$\Delta T(\xi, t = 0) = T(\xi_{prefocal}, t = 0) - T(\xi_{posfocal}, t = 0). \quad (37)$$

É fácil observar que o comportamento temporal da transmitância para um dado valor de

$\xi = \frac{z}{z_0}$  é regido pela tangente inversa que têm um comportamento aproximadamente

exponencial na janela de medida de aproximadamente 1 ms. Devido à simplicidade da

função exponencial em relação à função tangente inversa a determinação dos parâmetros é

feita utilizando uma exponencial simples para extrapolar as curvas de evolução temporal

para  $t=0$ . Deste modo é possível inferir a transmitância normalizada representativa de um único pulso. As expressões de ajuste são dadas por :

$$T_{\text{Prefocal}}(t) = A_{\text{Prefocal}} e^{-t/\tau_{\text{prefocal}}} + T_{\text{Prefocal}}(\infty), \quad (38)$$

$$T_{\text{Postfocal}}(t) = A_{\text{Postfocal}} e^{-t/\tau_{\text{postfocal}}} + T_{\text{Postfocal}}(\infty), \quad (39)$$

onde  $T$  denota transmitância,  $A$  e  $\tau$  são parâmetros do ajuste. Cabe mencionar que  $\tau$  é uma constante de tempo relacionada com a constante de tempo característica de efeitos de condução térmica dada por :

$$\tau_c = \frac{w^2(z)}{4D} = \frac{\omega_0^2}{4D} \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]. \quad (40)$$

## 1.4 Técnica de excitação e prova para estudo da absorção transiente.

Outra técnica experimental utilizada neste trabalho é a espectroscopia de excitação e prova. Basicamente esta técnica é usada para investigar a dinâmica de estado excitado de sistemas físicos [21]. Em um esquema de excitação e prova como ilustrado na figura 8, o sistema é preparado em um estado excitado absorvendo luz de um *feixe de excitação*, o qual é ressonante com uma determinada transição do sistema; isto significa que população é

colocada no respectivo estado excitado de interesse. A evolução no tempo da população é monitorada com um segundo pulso, chamado de *prova*, que chega na amostra com um tempo de atraso,  $\tau$ , relativo ao pulso de excitação. Variando-se o atraso relativo entre os dois pulsos pode-se mapear no tempo as variações de absorção da amostra como função de  $\tau$ . Para uma descrição mais detalhada do arranjo experimental utilizado ver capítulo 5.

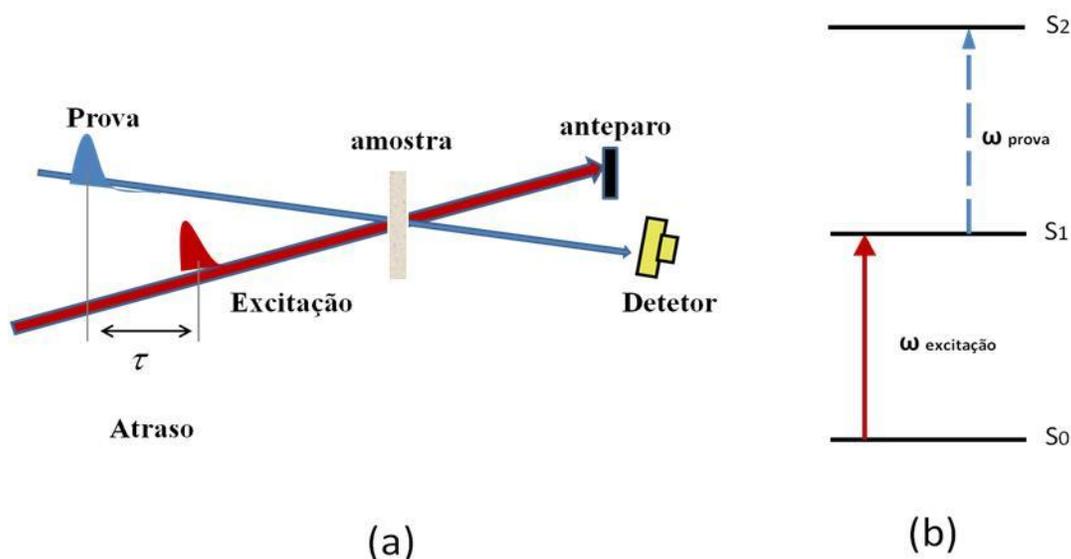


Figura 8. (a) Esquema simplificado de um arranjo experimental para espectroscopia de absorção transiente. (b) O sistema é preparado em um estado excitado absorvendo luz do feixe de excitação o qual é ressonante com a transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Além disso o feixe de prova está em ressonância com o estado  $S_2$ ; deste modo, absorção de estado excitado será observado.

Existem três processos que em geral contribuem para o sinal de absorção transiente de excitação e prova. Primeiro o pulso de excitação excita o sistema do estado fundamental  $S_0$  para um estado excitado superior  $S_i$ . Uma vez que população é transferida do estado fundamental para o estado excitado pode dar-se o fato do feixe de prova ser absorvido menos se a prova se encontra na região espectral da banda de absorção  $S_0$  e consequentemente mais luz da frequência particular entrará ao detector. Portanto, um

decréscimo do sinal de absorção transiente é detectado ( $\Delta A < 0$ ) (Caso 1) – Ver figura 9 (a). No segundo caso, se um processo de emissão estimulada acontece na região espectral do feixe de prova causando ganho na prova, é detectado um decréscimo do sinal de absorção transiente (figura 9 (b)). No terceiro caso, a população do estado excitado pode ser conduzida para estados excitados superiores se o feixe de prova está em ressonância com transições de estado excitado permitidas (figura 9 (c)) [22,23]. Neste caso menos luz passa na amostra em comparação com os dois casos anteriores e, portanto um crescimento do sinal de absorção transiente é detectado ( $\Delta A > 0$ ). O gráfico de  $\Delta A(\lambda, \tau)$  é chamado de absorção transiente no comprimento de onda do feixe de prova. O transiente basicamente descreve o comportamento dinâmico do sistema [22,23].

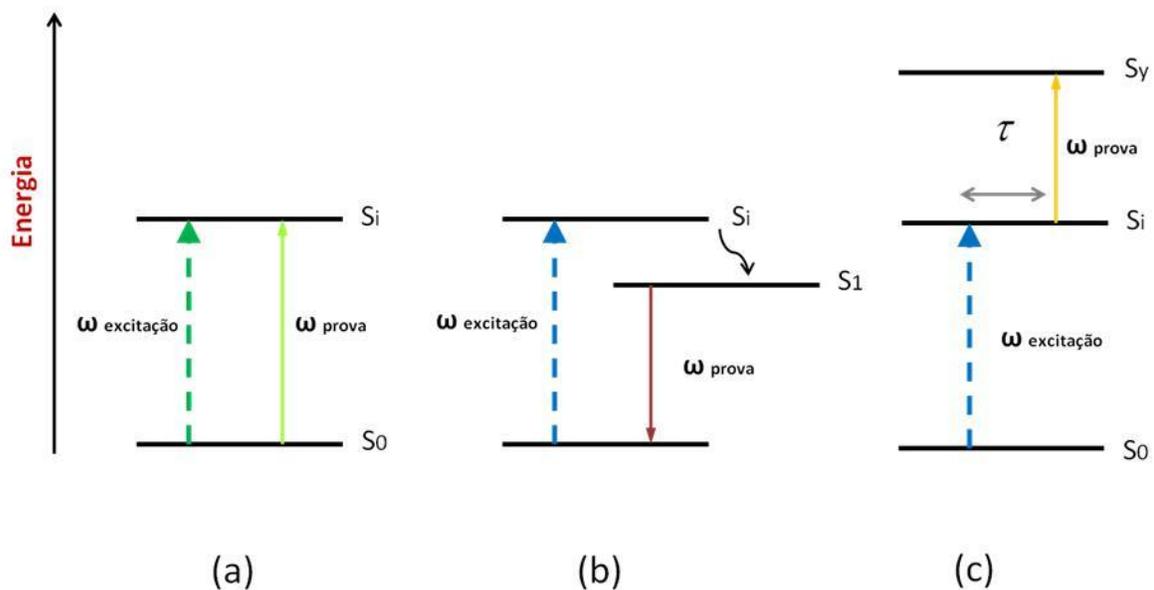


Figura 9. Esquema dos estados envolvidos em um experimento de absorção transiente. (a) Depleção do estado fundamental. (b) emissão estimulada. (c) O feixe de prova está em ressonância com o estado  $S_y$  consequentemente a densidade óptica da amostra aumenta e deste modo, absorção de estado excitado será o processo dominante.

As diferentes contribuições ao sinal de absorção transiente,  $\Delta A(\lambda, \tau)$ , podem ser investigadas sabendo que a mudança na densidade óptica  $\Delta A(\lambda, \tau)$  é obtida como o logaritmo negativo da razão da intensidade dos pulsos de prova e referência como [21,24]:

$$\Delta A(\lambda, \tau) = -\log\left(\frac{I_{prova}}{I_{referência}}\right) \approx -\frac{1}{\ln(10)} \frac{(I_{prova} - I_{referência})}{I_{referência}} \quad (41)$$

# CAPÍTULO 2

## PROPRIEDADES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE COLÓIDES

### 2.1 Susceptibilidades de terceira e quinta ordem de nanopartículas de tetra óxido de cobalto dispersas em n-heptano

#### Introdução

Óxidos de metais de transição (TMO) apresentam interessantes propriedades físicas e têm importantes aplicações já identificadas em diferentes áreas [25-29]. Em particular, a exploração de nanopartículas de TMO para o desenvolvimento de compósitos fotônicos, pigmentos para a indústria de tintas, catálise e aplicações ópticas biomédicas, é considerado muito competitivo por vários autores [30-34].

Tetra óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , merece atenção especial devido à sua não linearidade óptica grande além de sua boa estabilidade térmica, química e resistência mecânica [27]. A susceptibilidade de terceira ordem do óxido de cobalto mais estável,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , foi reportada

[31,32], bem como possíveis aplicações em fotônica de compósitos feitos de polímero e nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com diâmetros entre 30-40 nm [33,34]. X .Zhu *et al.* [33], recentemente mostraram que a performance não linear de um filme compósito PVA:  $\text{Co}_3\text{O}_4$  NPs exibe dois processos não lineares, dependendo da fluência utilizada. Utilizando um laser pulsado de 10 ns, Zhu *et al.* mostraram que para fluências menores que  $600 \text{ mJ/cm}^2$  a absorção saturável reversa é dominante. Por outro lado, uma redução na absorção não linear para fluências maiores que  $600 \text{ mJ/cm}^2$  foi observada, indicando um processo de absorção saturável. Adicionalmente, há vários resultados experimentais [35,37] que mostram que efeitos de confinamento quântico são importantes nas propriedades ópticas não lineares para tamanhos menores que 30 nm.

$\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta a estrutura tipo espinélio normal, com íons de  $\text{Co}^{2+}$  em interstícios tetraédricos e íons de  $\text{Co}^{3+}$  em interstícios octaédricos da rede fechada cúbica de íons óxidos (ver figura 1)

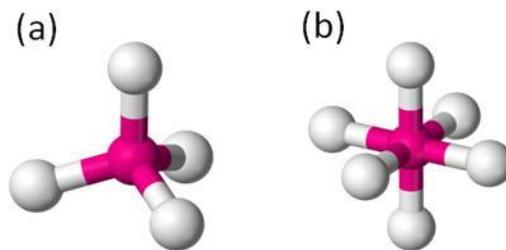


Figura 1. Estrutura cristalina do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : (a) geometria de coordenação tetraédrica definida pelos íons  $\text{O}^{2-}$  arranjados em torno de cada íon de cobalto  $\text{Co}^{2+}$ . (b) geometria de coordenação octaédrica definida pelos íons  $\text{O}^{2-}$  arranjados em torno de cada íon de cobalto  $\text{Co}^{3+}$ .

Este composto tem sido extensivamente estudado por técnicas diferentes, mas uma caracterização da resposta óptica não linear de alta ordem de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  não está disponível na literatura.

Neste capítulo, nós reportamos experimentos com nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  preparadas com uma nova rota sintética que permite a fabricação de nanopartículas com diâmetros menores que 5 nm, com uma distribuição estreita de tamanhos de partícula. As experiências foram feitas com colóides constituídos por NPs  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersas em n-heptano. A técnica de Z-scan [5] foi usada para as medições de refração e absorção não linear (NL) utilizando um laser operando em 532 nm com pulsos de 80 ps. As medições demonstraram uma resposta NL que inclui contribuições da susceptibilidade de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ , e a susceptibilidade de quinta ordem,  $\chi^{(5)}$ . A análise da experiência utilizando o modelo de Maxwell-Garnett [38] permitiu a determinação da susceptibilidade NL das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### **2.1.1 Experimento**

As amostras foram preparadas por Gemima B. Correia, estudante do programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE. As nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  foram elaboradas seguindo uma rota fotoquímica recentemente reportada [39] e faz parte do trabalho de Doutorado da referida estudante. Na síntese das nanopartículas foi utilizado um sistema de microemulsão água/AOT/n-heptano, composto também por um precursor metálico fotorreativo a UV.

Microemulsões formadas por água/AOT/Co(EH)/*n*-heptano foram preparadas utilizando *n*-heptano, bis (2-etilhexil)sulfossuccinato de sódio (AOT) como surfatante, 2-etilhexanoato de cobalto (Co(EH)) como precursor metálico e água. O AOT (0,1 mol/L) foi dissolvido em *n*-heptano, sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado à solução o Co(EH) (0,01 mol/L). Após completa solubilização, ainda sob agitação magnética, foi adicionada água em quantidade adequada. O volume de água utilizado obedeceu à relação molar [água] =  $w \times$  [AOT]. O símbolo [ ] indica a concentração do solvente.

As microemulsões foram colocadas separadamente em tubos de quartzo em um sistema Rayonet (RMR 200). O sistema Rayonet consiste em 16 lâmpadas de mercúrio de 35 W, de baixa pressão e  $\lambda_{\text{máx}} = 254$  nm e as microemulsões foram irradiadas por 1h. Após esse período a solução obtida foi lavada por três vezes, em um funil de separação, com uma mistura de etanol e água (1:1 v/v) para retirar o excesso de AOT. Ao final do processo de lavagem, as partículas são dispersas em *n*-heptano.

A caracterização estrutural das nanopartículas de tetra-óxido de cobalto foi realizada por Gemima Barros. As medidas foram realizadas no centro de tecnologias o nordeste (CETENE). Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) de 200 kV, foi utilizado. A figura 2 (a) mostra uma imagem de MET representativa das partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  indicando que as nanopartículas têm morfologia aproximadamente esférica. A distribuição de tamanho das nanopartículas foi determinada contando aproximadamente 340 partículas. Os resultados são mostrados na figura 2 (b) onde a linha representa uma distribuição log normal correspondendo ao diâmetro médio das nanopartículas de 2,5 nm. A figura 2(c) apresenta uma imagem de alta-resolução onde se observa franjas de rede devido aos planos cristalinos (220), (311) e (222) das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  corroborando com o padrão indicado no JCPDS N. 42-1467.

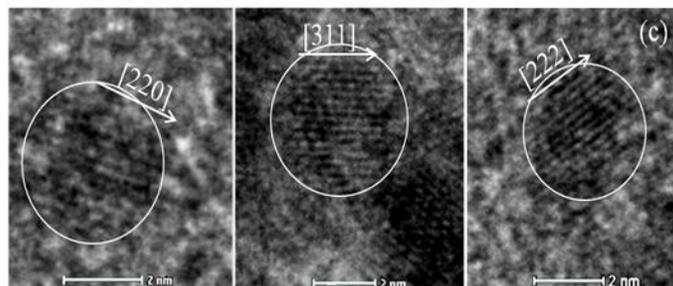
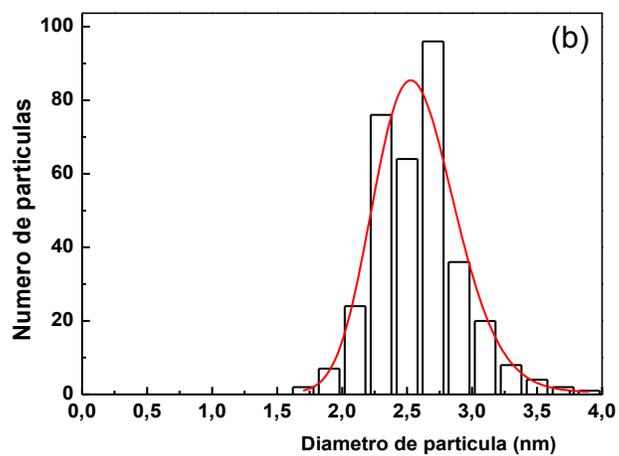
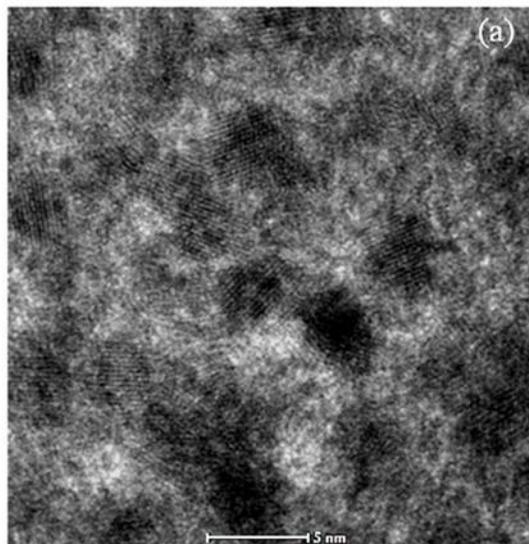


Figura 2. (a) Imagem de MET das partículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . (b) Histograma da distribuição de tamanho (a linha representa uma distribuição log-normal). (c) Imagem de alta resolução mostrando os planos cristalinos das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Para os experimentos de óptica NL foi utilizado o segundo harmônico de um laser Nd: YAG, Q-switched e mode-locked em 532 nm. Pulsos individuais de 80 ps com baixas taxas de repetição foram selecionados por um seletor de pulso e os sinais de Z-scan foram medidos utilizando fotodiodos lentos enviados a um Boxcar e um computador.

## 2.1.2 Resultados e discussões

A figura 3 (a) mostra o espectro de absorção de dispersões coloidais de nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em heptano para diferentes fatores de preenchimento (razão entre o volume total das nanopartículas e o volume total do colóide). As bandas de absorção observadas na figura 3 (a), centradas em  $\approx 650$  nm e  $365$  nm  $\approx$ , foram identificadas em diferentes amostras de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [40-43] e são atribuídas à transferência de carga do ligante para o metal [ $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$  ( $\approx 650$  nm) and  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$  ( $\approx 365$  nm)]. Em amostras sólidas macroscópicas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  as bandas associadas aos íons  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  são localizadas em comprimentos de onda maiores do que na figura 3(b). O deslocamento para o azul observado aqui é atribuído ao confinamento quântico devido aos diâmetros pequenos das nanopartículas, como discutido por vários autores [35,43]. A figura 3(a) mostra também o espectro do solvente heptano, o qual apresenta uma janela de transparência longa de  $\approx 350$  nm a 900 nm. Por outro lado para comprimentos de onda menores que 300 nm é observada uma forte absorção. As medições realizadas com o colóide tendo  $f = 1,4 \times 10^{-4}$  permitiram a observação de uma banda de absorção centrada em  $\approx 234$  nm mostrada na figura 3(b), a qual é também atribuída a uma transferência de carga ligante-metal [44].

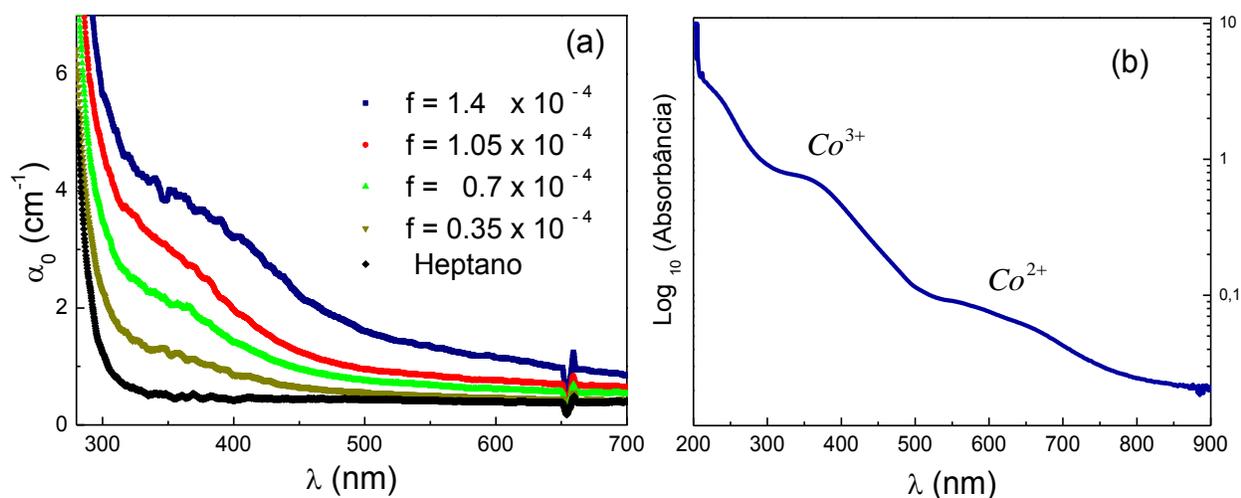


Figura 3. (a) Coeficientes de absorção de colóides contendo nanopartículas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dissolvidas em heptano para vários fatores preenchimento. A linha preta corresponde ao solvente puro. (b) Logarítmo do espectro de absorvância para  $f = 1,4 \times 10^{-4}$  tornando mais clara a presença das bandas associados aos centros de  $\text{Co}^{2+}$  (em  $\approx 650$  nm),  $\text{Co}^{3+}$  (em  $\approx 365$  nm) e a banda de transferência de carga ligante - metal em 234 nm. Comprimento da célula: 5 cm.

A técnica de Z-scan [5] foi utilizada para as medições da refração não linear e absorção não linear. Uma lente de 5 cm de comprimento focal foi utilizada para focalizar o feixe sobre cada colóide (cuja cubeta possuía espessura  $L=1$  mm), que foi montada sobre um translador linear para ser movida na região do foco da lente, ao longo da direção de propagação do feixe (eixo Z). Posições da amostra entre a lente de focalização e seu plano focal correspondem a  $Z < 0$ . Fotodetectores colocados na região de campo distante foram utilizados para monitorar a intensidade do laser incidente e do feixe transmitido através da amostra. A relação sinal-ruído foi melhorada utilizando um canal de referência com os parâmetros geométricos equivalentes aos parâmetros do canal da amostra [45]. As medições foram realizadas com taxas de repetição de pulsos ajustadas de 7 a 95 Hz e não foram observadas alterações nos perfis de Z-scan, indicando que a contribuição de efeitos

cumulativos é desprezível. No entanto, os resultados aqui apresentados correspondem aos experimentos realizados em 7 Hz. O arranjo experimental da técnica é mostrado na figura 2 do capítulo 1.

O dissulfeto de carbono, cujo índice de refração não linear de terceira ordem é igual a  $n_2 = +3.1 \times 10^{-14} \text{ W/cm}^2$  foi utilizado como material de referência padrão para calibrar as experiências [28].

A figura 4(a) mostra os perfis de Z-scan de fenda fechada obtidos para o colóide  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com  $f = 1,4 \times 10^{-4}$  para intensidades incidentes laser variando de  $1,18 \text{ GW/cm}^2$  a  $7,40 \text{ GW/cm}^2$ . Os perfis de Z-scan com um pico em  $Z < 0$  e um vale em  $Z > 0$  indicam que o colóide  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresenta uma não linearidade desfocalizadora. A figura 4(b) apresenta os perfis de Z-scan de fenda aberta os quais indicam a presença de absorção não linear. Perfis de Z-scan similares foram obtidos para outros fatores de preenchimento com amplitudes do sinal sendo linearmente proporcionais ao fator de preenchimento  $f$ . A figura 4(c) mostra o perfil de Z-scan para heptano que apresenta não linearidade refrativa positiva com  $n_2 = +3.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Os resultados obtidos usando o esquema de fenda aberta, mostrado na parte superior da figura 4(c), indicam que o coeficiente de absorção não linear do heptano é menor que mínimo que o nosso sistema pode medir ( $0,03 \text{ cm/GW}$ ).

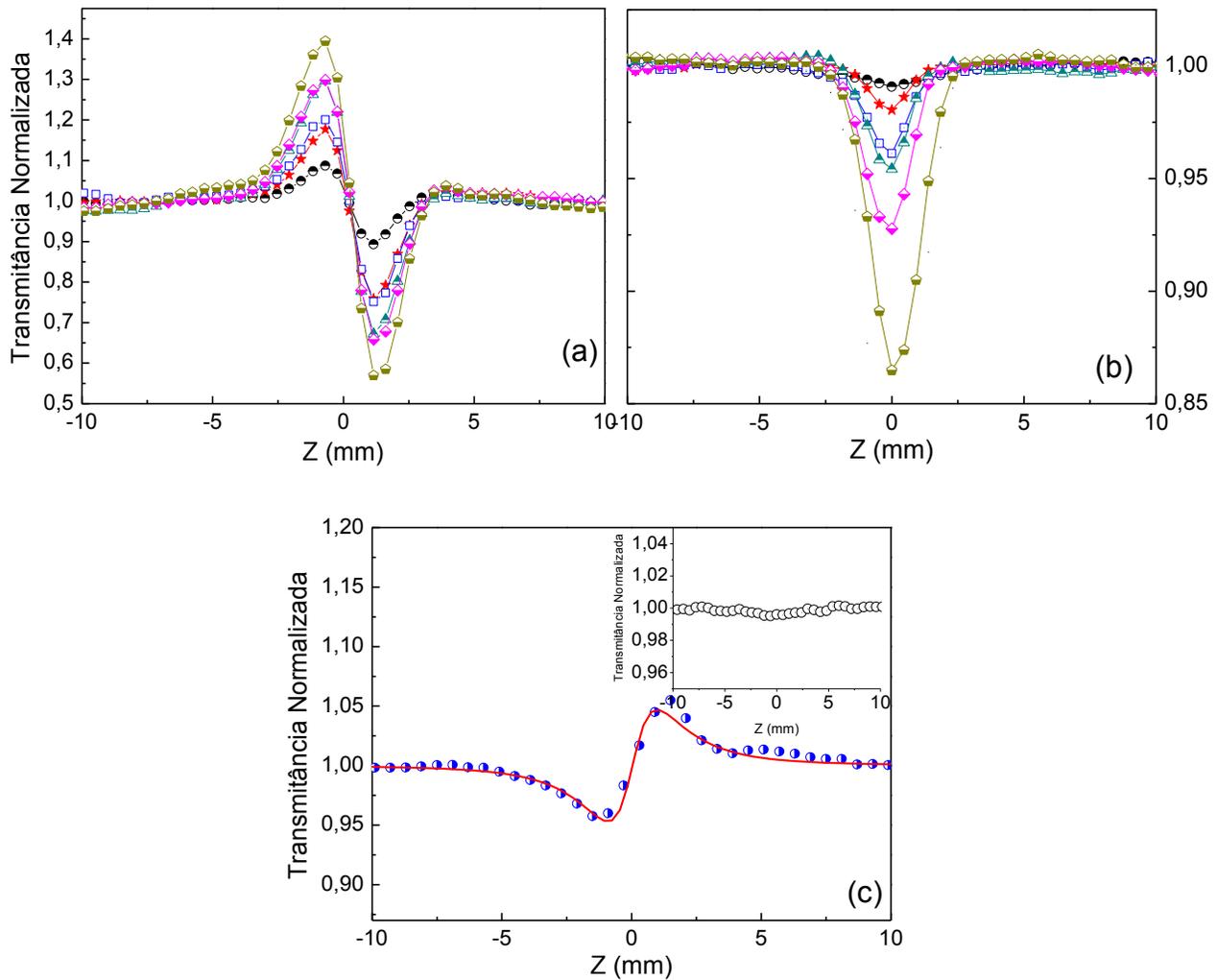


Figura 4. (a) Perfis de Z-scan de abertura fechada correspondendo a um fator de preenchimento de  $f = 1.4 \times 10^{-4}$  para diferentes intensidades. (b) Perfís de fenda aberta para os mesmos valores de  $f$ . Círculos pretos:  $1,18 \text{ GW/cm}^2$ , estrelas vermelhas:  $2,36 \text{ GW/cm}^2$ ; quadrados azuis:  $3,54 \text{ GW/cm}^2$ ; triângulos: ciano escuro; diamantes magenta:  $5,9 \text{ GW/cm}^2$ ; pentágonos amarelos:  $7,4 \text{ GW/cm}^2$  (c) Perfil de abertura fechada para heptano obtido com uma intensida incidente de  $6.6 \text{ GW/cm}^2$ . Dentro da figura 4(c) observa-se um perfil de fenda aberta.

Considerando-se a variação da transmitância  $|\Delta T|$  observada no perfil de z-scan e  $I$  a intensidade pico do laser, as razões  $|\Delta T|/I$  para os resultados de Z-scan de fenda fechada e fenda aberta como função da intensidade são apresentados na figura 5. É bem conhecido

que quando a susceptibilidade de terceira ordem é o processo dominante  $|\Delta T|/I$  versus  $I$  corresponde a uma linha horizontal [4]. Por outro lado, quando processos de alta ordem estão contribuindo,  $|\Delta T|/I$  mostra uma dependência polinomial com  $I$  e para esses casos susceptibilidades de ordem superior,  $\chi^{(n)}$ , com  $n > 3$ , foram determinados para diferentes materiais [3,46 - 49].

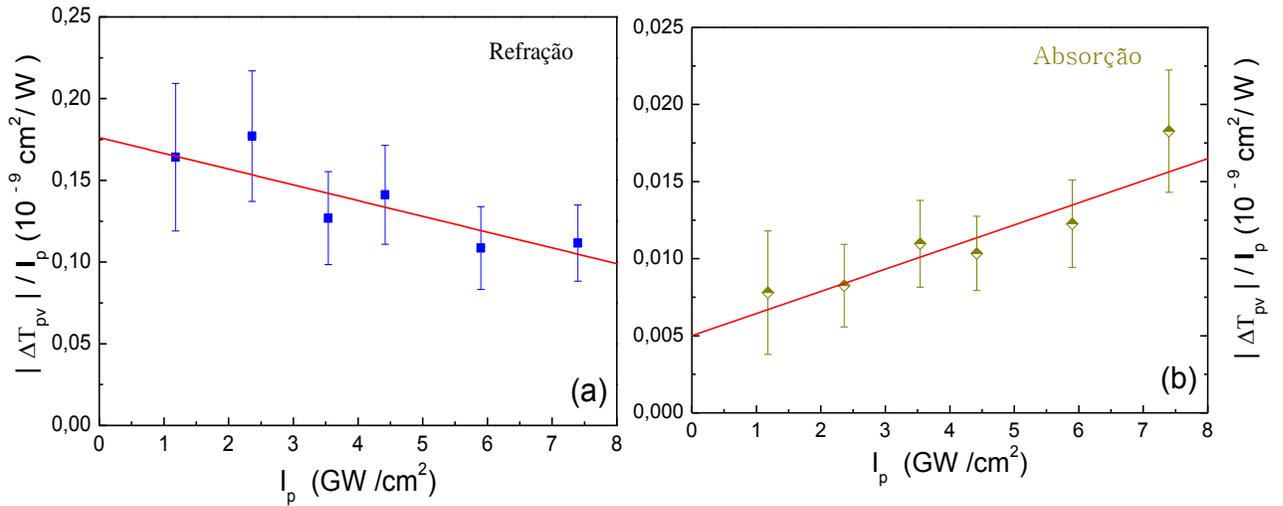


Figura 5. Dependência de intensidade de  $|\Delta T/I|$  para *fenda fechada* (a) e *fenda aberta* (b). Fator de preenchimento:  $1,4 \times 10^{-4}$ .

Nos experimentos presentes os resultados da figura 5 podem ser descritos por  $|\Delta T|/I \cong k_0 [0.396 n_2 L_{eff}^{(1)} + 0.198 n_4 L_{eff}^{(2)} I]$  onde  $L_{eff}^{(m)} = [1 - \exp(-m\alpha_0 L)] / (m\alpha_0)$  com  $m = 1, 2$ ;  $n_2 (m^2/W) = 3 [Re \chi_{eff}^{(3)}] / (4\epsilon_0 n_0^2 c)$  e  $n_4 (m^4/W^2) = 5 [Re \chi_{eff}^{(5)}] / (4\epsilon_0^2 n_0^3 c^2)$  com  $\chi_{eff}^{(3)}$  and  $\chi_{eff}^{(5)}$  sendo as susceptibilidades efetivas de terceira e quinta ordem, respectivamente [3,46–48]. As medições de Z-scan de fenda aberta são descritas por

$$|\Delta T|/I = \alpha(I) I L_{eff} / \sqrt{8}, \text{ onde } \alpha(I) = \alpha_2 + \alpha_4 I \text{ com } \alpha_2(m/W) = 3 \text{Im}\chi^{(3)} / 2\varepsilon_0^2 n_0^2 c^2 \text{ e}$$

$$\alpha_4(m^3/W^2) = 5 \omega \text{Im}\chi^{(5)} / 2\varepsilon_0^2 n_0^3 c^3 \text{ [3,46 – 48].}$$

Um ajuste de  $|\Delta T|/I$  aos dados experimentais permite obter os índices de refração não linear e coeficientes de absorção não linear a partir da figura 5. Por exemplo, para o colóide correspondendo a  $f = 1,4 \times 10^{-4}$  os valores  $n_2 = -3,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/W$  e  $\alpha_2 = +0,52 \text{ cm/GW}$  foram obtidos por extrapolação da linha reta para  $I = 0$ . Por outro lado  $n_4 = +5,2 \times 10^{-24} \text{ cm}^4/W^2$  e  $\alpha_4 = +4,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3/W^2$  foram obtidos a partir das inclinações das retas das figuras 5(a) e 5(b), respectivamente.

Uma dependência linear dos parâmetros não lineares de terceira ordem com a fração de preenchimento das nanopartículas é mostrada na figura 6 indicando que a interação entre as partículas magnéticas é insignificante para os valores de  $f$  utilizados. Portanto, uma vez que os diâmetros das nanopartículas e suas distâncias relativas são menores do que o comprimento de onda do laser nós podemos usar o modelo de Maxwell Garnett [3,38] para calcular a susceptibilidade de terceira ordem das nanopartículas  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , a partir da susceptibilidade não linear efetiva do colóide usando a expressão [3]:

$$\chi_{eff}^{(3)} = f \frac{1}{P^2} \frac{1}{|P|^2} \chi_{NP}^{(3)} + \chi_h^{(3)}, \quad (42)$$

onde  $P = (\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_h) / 3\varepsilon_h$  é o fator de campo local complexo,  $\varepsilon_{NP}$  é a função dielétrica da nanopartícula e  $\varepsilon_h$  é a função dielétrica do solvente. Então, considerando

$\varepsilon_{NP} = (n_0 + i\kappa)^2 = (1,85 + i 6 \times 10^{-6})^2$  [31],  $\varepsilon_h = 1,93$  [50] e os valores experimentais para  $n_{eff}^{(2)}$

e  $\alpha_{eff}^{(2)}$ , nós obtemos  $\chi_{NP}^{(3)} = (-4,2 \times 10^{-16} + i 1,2 \times 10^{-17}) m^2/V^2$ .

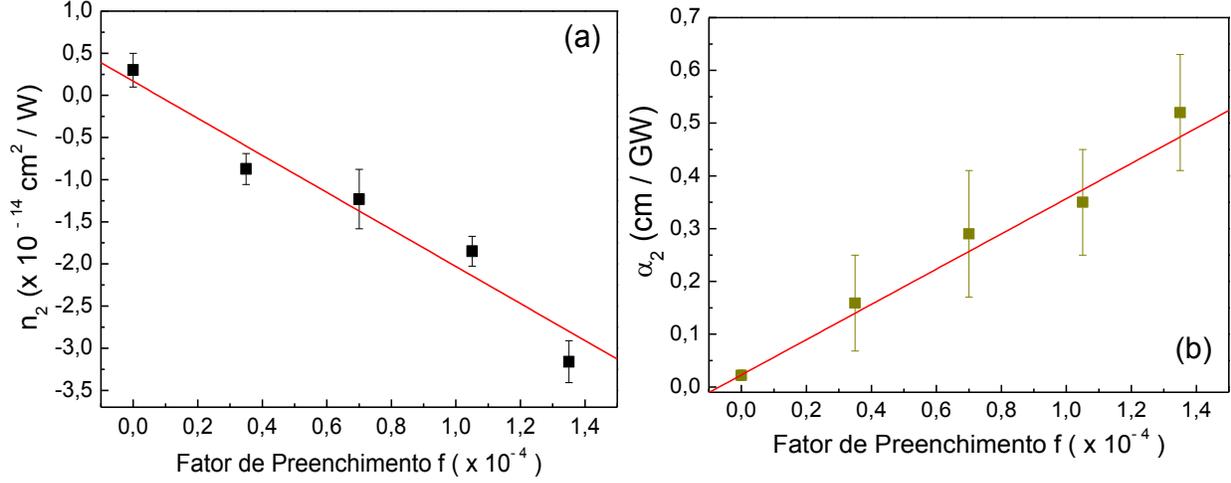


Figura 6. (a) Dependência do índice de refração não linear  $n_2$  e (b) coeficiente de absorção não linear,  $\alpha_2$ , como função do fator de preenchimento.

A susceptibilidade de quinta ordem,  $\chi_{NP}^{(5)}$ , das nanopartículas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é determinada usando a expressão apresentada em [3] e pode ser escrito como:

$$\chi_{eff}^{(5)} = f \frac{1}{P^2 / P^A} \chi_{NP}^{(5)}, \quad (43)$$

onde consideramos que a susceptibilidade de quinta ordem  $\chi_h^{(5)}$  do solvente é desprezível.

Então, nós obtemos  $\chi_{NP}^{(5)} = (7,4 \times 10^{-31} + i 2,6 \times 10^{-32}) m^4/V^4$ . Note o sinal oposto entre  $\text{Re} \chi_{NP}^{(3)}$

e  $\text{Re} \chi_{NP}^{(5)}$ .

Com base em trabalhos prévios [31,32,40,44], nós atribuímos a origem da não-linearidade das NPs a transições associadas de estados localizados dos íons, transferência de carga e absorção de portadores livres. Possivelmente, o grande valor da susceptibilidade não linear está associado ao fato da frequência do laser usado estar próxima de ressonância por um fóton das bandas de absorção associadas aos centros  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e a ressonância de dois fótons com a banda de absorção centrada a 234 nm.

## **2.2 Reversão de sinal dos coeficientes de refração e absorção não linear de nanopartículas de Hexacarbonyl de vanádio em acetona.**

### **Introdução**

Como foi comentado anteriormente, a procura por materiais com não linearidade óptica grande é um tema de grande interesse que é motivado por várias aplicações em fotônica. Os materiais orgânicos têm atraído considerável interesse para aplicações em fenômenos de segunda e terceira ordem [8, 51–58] e em particular, os complexos de metal de transição (organometálico e de coordenação), devido à grande variedade de estruturas moleculares e a possibilidade de novas propriedades eletrônicas [53]. No entanto, os estudos realizados têm sido dedicados principalmente à investigação da não linearidade de segunda ordem [54,55]. Artigos dedicados ao estudo da susceptibilidade óptica de terceira ordem são escassos [56,57].

Atualmente carbonilas de metal de transição estão atraindo grande interesse em várias áreas [58-64]. Em particular, o complexo de metal de transição-hexacarbonil de vanádio,  $V(CO)_6$ , tem sido estudado em uma variedade de experiências, mas as suas propriedades ópticas não lineares ainda não foram investigadas. Medições da susceptibilidade magnética do sólido  $V(CO)_6$  mostraram que esta molécula possui electrons desemparelhados e conseqüentemente abaixo de 66 K o  $V(CO)_6$  apresenta um acoplamento antiferromagnético fraco ( $J = -50 \text{ cm}^{-1}$ ) sendo paramagnético a temperaturas mais elevadas [59,60]. Estas

investigações demonstraram que  $V(\text{CO})_6$  tem geometria de cristal quase octaédrico em temperatura ambiente. Do ponto de vista experimental e teórico,  $V(\text{CO})_6$  motivou diversos estudos para elucidar a estrutura de seu estado fundamental por ser um sistema arquétipo Jahn-Teller [59].

Neste capítulo reportamos uma investigação da resposta NL de um colóide consistindo de nanopartículas (NPs) de  $V(\text{CO})_6$  suspenso em acetona. A técnica de Z-scan com pulsos laser de 80 ps em 532 nm foi utilizada para determinar o comportamento do colóide para várias intensidades do laser incidente.

Os experimentos revelaram que  $V(\text{CO})_6$  apresenta o interessante fenômeno de inversão de sinal da refração NL e absorção NL dependentes da intensidade. A fim de explicar as observações um modelo de quatro níveis foi desenvolvido incorporando contribuições de absorção saturada (SA), absorção de estado excitado (ESA), e absorção de dois fótons (TPA) a partir do estado fundamental. Os valores numéricos para as seções de choque associadas às transições diretamente relacionadas com os processos NL e às contribuições dos estados excitados para a não-linearidade de refração foram determinadas.

## 2.2.1 Experimento

Nanopartículas de  $V(\text{CO})_6$  foram preparadas por ablação laser usando um laser Nd: YAG Q-switched (1064 nm, 200 ns, 1 kHz). O feixe laser foi focalizado com uma lente de 5 cm em um alvo de vanádio, produzindo um tamanho de “spot” de 40  $\mu\text{m}$ . A fluência do laser foi fixada em  $8 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ . O alvo foi submerso em acetona pura (99,5% no mínimo), e o volume de acetona foi mantido em 2 ml. O alvo foi irradiado durante 1,5 minutos e este

processo foi repetido cinco vezes para se obter um volume coloidal de 10 ml. A quantidade total de vanádio removido a partir do alvo por este processo foi de 5,50 mg. A cor escura do colóide obtido tem o aspecto visual descrito em [59,60].

Um microscópio eletrônico de transmissão (MET) de 120 kV foi utilizado para investigar a forma e dimensões das nanopartículas. A técnica de Difração de Elétrons de Área Seleccionada (SAED) foi utilizada para estudar a estrutura química das nanopartículas. O padrão de difração de um filme de ouro policristalino foi utilizado como referência para fins de calibração.

Medições de espectroscopia de absorção de raio X (XAS) foram realizadas para obter uma visão sobre a valência dos átomos de vanádio V e a composição química das nanopartículas. As experiências foram efetuadas à temperatura ambiente, no modo de fluorescência na borda K do vanádio usando um porta-amostras que permitiu medições das NPs em solução. A calibração de energia foi feita por monitorização da posição da borda de absorção K de uma folha de vanádio metálico entre medições sucessivas. Os dados foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, em Campinas, Brasil. A fabricação dos colóides e sua caracterização utilizando as técnicas de MET, XAS e SAED foram feitas pelo Professor Arandí G. Bezerra Jr do *Departamento Acadêmico de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná*. Para comparação e com o propósito de análise, os espectros de amostras comerciais de  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  and  $V_2O_5$ , em pó, foram também medidas.

O espectro de absorção linear na região entre 200-800 nm foi registrado usando um espectrofotômetro comercial. Para as experiências de OLN, o segundo harmônico de um laser Nd: YAG (532 nm, 80 ps, 6 Hz) Q-switched e Mode-Locked foi usado e os sinais de

Z-scan foram registrados usando fotodiodos lentos acoplados a um Boxcar e um computador. Pulsos laser numa taxa de repetição baixa (6 Hz) foram selecionados usando um seletor de pulso.

## 2.2.2 Resultados e discussões

A figura 1 (a) apresenta uma imagem MET representativa das partículas mostrando formas esféricas. Um histograma da distribuição dos tamanhos das partícula é mostrado na figura 1 (b) onde a linha representa uma distribuição log-normal correspondente ao diâmetro médio por nanopartícula de 5,0 nm.

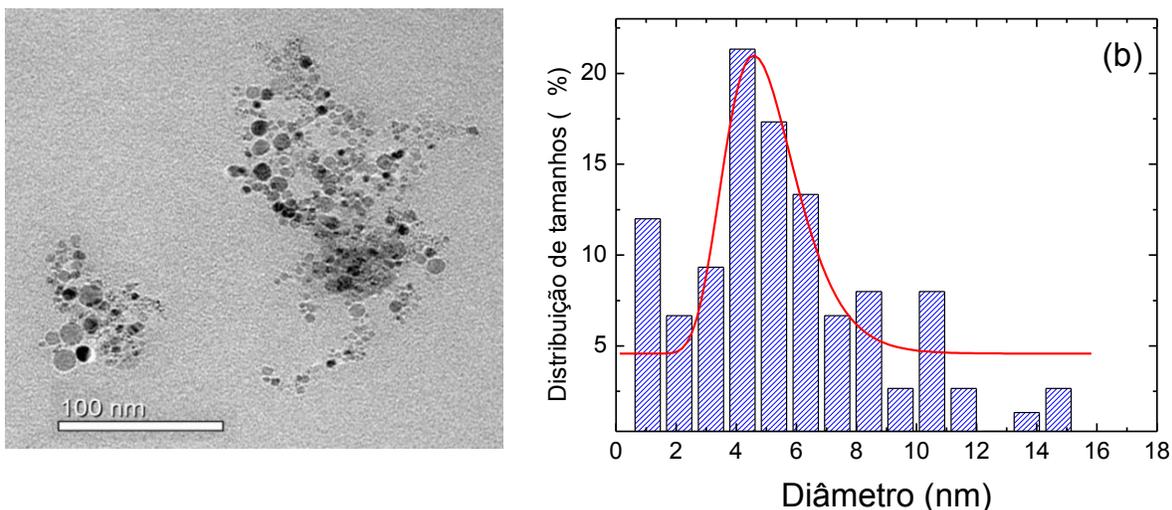


Figura 1. (a) Imagem MET representativa das nanopartículas  $V(CO)_6$ . (b) Distribuição de tamanhos das nanopartículas de  $V(CO)_6$  em acetona determinado por microscopia eletrônica de transmissão.

A figura 2(a) mostra o espectro XAS para as nanopartículas produzidas em acetona e para as amostras de referência [pós:  $V_2O_4$ ,  $V_2O_3$ ,  $V_2O_5$ , e  $V$ ].

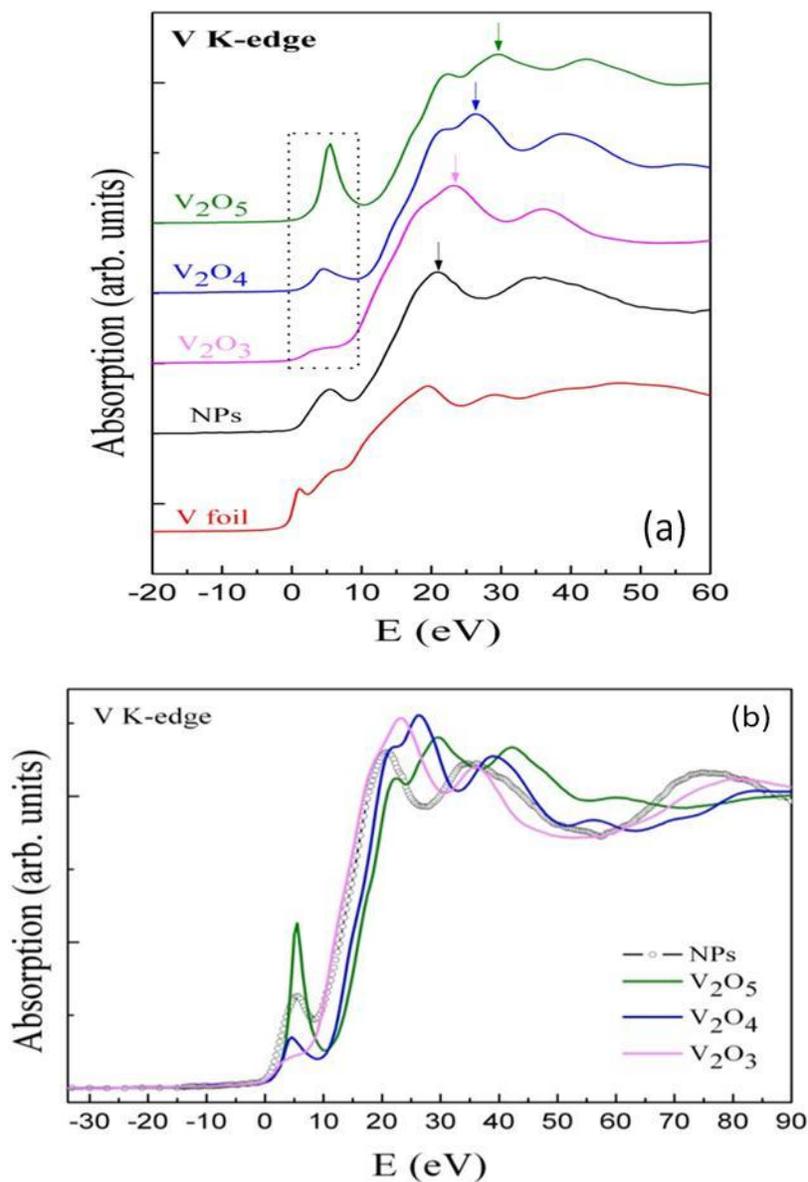


Figura 2. (a) Espectro XAS de nanopartículas de  $V(CO)_6$  em acetona e outros compostos de vanádio. (b) Espectro XAS (sobreposta) de nanopartículas de  $V(CO)_6$  em acetona e outros compostos de vanádio.

O espectro das NPs na figura 2 (a) apresenta alguma semelhança com os óxidos de referência, mas não é igual a qualquer deles; nenhum dos aspectos característicos dos óxidos se encaixa com aqueles das nanopartículas. Na figura 2 (b) foram superpostos vários espectros de óxidos. O espectro também indica que as NPs não são metálicas. As energias

das principais bandas localizadas perto da borda são diretamente relacionados com o estado de oxidação do átomo de vanádio em óxidos [65].

Quando são comparados os espectros XAS da amostra com o espectro do carboneto de vanádio [65], nota-se a grande similaridade qualitativa. Isto nos levou a afirmar que as nanopartículas têm átomos de carbono (C) como primeiros vizinhos (ver figura 2 (c)).

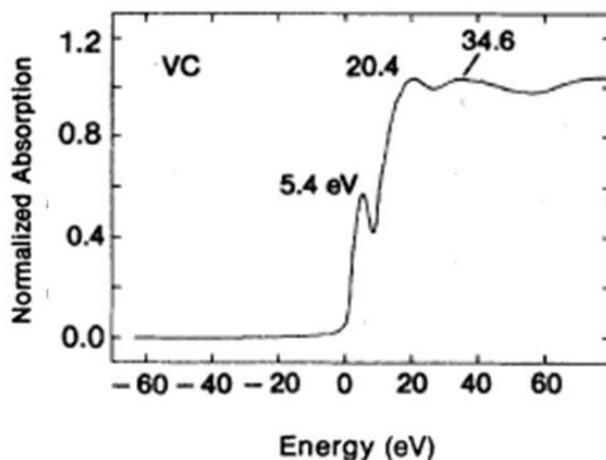


Figura 2. (c) Espectro XAS de carboneto de vanádio VC. Figura retirada de [65]

A figura 3 mostra uma imagem de SAED onde os picos de difração que aparecem, revelam a presença de planos cristalinos que ao comparar com os padrões (que é a maneira usual de indexar os picos) - indicam que a amostra é policristalina. As manchas podem ser indexadas aos planos cristalinos do carbonil de vanádio, especificamente  $V(CO)_6$ , de acordo ao dado JCPDS (arquivo 70-2225). O sistema é ortorrômbico, grupo 62 com  $a = 11.905 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.221 \text{ \AA}$  e  $c = 6.397 \text{ \AA}$ .

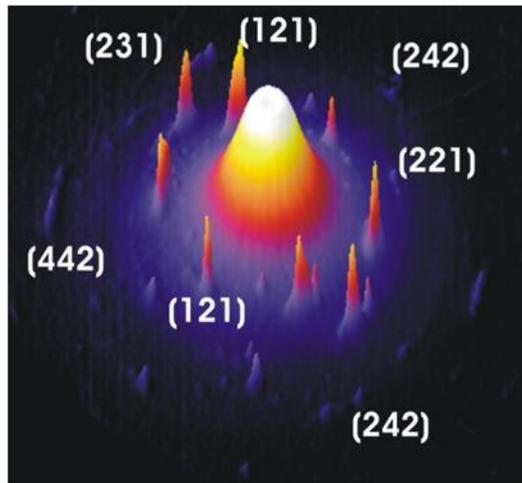


Figura 3. Visão 3D do padrão de difração de electrons (SAED) das nanopartículas. Isto revela uma estrutura ortorrômbica com átomos de vanádio em sitios octaédricos coordenados por seis átomos de carbono.

A figura 4 mostra o espectro de absorção linear do colóide com nanopartículas de  $V(CO)_6$  em acetona. Devido à forte absorção em comprimentos de onda menores que 350 nm, medições de transmitância numa solução diluída (700  $\mu L$  de acetona + 120  $\mu L$  de colóide) foi necessária para tornar mais clara a presença de bandas no ultravioleta (ver Figura 4(b)). Em resumo, o espectro eletrônico consiste de uma banda muito larga no visível e também bandas centradas em  $\approx 325$  nm e  $\approx 225$  nm. O espectro óptico de  $V(CO)_6$  é discutido em [59] onde as transições eletrônicas foram identificadas. Holland *et al.*, [59] atribuíram as bandas eletrônicas permitidas  $2t_{ig} \rightarrow 6t_{1u}$  centrada em 3,32 eV e  $2t_{ig} \rightarrow 2t_{2u}$  centrada em 3,84 eV a transições proibidas por conservação de spin.

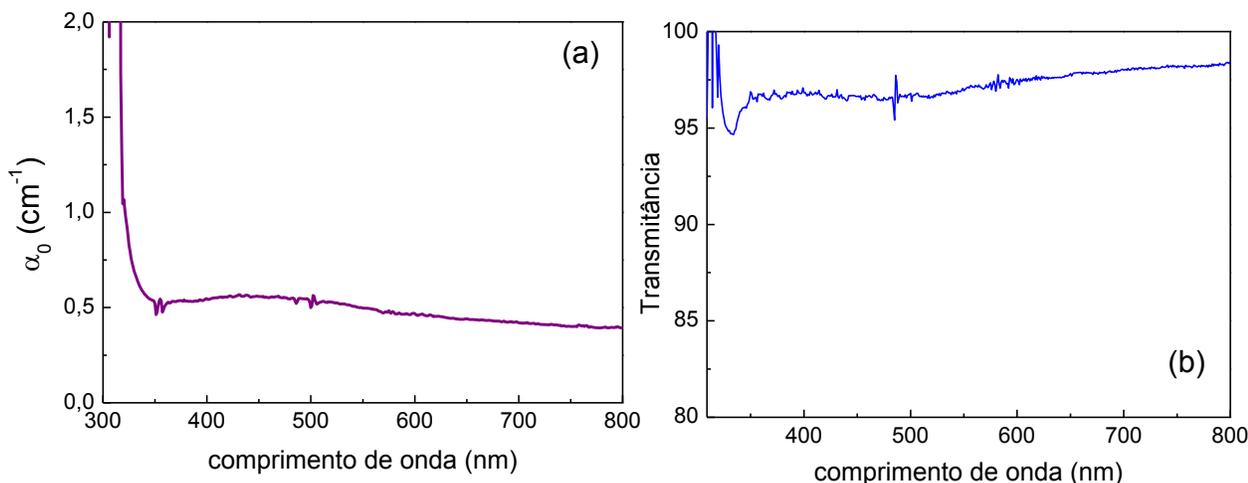


Figura 4. Coeficiente de absorção de colóide contendo nanopartículas de  $V(CO)_6$  dissolvidos em acetona. O espectro foi obtido usando acetona como referência no espectrofotômetro. A concentração molar de nanopartículas de  $V(CO)_6$  é  $1.08 \times 10^{-2}$  mol/l. (b) O espectro de transmitância de uma diluição oito vezes menor do que a concentração inicial. A presença das bandas na região do ultravioleta é clara.

## A. Absorção não linear

A técnica de Z-scan foi usada para as medições dos coeficientes de refração e absorção não linear. Uma lente de 5 cm de comprimento focal foi usada para focalizar o feixe sobre o colóide (cuja cubeta possuía espessura  $L=1$  mm) que foi montada sobre um translador para ser deslocada ao longo da região confocal, segundo a direção de propagação (eixo Z). Posições da amostra entre a lente de focalização e seu plano focal correspondem a  $Z < 0$ . Fotodetetores colocados na região de campo distante foram utilizados para monitorar a intensidade incidente e a intensidade transmitida através da amostra. A relação sinal-ruído foi melhorada utilizando um canal de referência com os parâmetros geométricos equivalentes aos parâmetros do canal da amostra. O arranjo experimental da técnica é mostrado na figura 2 do capítulo 1.

A figura 5(a)-(b) mostra perfis de Z-scan de fenda aberta para várias intensidades. É observado na figura 5(a) que na intensidade relativamente baixa ( $1,04 \text{ GW/cm}^2$ ) e próximo do foco, o perfil de Z-scan mostra o efeito de absorção saturada (SA) o qual compete com outro processo NL em  $Z \approx 0$ . A diminuição na transmitância perto do foco ( $Z \approx 0$ ) sugere que absorção de estado excitado (ESA) e ou absorção de dois fótons (TPA) contribui para a mudança de absorção não linear total.

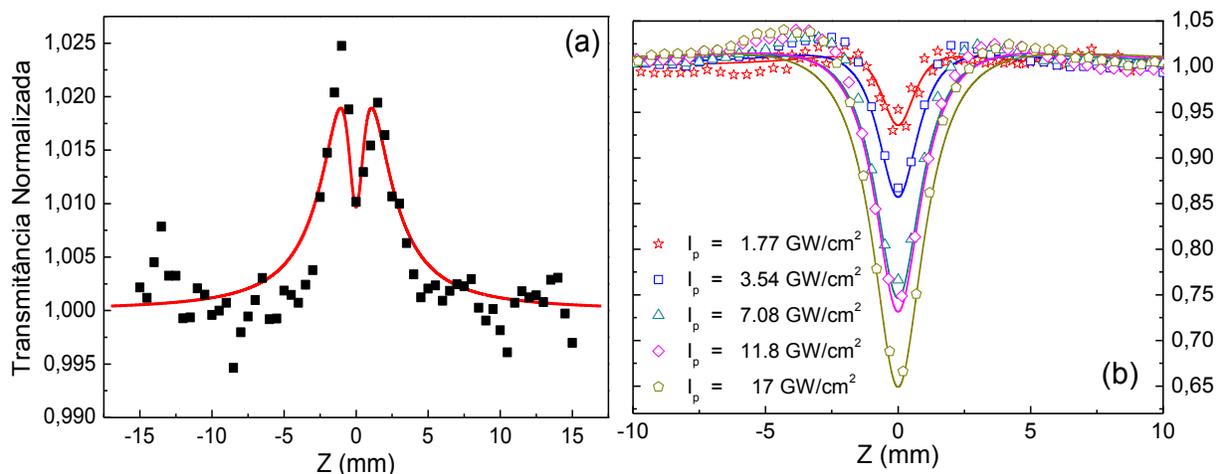


Figura 5. Perfis de Z-scan de fenda aberta para o colóide contendo nanopartículas de  $\text{V}(\text{CO})_6$  dissolvidas em acetona para diferentes intensidades de excitação. (a) Quadrados (pretos):  $1,04 \text{ GW/cm}^2$  (b) Estrelas (vermelhas):  $1,77 \text{ GW/cm}^2$ ; Quadrados (azuis):  $3,54 \text{ GW/cm}^2$ ; Triângulos (cianos):  $7,08 \text{ GW/cm}^2$ ; Diamantes (magenta):  $11,8 \text{ GW/cm}^2$ ; Pentágonos (amarelo escuro):  $17,0 \text{ GW/cm}^2$ . A linha sólida representa o ajuste usando a expressão (46).

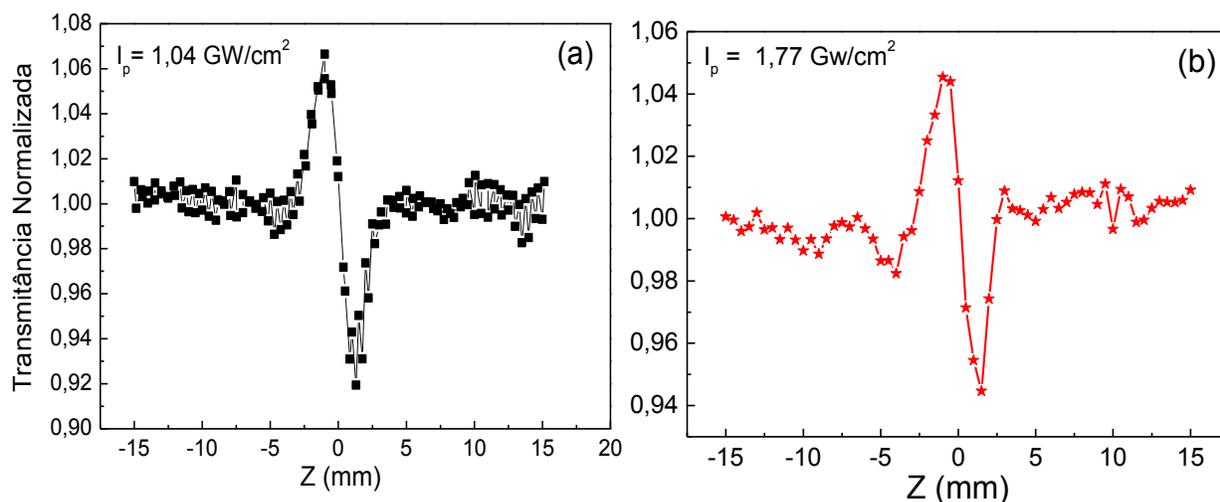
Quando a intensidade de excitação é aumentada ESA e / ou TPA torna-se dominante, como mostrado na figura 5(b). Os resultado de Z-scan de fenda aberta mostram absorção saturada reversa (RSA) para intensidades na faixa de  $1,7$  para  $17 \text{ GW/cm}^2$ . A mudança de SA para

RSA é atribuída à competição entre depleção do estado fundamental, absorção de estado excitado (ESA) e absorção de dois fótons diretamente a partir do estado fundamental. Resultados análogos foram observados previamente para nanoesferas de platina [66], para dois tipos de nanopartículas de ouro [67], e para uma molécula conjugada [68].

## B. Refração não linear.

De forma geral para baixas intensidades as mudanças do índice de refração não linear,  $\Delta n$ , são devidas principalmente a um processo de terceira ordem. Porém, para intensidades mais altas, contribuições de alta ordem podem ser importantes e de natureza diferente [1-3].

Medições de Z-scan foram realizadas em diferentes intensidades, com o propósito de determinar a dependência do índice de refração não linear com a intensidade. As figuras 6(a) a 6(f) mostram uma serie de perfís de Z-scan obtidos da divisão do sinal de refração com o sinal de absorção descontando assim a contribuição da absorção não linear no sinal de campo distante.



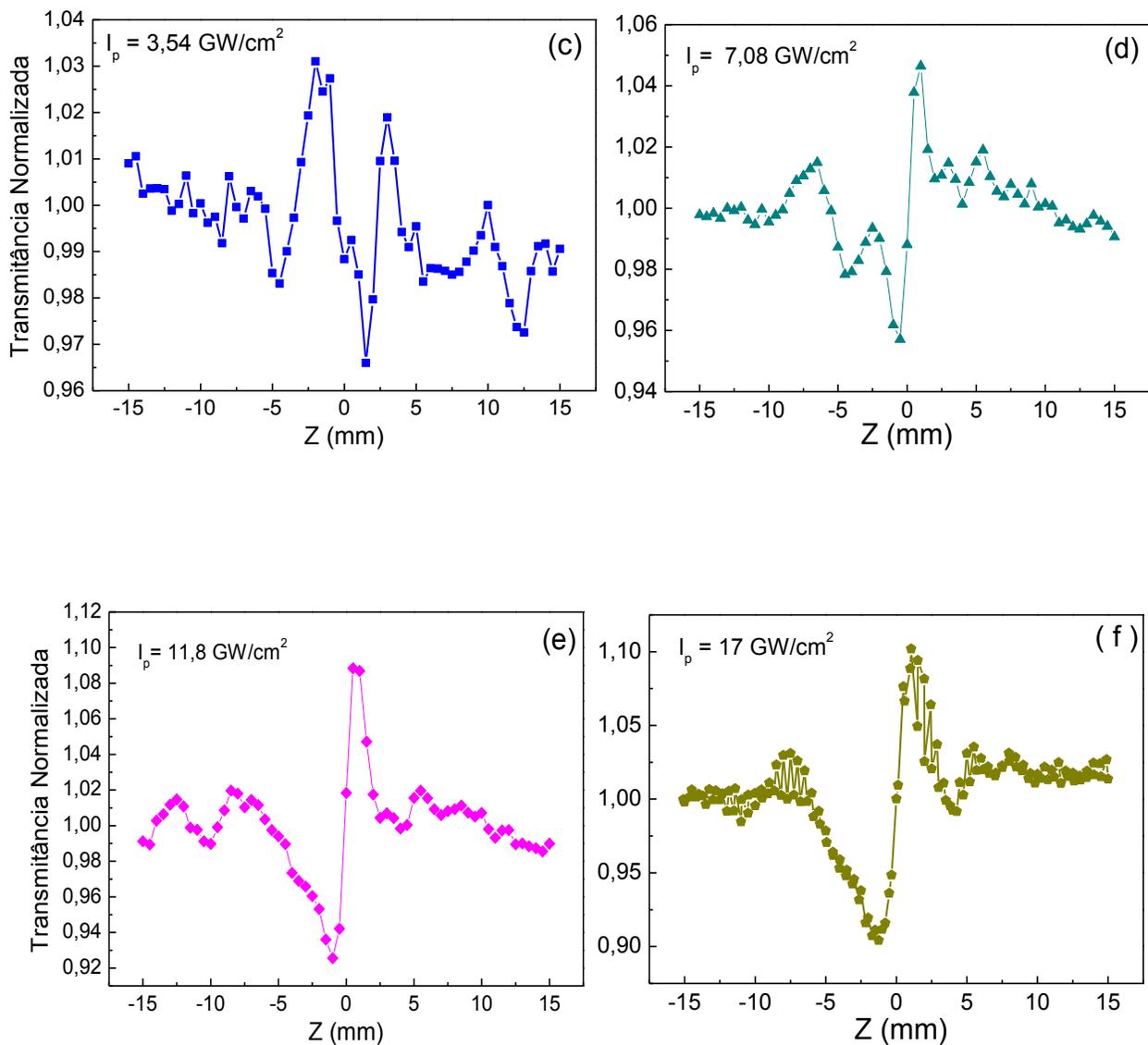


Figura 6. Curvas de refração obtidas da divisão entre os sinais de fenda fechada e fenda aberta para o composto contendo nanopartículas de  $\text{V}(\text{CO})_6$  dissolvidos em acetona. Às intensidades incidentes estão indicadas nas figuras.

Observa-se que para baixas intensidades o índice de refração é negativo (ver figuras 6(a) e 6(b)); isto é indicativo de um comportamento de auto-desfocalização. Por outro lado, quando a intensidade é aumentada o sinal de refração vai a zero, como pode ser observado

pela variação de transmitância,  $\Delta T = T_{pico} - T_{vale} \rightarrow 0$  (ver curva 6(c)). Para intensidades maiores que  $\approx 3,5 \text{ GW/cm}^2$  o índice de refração NL torna-se positivo (ver figura 6(d)).

O sinal de auto - focalização é ainda observado até  $17 \text{ GW/cm}^2$  como mostrado nas figuras 6(e) e 6(f). Os resultados sugerem que um processo tal como refração de estado excitado estaria contribuindo para a refração não linear.

É importante notar que a mudança de auto-desfocalização para auto-focalização não pode ser atribuída a efeitos térmicos uma vez que o aquecimento de uma solução devido à absorção laser provoca desfocalização térmica, e não focalização como observado aqui [19].

A mudança de  $n_2$  de negativo para positivo quando a intensidade do laser torna-se maior do que um determinado valor foi reportado para uma molécula orgânica, trans-1-[p-(p-dimethylaminobenzyl-azo)-benzyl]-2-(N-methyl-pyridinium)-ethene iodide [1], e um cristal de sulfonato p-tolueno [2]; o comportamento de reversão do sinal foi associado a sinais opostos na refração não linear de terceira e quinta ordem. Em nosso caso a interpretação é diferente, pois  $\frac{\Delta n}{I}$  apresenta um comportamento de saturação com a intensidade (figura 7).

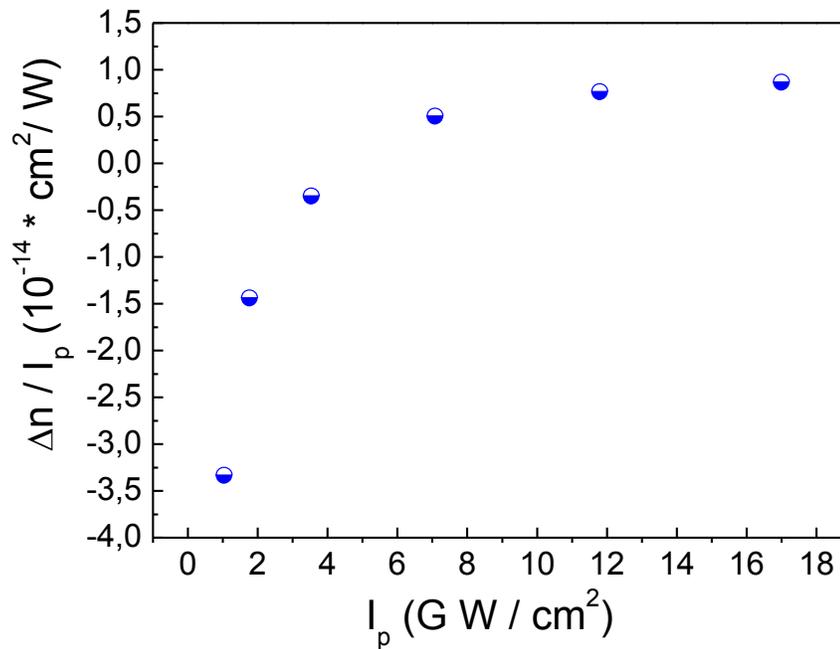


Figura 7.  $\frac{\Delta n}{I_p}$  como função da intensidade incidente. Um efeito de saturação é claramente observado.

Comportamento de saturação foi observado experimentalmente em vários materiais, tais como vidros dopados com semicondutores [69], nanocristais de ftalocianina de vanadil [70] e cristais de sulfonato de para-tolueno (PTS) [71]. Neste último caso, os autores interpretaram os resultados de saturação da refração utilizando um modelo de três níveis que não pode prever a inversão do sinal de refração não-linear observado no presente experimento.

É conhecido que quando um material apresenta saturação da refração não linear, a relação entre o índice de refração não linear e a intensidade incidente é governada por [69]:

$$n_2 = \frac{n_{20}}{1 + \frac{I_p}{I_s}}, \quad (44)$$

onde  $I_s$  é a intensidade de saturação e  $n_{20}$  é o índice de refração não linear no limite de baixa intensidade. No entanto, este modelo de dois níveis não é suficiente para explicar as peculiaridades observadas na saturação do índice de refração não-linear conforme a figura 7. Um modelo descrevendo estas peculiaridades será descrito mais adiante.

Medições de Z-scan de fenda aberta e fenda fechada foram realizadas no solvente (acetona) e uma refração não linear positiva correspondendo a  $n_2 = +1.53 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  foi observada, enquanto que se verificou uma absorção não linear desprezível (Ver figura 8).

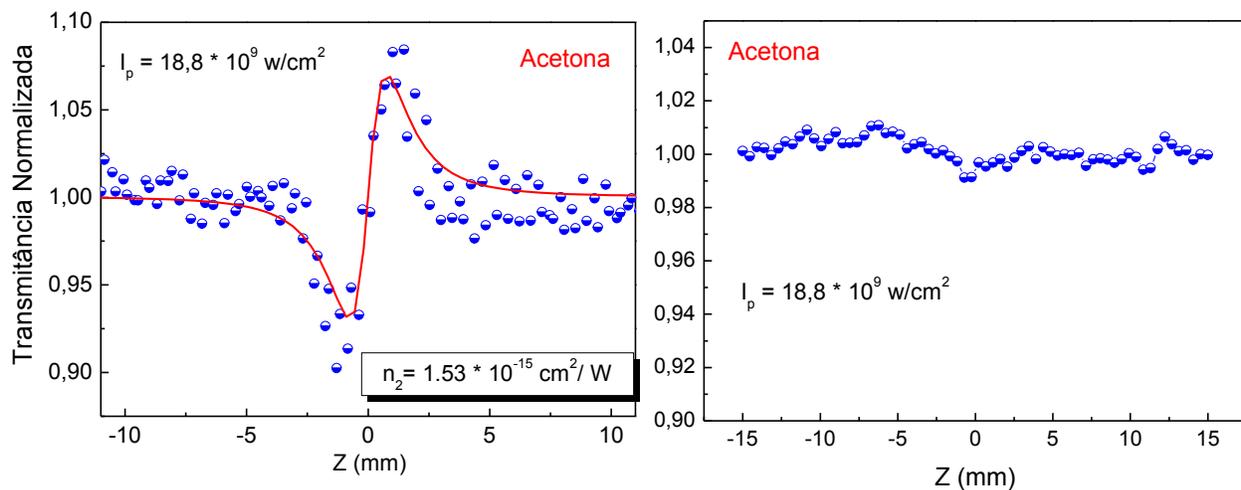


Figura 8. Curvas de refração e absorção não linear para acetona numa intensidade pico de 18,8 GW/cm<sup>2</sup>.

Os dados experimentais de fenda aberta são analisados considerando contribuições simultâneas de absorção saturada (SA), absorção de estado excitado (ESA) e/ou absorção de dois fótons dando um coeficiente de absorção total que tem a forma [72, 66, 5] :

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} + \alpha_2 I, \quad (45)$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $I$  é a intensidade laser,  $I_s$  é a intensidade de saturação e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear que pode descrever ESA e/ou TPA. A expressão para a transmitância não linear normalizada pode ser escrita como [72,5]:

$$T(z) = \frac{A(z)}{\sqrt{\pi q(z)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(z) \exp(-\tau^2)] d\tau, \quad (46)$$

onde  $A(z) = \exp(\alpha_0 L I / (I + I_s))$ ,  $q(z) = \alpha_2 I_0 L_{eff} / (1 + (z/z_0)^2)$  com  $I_0$  sendo a intensidade pico no ponto focal,  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh, e  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  onde  $L$  é a espessura da amostra.

Os perfis de Z-scan de fenda aberta para diferentes intensidades são bem descritos usando eq. (46). A intensidade de saturação foi determinada como sendo igual a  $2,20 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$  e os coeficientes de absorção não linear obtidos foram traçados na figura 9.

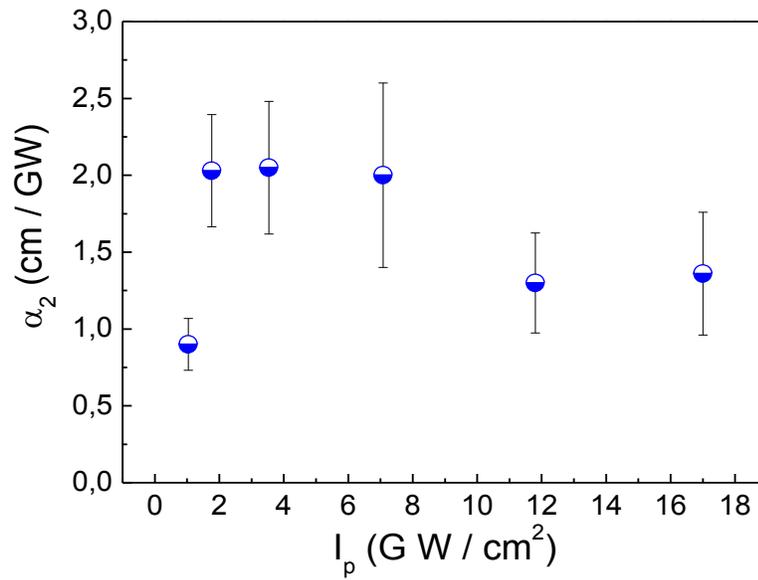


Figura 9. Coeficientes de absorção não linear de nano partículas de  $V(CO)_6$  suspensas em acetona versus intensidade de entrada.

A fim de explicar os resultados das experiências de refração NL considerou-se o sistema de três níveis indicado na figura 10.

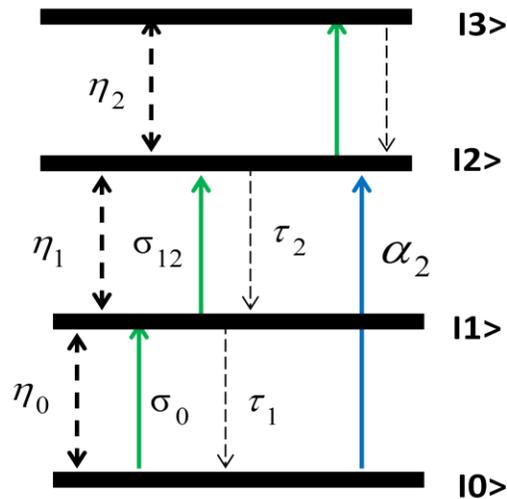


Figura 10. Sistema de três níveis usado para descrever a resposta não linear da amostra.

As correspondentes equações de taxa para as populações  $N_0$ ,  $N_1$  e  $N_2$  são:

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{\sigma_0 N_0}{\hbar\omega} I - \frac{\sigma_{TPA} N_0}{2\hbar\omega} I^2 + \frac{N_1}{\tau_1} \quad (47)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \frac{\sigma_0 N_0}{\hbar\omega} I - \frac{\sigma_{12} N_1}{\hbar\omega} I - \frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_2} \quad (48)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma_{12} N_1}{\hbar\omega} I + \frac{\sigma_{TPA} N_0}{2\hbar\omega} I^2 - \frac{N_2}{\tau_2} \quad (49)$$

$$N = N_0 + N_1 + N_2 \quad (50)$$

onde  $\tau_1$  é o tempo de relaxação do estado  $|1\rangle$  para o estado fundamental  $|0\rangle$ ,  $\tau_2$  é o tempo de relaxação do estado  $|2\rangle$  para o estado  $|1\rangle$ ,  $\sigma_0$  é a seção de choque de absorção do estado fundamental,  $\sigma_{12}$  é a seção de choque de absorção de um fóton a partir do estado  $|1\rangle$  para  $|2\rangle$ ,  $\sigma_{TPA}$  é a seção de choque de absorção de dois fótons do estado fundamental para o estado  $|2\rangle$ , em unidades de  $\text{cm}^4/\text{GW}$ . A população do estado  $|3\rangle$  não é apreciável pois o tempo de relaxação a partir de  $|3\rangle$  para  $|2\rangle$  é considerada muito curta e as nanopartículas excitadas para o estado  $|3\rangle$  decaem rapidamente e, assim, a população do estado  $|3\rangle$  é desprezível.

Resolvendo para o caso de estado estacionário  $\partial N_i / \partial t = 0$  ( $i = 0, 1, 2, 3$ ) obtemos

$$N_1 = \left( \frac{\sigma_0 \tau_1}{\hbar \omega} I + \frac{\sigma_{TPA} \tau_1}{2\hbar \omega} I^2 \right) N_0 = a N_0 \quad (51)$$

$$N_2 = \left[ \left( \frac{\sigma_{TPA} \tau_2}{2\hbar \omega} + \frac{1}{I_{s_1} I_{s_2}} \right) I^2 + \frac{\sigma_{TPA} \tau_1}{2\hbar \omega} \frac{I^3}{I_{s_2}} \right] N_0 = b N_0 \quad (52)$$

onde  $I_{s_1} = \frac{\hbar \omega}{\sigma_0 \tau_1}$  e  $I_{s_2} = \frac{\hbar \omega}{\sigma_{12} \tau_2}$ .

O índice de refração total é dado por

$$n = \tilde{n}_0 + N_0 \eta_0 + N_1 \eta_1 + N_2 \eta_2 \quad (53)$$

onde  $\tilde{n}_0$  é o índice de refração linear do solvente,  $\eta_0$  é o volume de refração do estado fundamental e  $\eta_i$  é o volume de refração do  $i$ -ésimo nível [73]. Quando a intensidade do laser é muito pequena a população dos estados excitados é desprezível e o índice de refração linear do colóide é  $n_0 = \tilde{n}_0 + \eta_0 N$ . Consequentemente, a mudança de índice de refração não linear  $\Delta n = n - n_0$  induzida pelo laser é

$$\Delta n = \frac{[a(\eta_1 - \eta_0) + b(\eta_2 - \eta_0)]N}{1 + a + b} \quad (54)$$

onde  $a$  e  $b$  são conhecidos das equações (51) e (52).

Dado que as grandezas relativas dos números envolvidos no ajuste dos dados são muito pequenas, redefinimos as variáveis da função de ajuste e também unidades. Assim com a finalidade de evitar a perda de precisão numérica em nossos dados de ajuste, foi feita a seguinte mudança de variável

$$\hat{I} = \left( \frac{\sigma_0 \tau_1}{\hbar \omega} \right) \times I \quad (55)$$

Neste caso o modelo de quarto níveis resulta na seguinte expressão para  $\frac{\Delta n}{\hat{I}}$  usando as equações (50) – (54):

$$\frac{\Delta n}{\hat{I}} = \frac{\left[ (\eta_1 - \eta_0) + (\eta_1 - \eta_0) \frac{\sigma_{TPA}}{2\sigma_0} I_{s_1} \hat{I} + (\eta_2 - \eta_0) \frac{\sigma_{TPA} \tau_2}{2\sigma_0 \tau_1} I_{s_1} \hat{I} + (\eta_2 - \eta_0) \frac{\sigma_{12} \tau_2}{h\nu} I_{s_1} \hat{I} + (\eta_2 - \eta_0) \frac{\sigma_{12} \sigma_{TPA} \tau_2}{2\sigma_0^2 \tau_1} I_{s_1} \hat{I}^2 \right] N}{1 + \hat{I} + \frac{\sigma_{TPA} h\nu}{2\sigma_0^2 \tau_1} \hat{I}^2 + \frac{\sigma_{TPA} \tau_2 h\nu}{2\sigma_0^2 \tau_1^2} \hat{I}^2 + \frac{\sigma_{12} \tau_2}{\sigma_0 \tau_1} \hat{I}^2 + \frac{\sigma_{TPA} \sigma_{12} \tau_2 h\nu}{2\sigma_0^3 \tau_1^2} \hat{I}^3} \quad (56)$$

A figura 11 mostra o melhor ajuste da equação (56) para os dados experimentais. Neste caso, os valores obtidos a partir do ajuste dos dados de fenda aberta e do espectro de absorção linear foram utilizados. Os melhores valores para os parâmetros ajustados são,  $I_{s_1} = \hbar \omega / \sigma_0 \tau_1 = 2,6 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$ ,  $\sigma_{TPA} = \alpha_2 / N = 5,1 \times 10^{-16} \text{ cm}^4/\text{GW}$ ,  $\tau_1 = 1,2 \times 10^{-11} \text{ s}$ ,  $\tau_2 = 3,1 \times 10^{-14} \text{ s}$ ,  $N = 4,0 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ ,  $\sigma_0 = 1,3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ ,  $\sigma_{12} = 1,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ,  $\eta_1 - \eta_0 = -1,2 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ , e  $\eta_2 - \eta_0 = 2,3 \times 10^{-20} \text{ cm}^3$ . O acordo com os dados experimentais

resumidos na figura 11 é bom e dá um forte suporte para o mecanismo não linear proposto.

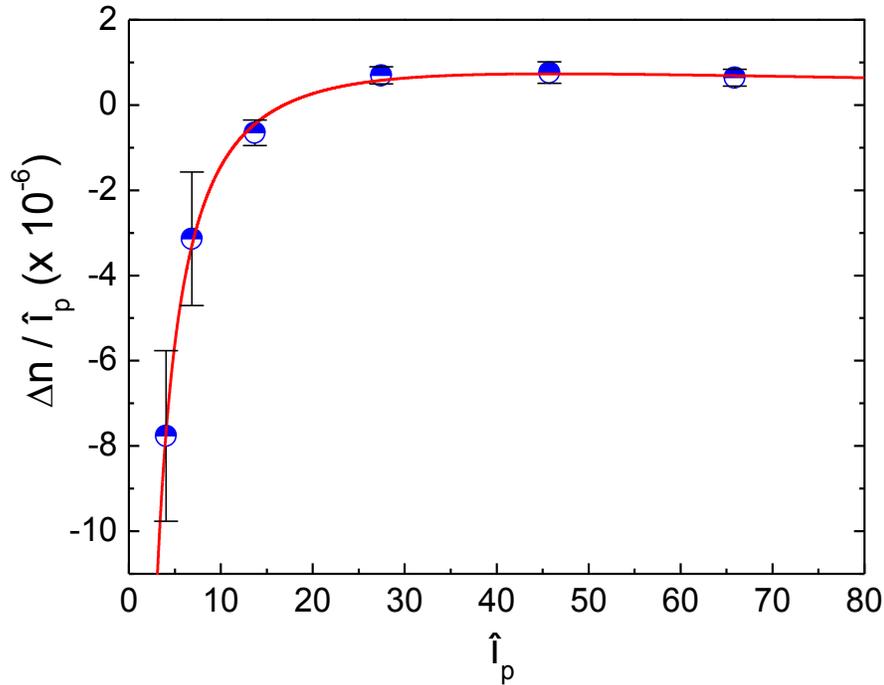


Figura 11.  $\frac{\Delta n}{\hat{I}}$  em função da intensidade,  $\hat{I}_p = \left(\frac{\sigma_0 \tau_1}{\hbar \omega}\right) \times I$ . A curva sólida representa o melhor ajuste usando o sistema de três níveis descrito no texto [equação 56].

Em resumo, o comportamento de uma suspensão coloidal de nanopartículas de hexacarbonyl de vanádio em acetona foi estudado utilizando a técnica de Z-scan. Foi mostrado que a resposta não linear exibe uma competição entre os efeitos de absorção saturada, absorção de estado excitado e absorção de dois fótons. Como consequência desta competição a resposta de refração não linear das nanopartículas muda de auto-desfocalização para auto-focalização quando a intensidade do laser incidente aumenta; o comportamento de absorção não linear muda de absorção saturada para absorção saturada reversa. A origem do comportamento não linear foi descrita através de um modelo baseado

num sistema de três - níveis e as seções transversais para absorção de dois fótons e absorção de estado excitado bem como a contribuição dos estados excitados para o comportamento de refração não linear foram determinados.

## 2.3 Propriedades ópticas não lineares de nanopartículas de $\gamma - Fe_2O_3$ em diferentes hospedeiros.

### Introdução

À medida que o raio de uma nanopartícula semicondutora é reduzido, a configuração das bandas de energia é alterada podendo influenciar consideravelmente as propriedades ópticas. Devido à grande razão superfície/volume, as nanopartículas são muito sensíveis ao ambiente que as rodeia. Vários artigos relataram que a modificação superficial da nanopartícula pode mudar as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem [74,76]. Asunskis *et al.*, [74] observaram diferenças na absorção não linear de nanocristais de PbS crescidos em soluções poliméricas. Eles observaram que a absorção não linear em nanocristais crescidos em álcool polivinílico ou revestidos com ácido oleico é desprezível. Por outro lado uma forte absorção não linear foi observada em nanocristais crescidos em polietileno, polibuteno, e poliestireno. Asunskis *et al.*, [74] atribuem estas diferenças ao fato de que nanocristais sintetizados poliméricamente são livres de grupos de ligação forte em comparação com o revestimento por surfactante ou grupos hidroxilos.

Neste seção, a motivação principal é o estudo da resposta óptica não linear de terceira ordem de nanopartículas de óxido de ferro, fase gamma,  $\gamma - Fe_2O_3$ , em dois hospedeiros e com tamanhos diferentes. Especificamente, nanopartículas de  $Fe_2O_3$  de tamanho 11 nm em água sem recobrimento e recobertas com ácido cítrico e nanopartículas de 4.5 nm em tolueno recoberta com ácido oleico. A técnica utilizada foi z-scan com pulsos de 80 ps em

532 nm. Os resultados mostram que o índice de refração não linear é negativo para ambos os tamanhos. Porém, as nanopartículas recobertas com ácido oleico em tolueno de 4.5 nm apresentam um índice de refração não linear duas vezes maior. Os resultados de fenda aberta mostram que as nanopartículas recobertas com ácido oleico em tolueno de 4.5 nm apresentam absorção saturável reversa considerável. Por outro lado os resultados de fenda aberta das NP de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tamanho 11 nm) dissolvidas em água e recobertas com ácido cítrico apresentam uma forte absorção saturada. Resultados similares são encontrados para as NP de 11 nm não recobertas. Alguns resultados recentes com NP de óxido de ferro encontraram mudanças significativas na magnitude da parte real da susceptibilidade dependentes do recobrimento [76,79]. Por outro lado, diferentes respostas foram observadas em fenda aberta. Chatzikyriakos *et al.*, [76] observaram absorção saturada em 532 nm utilizando NP com tamanhos de 8 e 17 nm dispersas em água. Singh *et al.*, [77] porém não observaram absorção não linear em intensidades de pico da ordem de  $\sim 10^9 \text{ watts/cm}^2$  em 532 nm utilizando NP com tamanhos de 31, 44 e 61 nm dispersas em tolueno. A diferença nos resultados de absorção não linear torna-se interessante, pois as nanopartículas de 11 e 4.5 nm apresentam a mesma estrutura cristalina e espectro óptico (ver figura 1, máximo fator de preenchimento) sendo a NP de 4.5 nm um bom candidato a limitador óptico comparado a NP de 11 nm que apresentou um comportamento absorção saturada para o máximo fator de preenchimento.

### 2.3.1 Experimento

As soluções coloidais de nanopartículas de maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de 11 nm em água sem recobrimento e recobertas com ácido cítrico foram preparadas por Robson da Silva (Programa de Pós – Graduação em Química, Campus Araraquara, UNESP). As

nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas pelo método de coprecipitação em meio básico, seguido pela oxidação de magnetita por aeração. Por outro lado, as amostras de maghemita, utilizando tolueno como hospedeiro e recobertas com ácido oleico de 4.5 nm de tamanho foram preparadas pelo Dr Antônio Marcos Silva no Laboratório do Prof. Alexandre Brolo (University of Victoria - Canadá). Sua síntese foi feita seguindo o procedimento descrito por Hyeon *et al.*, [80].

Para os experimentos de óptica NL foi utilizado o segundo harmônico de um laser Nd:YAG (Q-switched e mode-locked) em 532 nm. Pulsos individuais de 80 ps com baixas taxas de repetição foram selecionados por um seletor de pulso e os sinais de Z-scan foram gravados utilizando fotodiodos lentos enviados a um boxcar e um computador. O arranjo experimental da técnica é mostrado na figura 2 do capítulo 1.

### **2.3.2 Resultados e discussões**

Para a investigação da resposta óptica não linear das nanopartículas de maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em água (tamanho 11 nm) quatro suspensões tendo diferentes concentrações de nanopartículas ou fatores de preenchimento foram preparados. No caso das nanopartículas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recobertas com ácido oleico em tolueno (tamanho 4.5 nm) nós estamos interessados só na resposta não linear para o máximo fator de preenchimento,  $f = 3.88 \times 10^{-5}$ . O estudo de um conjunto de soluções coloidais de nanopartículas de maghemita com um tamanho de 4.5 nm variando o fator de preenchimento e utilizando o formalismo de Maxwell-Garnett já foi estudado na tese de Tâmara Oliveira [81]. Na figura 1 são mostrados os espectros de absorbância das suspensões coloidais em água (a) e em tolueno (b).

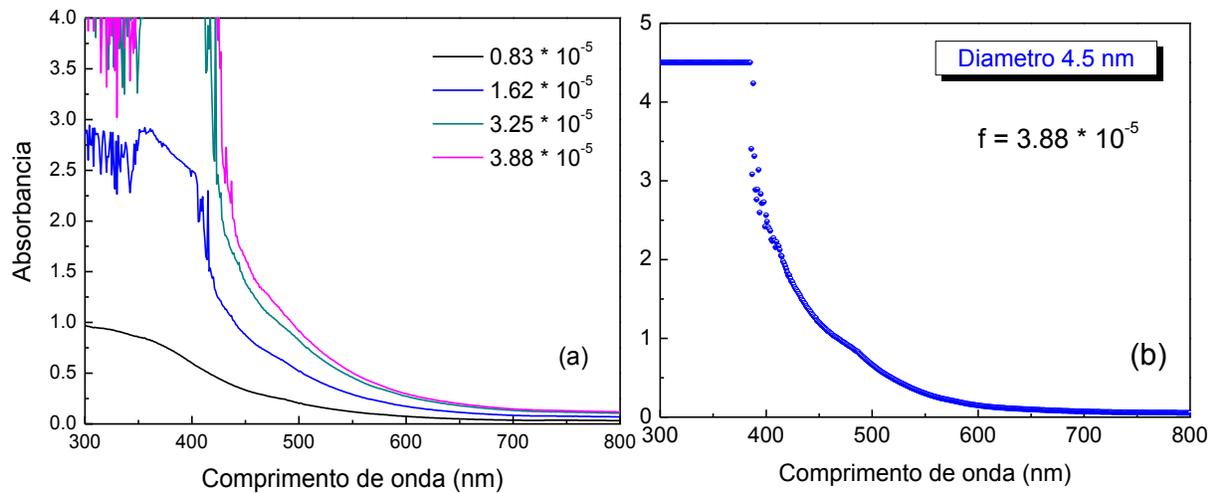


Figura 1. Absorbância para diferentes valores do fator de preenchimento, nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tamanho 11 nm em água sem recobrimento (cubeta de 2 mm) (a) e nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tamanho 4.5 nm em tolueno, recoberta com ácido oleico (cubeta de 1 mm) (b).

Segundo He *et al.*, [82] as nanopartículas de maghemita apresentam vários tipos de transições de acordo com o comprimento de onda analisado. A absorção entre 400 nm e 600 nm é devida às transições  $3d-3d$ , as excitações associadas a pares de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e transições relacionadas à transferência de carga na ligação Fe-O. A energia de dois fótons incidentes (4,68 eV) está em ressonância com transições associadas à transferência de carga na ligação Fe-O [82]. Assim, a absorção simultânea de um e dois fótons contribuíram para a alta não-linearidade observada nas nanopartículas.

## A. Absorção não linear e refração não linear de NPs de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tamanho 11 nm em água, sem recobrimento.

As figuras 2, 3 e 4 mostram os resultados correspondendo à refração não linear e absorção não linear para os colóides com diferentes fatores de preenchimento utilizando uma cubeta com espessura de  $L=1$  mm. As linhas sólidas de cor vermelha são curvas de ajuste usando o procedimento de ajuste dado pelas equações 31 e 46 nos casos de fenda fechada e fenda aberta respectivamente [5,72].

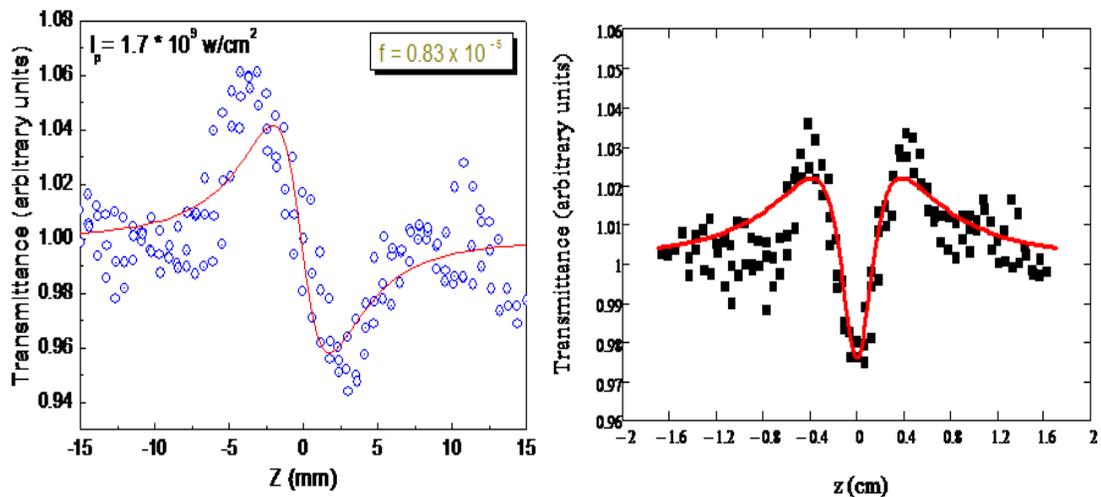


Figura 2. Curvas de refração e absorção não linear para nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tamanho 11 nm dissolvidas em água numa intensidade de  $1.7 \text{ GW/cm}^2$ . Fator de preenchimento  $f = 0.83 \times 10^{-5}$ . A linha sólida no caso de fenda aberta representa o ajuste usando a equação 46 [72].

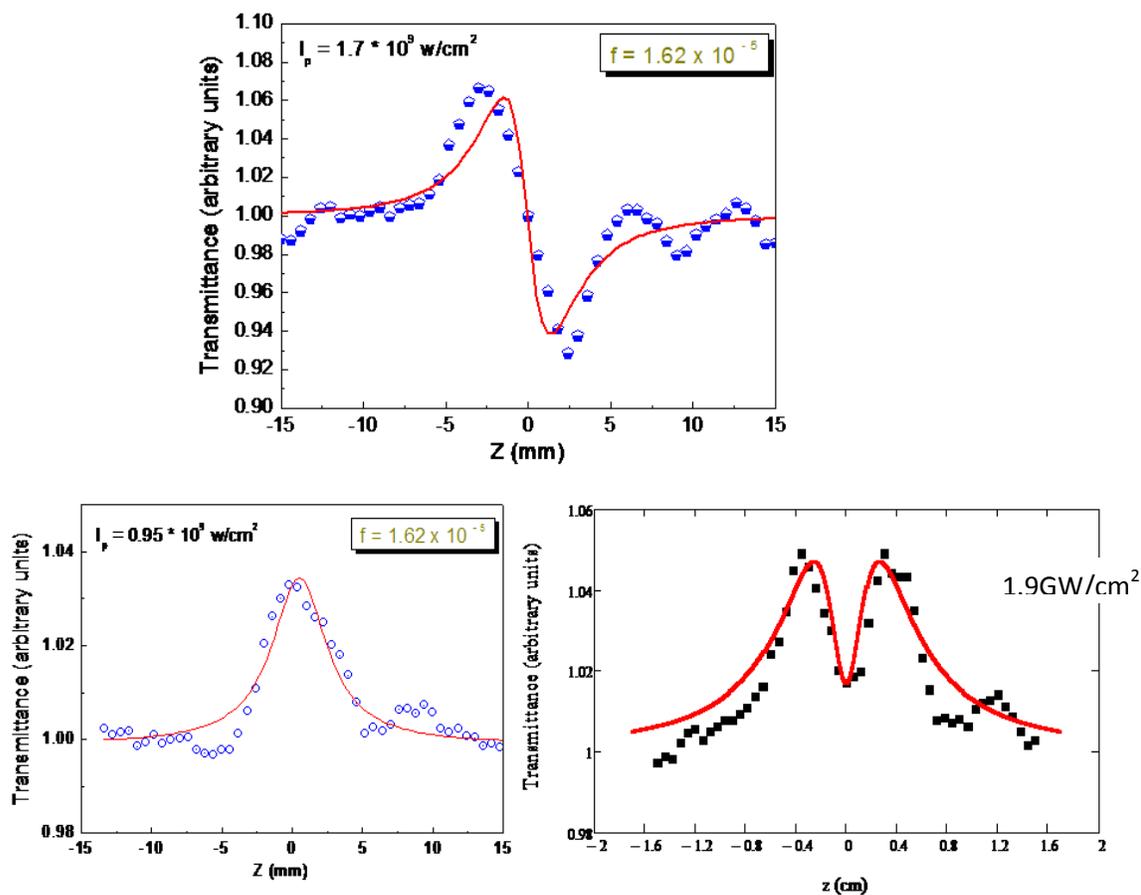


Figura 3. Curvas de refração e absorção não linear para nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tamanho 11 nm dissolvidas em água numa intensidade de 1.7 GW/cm<sup>2</sup> no caso da refração. No caso de fenda aberta as intensidades utilizadas foram 0.95 GW/cm<sup>2</sup> para absorção saturada e 1.9 GW/cm<sup>2</sup> para absorção saturada reversa. Fator de preenchimento  $f = 1.62 \times 10^{-5}$ . A linha sólida no caso de fenda aberta representa o ajuste usando a equação 46 [72].

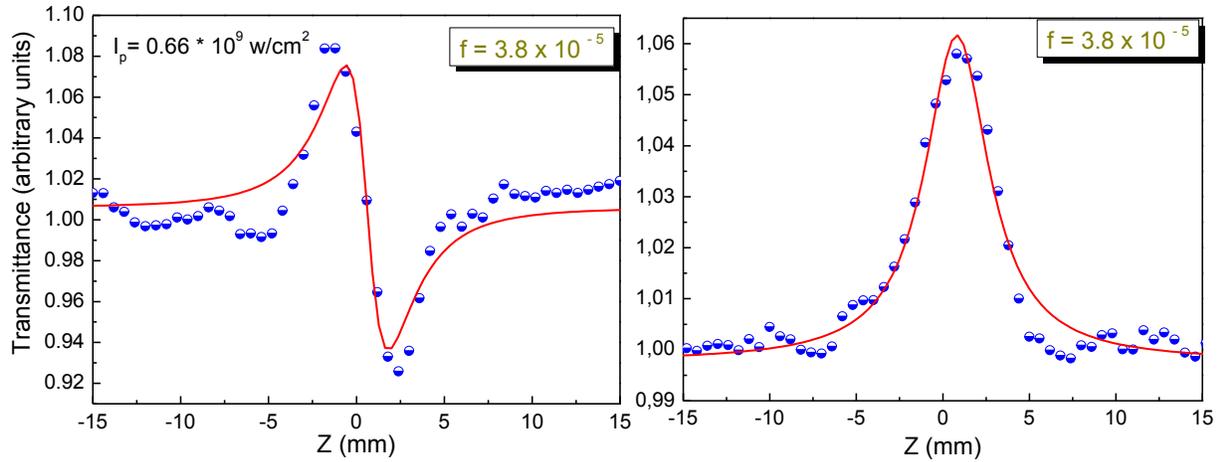


Figura 4. Curvas de refração e absorção não linear para nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tamanho 11 nm dissolvidas em água numa intensidade de 0.66 GW/cm<sup>2</sup>. Fator de preenchimento  $f = 3.8 \times 10^{-5}$ . A linha solida no caso de fenda aberta representa o ajuste usando a equação 46 [72].

Das figuras 2, 3 e 4 se pode observar que as nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tamanho 11 nm dissolvidas em água apresentaram um comportamento de absorção saturada para um fator de preenchimento de  $f = 3.8 \times 10^{-5}$ . Por outro lado em colóides com fatores de preenchimento menores, entre  $f \sim (0.8 - 1.6) \times 10^{-5}$ , o perfil de fenda aberta é uma função composta de duas absorções não lineares com diferentes sinais. Isto é, o perfil de Z-scan revela o efeito de absorção saturada (SA) o qual compete com outro processo de absorção em  $Z \approx 0$ . A diminuição na transmitância perto do foco ( $Z \approx 0$ ) sugere que absorção de estado excitado (ESA) e/ou absorção de dois fótons (TPA) contribuem para a mudança de absorção não linear total. Os valores encontrados do ajuste são  $\beta_{RSA} = 1.6$  cm/GW e  $I_S = 0.27$  GW/cm<sup>2</sup> para  $f = 0.83 \times 10^{-5}$ . Para  $f = 1.62 \times 10^{-5}$  os valores do ajuste foram  $\beta_{RSA} = 2.1$  cm/GW e  $I_S = 0.65$  GW/cm<sup>2</sup>. Para a máxima concentração  $f = 3.8 \times 10^{-5}$  o valor do ajuste foi  $\beta_{SA} = -2.9$  cm/GW.

Das figuras 2, 3 e 4 se pode observar que os resultados de z-scan de fenda fechada para os colóides com fatores de preenchimento estudados de  $f = 0.83 \times 10^{-5} - 3.8 \times 10^{-5}$  indicam um comportamento de auto-desfocalização, isto é  $n_2$  negativo. A figura 5 resume os resultados para o índice de refração não linear. Um comportamento similar para o índice de refração não linear como função do fator de preenchimento para nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 4,5 nm) dissolvidas em tolueno recobertas com ácido oleico é mostrado na figura 6.

Resultados totalmente similares de Z-scan de fenda fechada e fenda aberta foram encontrados para as nanopartículas recobertas com ácido cítrico de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 11 nm) em água como função do fator de preenchimento.

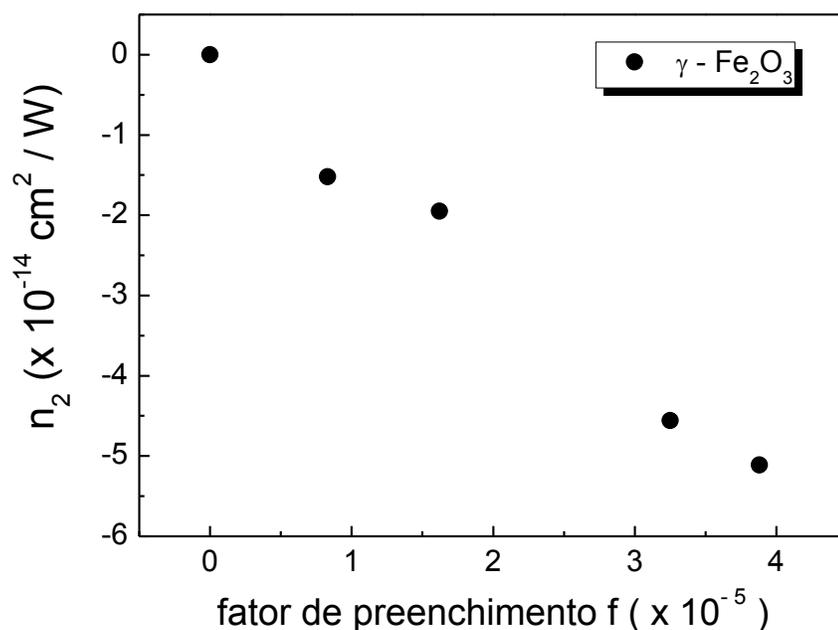


Figura 5. Índice de refração não linear para nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 11 nm) dissolvidas em água sem recobrimento como função do fator de preenchimento das nanopartículas utilizando uma cubeta com espessura de  $L=1$  mm.

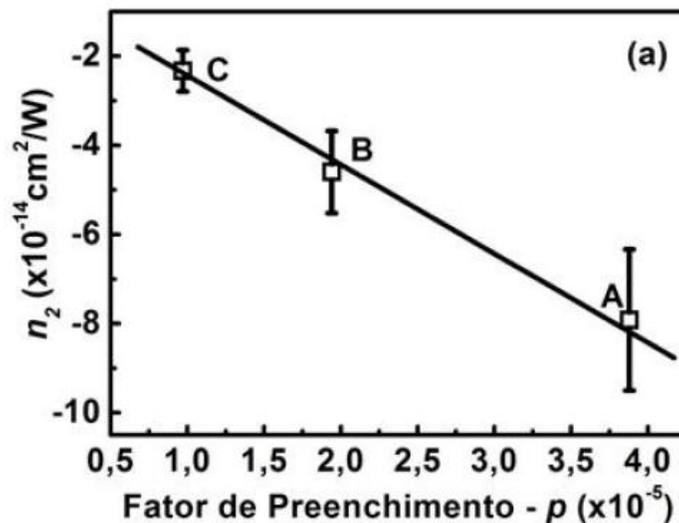


Figura 6. Índice de refração não linear para nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 4.5 nm) dissolvidas em tolueno recobertas com ácido oleico como função do fator de preenchimento das nanopartículas. Figura retirada de [81]

## **B. Absorção não linear e refração não linear de NPs de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , (tamanho 4.5 nm) em tolueno recobertas com ácido oleico.**

Na figura 6 são mostrados os resultados correspondendo à refração não linear e absorção não linear para o coloíde de NPs de óxido de ferro em tolueno recobertas com ácido oleico com um fator de preenchimento de  $f = 3.8 \times 10^{-5}$ .

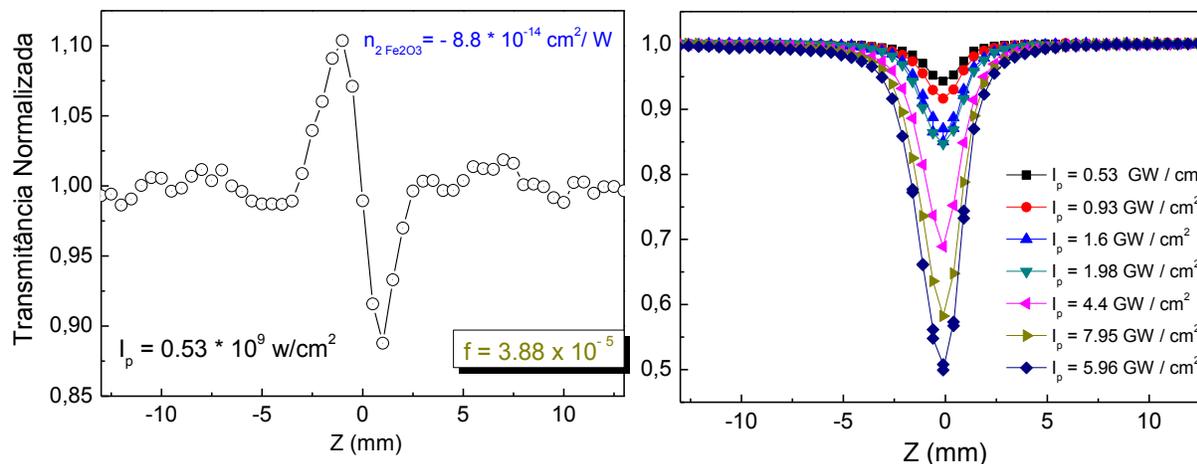


Figura 6. Curvas de Z-scan de fenda fechada e fenda aberta para nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 4.5 nm) dissolvidas em tolueno. (a) Sinal de refração numa intensidade de  $0.53 \text{ GW/cm}^2$ . (b) Curvas de Z-scan de fenda aberta em várias intensidades. Fator de preenchimento  $f = 3.8 * 10^{-5}$ .

Comparando os resultados de fenda aberta das nanopartículas de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tamanho 11 e 4.5 nm) dissolvidas em água e tolueno, respectivamente, com um fator de preenchimento de  $f = 3.8 * 10^{-5}$ , figuras (4) e (6), vemos que embora a estrutura eletrônica da fase gamma do óxido de ferro [82],  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (como representado pelo espectro óptico no intervalo entre 300 e 800 nm) seja a mesma para as NPs de 11 nm e 4.5 nm, a resposta óptica de absorção não linear é diferente. Nas nanopartículas de 4.5 nm dissolvidas em tolueno e recobertas com ácido oleico o sinal de Z-scan de fenda aberta mostra um comportamento de absorção de dois fótons para intensidades na faixa de  $0,5 - 5 \text{ GW/cm}^2$ , porém para intensidades maiores, contribuições de alta ordem podem ser importantes (ver figura 7). Por outro lado, para nanopartículas de maghemita de tamanho 11 nm (recobertas e não recobertas) dissolvidas em água no mesmo fator de preenchimento o sinal de z-scan de fenda aberta foi de absorção saturada (ver figura 4).

Os resultados mostram também que o índice de refração não linear é negativo para ambos os tamanhos. Porém, as nanopartículas de 4.5 nm recobertas com ácido oleico em tolueno apresentam um índice de refração não linear maior. Os valores encontrados do ajuste são  $n_2 = -8.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$  e  $n_2 = -5.8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$  para as nanopartículas de 4.5 e 11 nm, respectivamente.

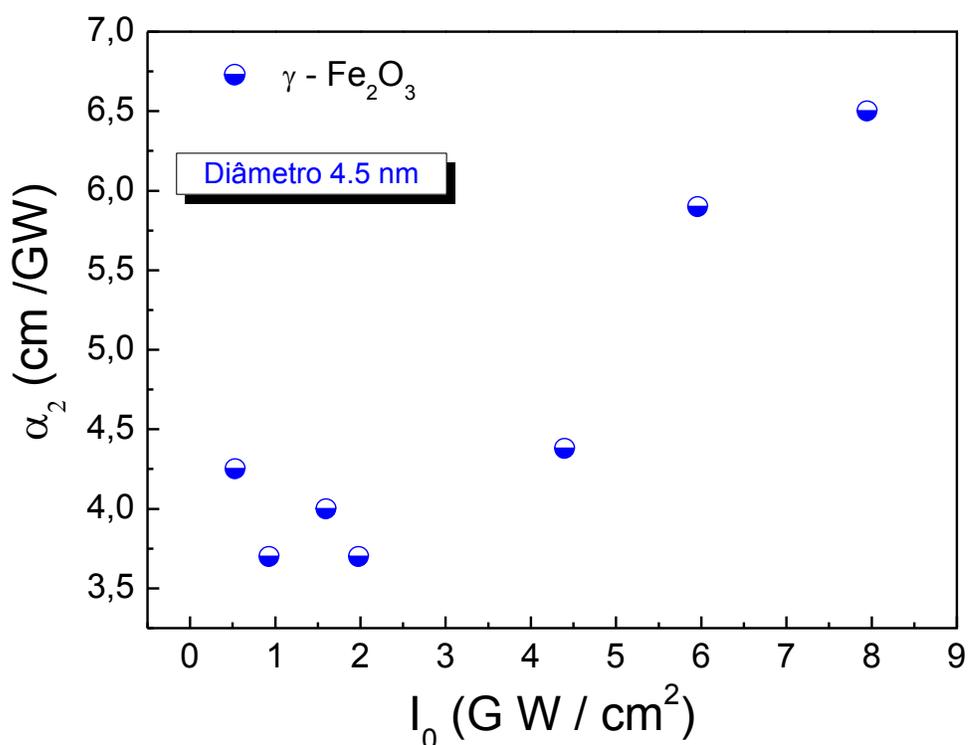


Figura 7. Coeficientes de absorção não linear de nanopartículas de  $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  dissolvidas em tolueno e recobertas com ácido oleico (tamanho 4.5 nm) versus intensidade de entrada. Os coeficientes de TPA foram extraídos do melhor ajuste entre a equação (30) e as curvas de *Z-scan* de fenda aberta.

Em resumo, os resultados revelam que o tamanho tem um importante efeito sobre parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem destes sistemas. Colóides com

nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tolueno com tamanho de 4.5 nm e recobertas com ácido oleico se mostram bons candidatos para limitação óptica. Por outro lado mudanças no recobrimento e / ou hospedeiro não afetaram a parte real da susceptibilidade de terceira ordem. Alguns artigos na literatura mostram o engrandecimento do índice de refração não linear das nanopartículas de óxido de ferro recobertas em relação às nanopartículas sem recobrimento. Porém, nenhum trabalho mostrou uma dependência da absorção não linear com o recobrimento ou tamanho. Será necessário um estudo mais detalhado com outros tamanhos e recobrimentos para saber qual é o processo físico que está contribuindo mais à resposta não linear.

# CAPÍTULO 3

## Propriedades ópticas não lineares de filmes finos de óxido de ferro, $\alpha - Fe_2O_3$ , e óxido de cobalto, $Co_3O_4$ em 800 nm.

### 3.1 Introdução

A procura de novos materiais com não linearidade de terceira ordem grande e resposta não linear ultrarrápida é motivada pelo desenvolvimento de dispositivos com potenciais aplicações em chaveamento óptico e limitadores ópticos, entre outras aplicações. Em particular, óxidos de metal de transição (TMO) são uma classe de materiais que apresenta uma variedade de propriedades interessantes que podem ser exploradas para aplicações tais como armazenamento magnético [83], sensoriamento de gás [84], fotônica e biomedicina [85–87]. Apesar da hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) e tetra-óxido de cobalto ( $Co_3O_4$ ) terem apresentado aplicações importantes, foram poucos os trabalhos que investigaram suas propriedades não lineares de terceira ordem [7] e especialmente sua resposta não linear para pulsos laser de femtosegundos em 800 nm. Nosso interesse em filmes de TMO é principalmente justificado por suas propriedades ópticas não lineares grandes que são devidas à polarizabilidade alta de seus cátions [88]. É observado de forma geral que o índice de refração não linear aumenta com o incremento do índice de refração linear e a diminuição na energia do gap do material [88,11].

M. Ando *et al.*, [7], mostraram que vários filmes de óxido de metal de transição, tais como  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , apresentam susceptibilidades não lineares de terceira ordem grande com módulo entre  $10^{-8}$  e  $10^{-9}$  esu. Este estudo foi feito usando um laser pulsado de 35 ps utilizando a técnica de mistura de quatro ondas degenerada, DFWM. Hashimoto *et al.*, [89] estudaram filmes de sol-gel de óxido de ferro derivados usando a técnica de geração de terceiro harmônico usando um laser operando em 1900 nm e as susceptibilidades não lineares medidas apresentaram amplitudes entre  $10^{-11}$  –  $10^{-10}$  esu para as diferentes formas de óxido de ferro. Artigos mais recentes [32, 90–92] mostraram que filmes de TMO têm grande potencial para aplicações em fotônica.

Entre os óxidos de metal de transição, o óxido de ferro e o óxido de cobalto merecem atenção especial devido à sua resposta NL intensa e a sua alta estabilidade térmica e química. Sabe-se que enquanto o óxido de cobalto tipicamente cristaliza em duas fases estáveis ( $\text{CoO}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) [86], o óxido de ferro cristaliza em várias fases, tais como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a wurstita ( $\text{FeO}$ ) [87]. Além de ser usado para aplicações magnéticas,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tem sido considerado para dispositivos fotônicos, tais como limitadores ópticos [34,93]. Por outro lado, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é um material de band gap relativamente pequeno e tem sido estudado para sensores a gas [94] e células solares [95].

Neste capítulo, nós reportamos a resposta não linear de terceira ordem de filmes de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Nós descrevemos de forma breve a preparação dos filmes e suas propriedades estruturais e mostraremos de forma mais detalhada o estudo dos parâmetros não lineares, índice de refração não linear,  $n_2$ , e coeficiente de absorção não linear,  $\alpha_2$ , em 800 nm.

## 3.2 Experimento

Os filmes medidos neste trabalho foram fabricados por Ronaldo Melo, estudante de Doutorado do Programa de Ciência dos Materiais da UFPE. O processo de síntese e dinâmica de crescimento é resumido a seguir: inicialmente filmes de Fe e Co foram obtidos por meio de evaporação térmica a partir de placas metálicas de alta pureza, depositadas em substratos de vidro de soda-lime numa câmara de vácuo com pressão de base de  $3,5 \times 10^{-6}$  torr. A seguir o processo de oxidação controlada em forno tubular foi realizada a  $400^\circ\text{C}$  na presença de um fluxo de oxigênio de alta pureza ( $50\text{ cm}^3/\text{min}$ ) durante intervalos de tempo que variaram de minutos a horas. Utilizando este método foi possível investigar a dinâmica de crescimento do filme como uma função do tempo de oxidação. Depois de cada etapa de oxidação a espessura do filme foi determinada utilizando um perfilômetro com o qual foi possível medir a diferença de altura entre o substrato e a parte superior da camada depositada.

A análise estrutural dos filmes foi feita por Ronaldo Melo utilizando difração de raio X (XRD) usando a radiação de comprimento de onda igual a  $1.5406\text{ \AA}$ . O espectro de absorção linear das amostras foi obtido usando um espectrofotômetro comercial e os índices de refração linear foram medidos usando a técnica de acoplamento por prisma (m-line). As medições não lineares foram realizadas aplicando a técnica de controle de efeitos térmicos (*TM-Z scan*) [18,19] usando um laser de Titânio: Safira (150 fs, 800 nm).

## 3.3 Resultados e discussões

Os padrões de XRD dos filmes para diferentes tempos de recozimento são mostrados na figura 1. O filme inicial de ferro de 100 nm apresenta padrões de XRD com picos

correspondentes a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Isto é possível pois os filmes Fe puro são muito reactivos ao ar. A formação de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  após duas e quatro horas de recozimento é corroborada pela padrão de XRD mostrado na figura 1(a). Picos correspondentes a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são vistos após poucos minutos de oxidação. A figura 1(b) mostra o padrão de XRD para um filme de óxido de cobalto de espessura igual a 70 nm. Quando a espessura inicial do filme de cobalto puro é muito pequena (32 nm), os correspondentes picos não são facilmente identificáveis no difratograma de Raio X. Por outro lado, depois do processo de oxidação, um pico correspondente a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é claramente observado. Este pico corresponde ao plano (311) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , e mesmo depois de 1 e 2 horas de oxidação.

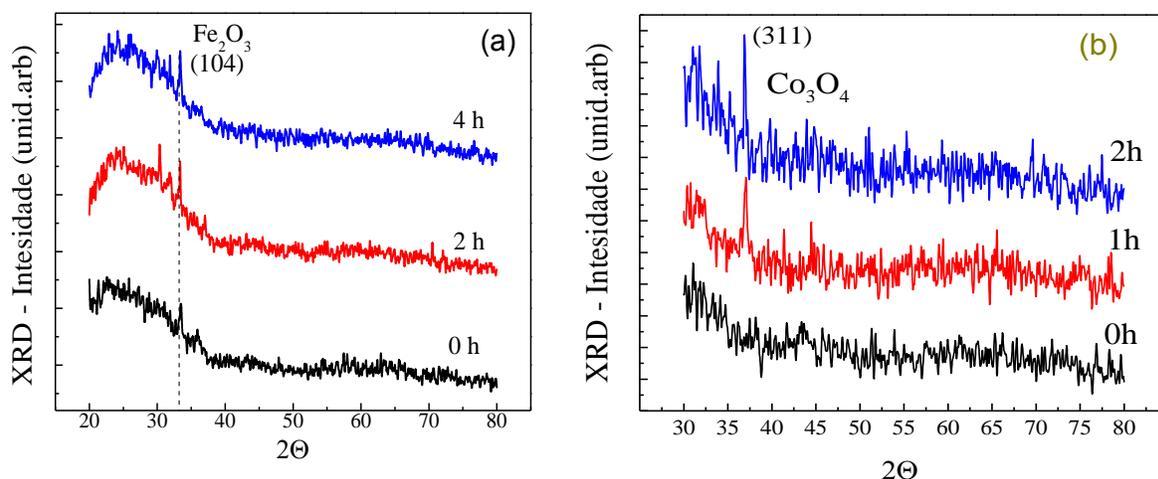


Figura 1. Difratograma de raio X de filmes de óxido de ferro  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (a) e tetraóxido de cobalto  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (b).

A figura 2 mostra o espectro de absorção óptica dos filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . No caso do filme de óxido de ferro, o espectro de absorção é discutido em [82]. Basicamente, a absorção em comprimentos de onda mais curtos que 400 nm é atribuída a transições de transferência de carga do ligante para o metal. A absorção entre 400 e 600 nm é devida a transições 3d-3d, num processo que envolve um par de íons  $\text{Fe}^{3+}$  e transições de

transferência de carga. Na região entre 600 e 800 nm a absorção se origina principalmente de transições 3d-3d. Entretanto, o filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  exibe bandas de absorção óptica intensas na região infravermelho – visível, associada aos estados d dos íons de  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  [96, 97]. A banda de absorção centrada em  $\approx 410$  nm é interpretada como devida a uma transição de transferência de carga,  $p(o^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+})$ . Por outro lado, a banda centrada em  $\approx 750$  nm é interpretada como devido a transições de transferência de carga entre os estados d( $t_{2g}$ ) do íon  $\text{Co}^{3+}$  octaedral e os estados d( $t_2$ ) do íon  $\text{Co}^{2+}$  tetraédrico,  $t_{2g}(\text{Co}^{3+}) \rightarrow t_2(\text{Co}^{2+})$  [96]. Os diferentes “band-gap” de energia podem ser atribuídos para diferentes processos de transferência de carga. As transições da banda de valência para a banda de condução podem ser responsáveis pelo bandgap de 2.22 eV (ver figura 3). Por outro lado a transição abaixo da banda de condução tem sido atribuída à presença do  $\text{Co}^{+3}$  que dá origem a subbandas dentro gap de energia.

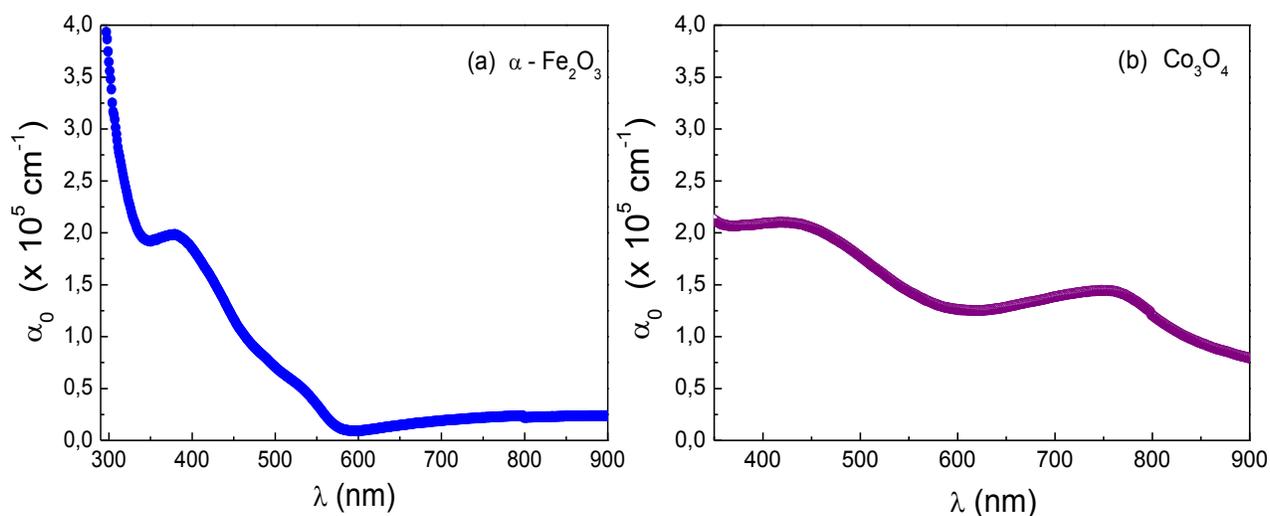


Figura 2. Espectro de absorção de (a) filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , espessura 200 nm (b) filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , espessura 70 nm.

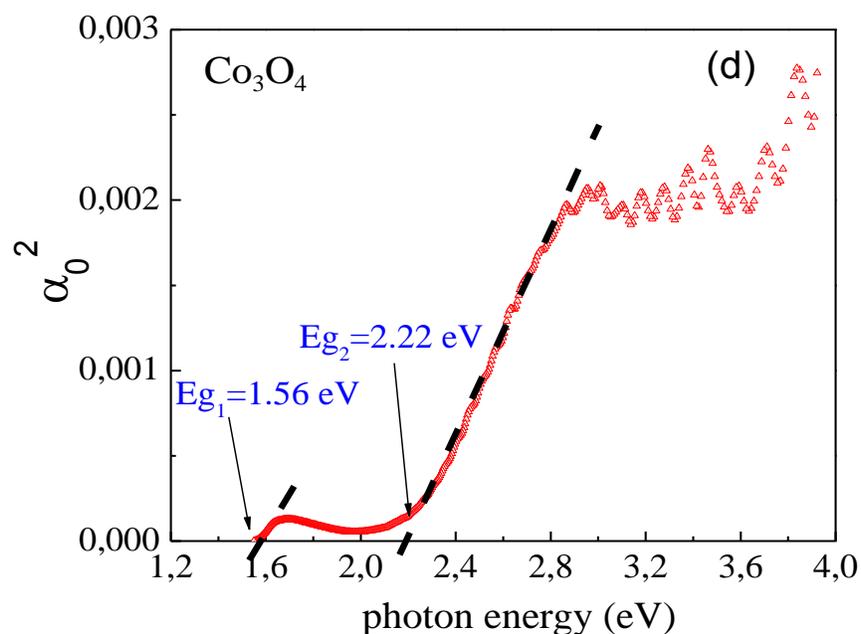


Figura 3. Dependência quadrática do coeficiente de absorção do filme de tetra-óxido de cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , extrapolado para  $\alpha_0=0$ .

As figuras 3 e 4 mostram gráficos do quadrado do coeficiente de absorção linear,  $\alpha_0^2$  versus a energia do fóton para os filmes de tetra – óxido de cobalto e óxido de ferro. A energia de “band gap”  $E_g$ , dos filmes foi estimada por extrapolação da porção linear dos dados até o eixo de energia. A intersecção da linha reta para o filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mostrou  $E_g \approx 2.3$  eV ( $\approx 539$  nm) enquanto o filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  apresentou dois band gaps de transições diretas permitidas, um band gap de  $\approx 1.56$  eV ( $\approx 795$  nm) e outro em  $\approx 2.22$  eV ( $\approx 559$  nm). Os resultados estão em concordância com medidas anteriores [98,99]. O “band gap” do substrato foi 4.0 eV.

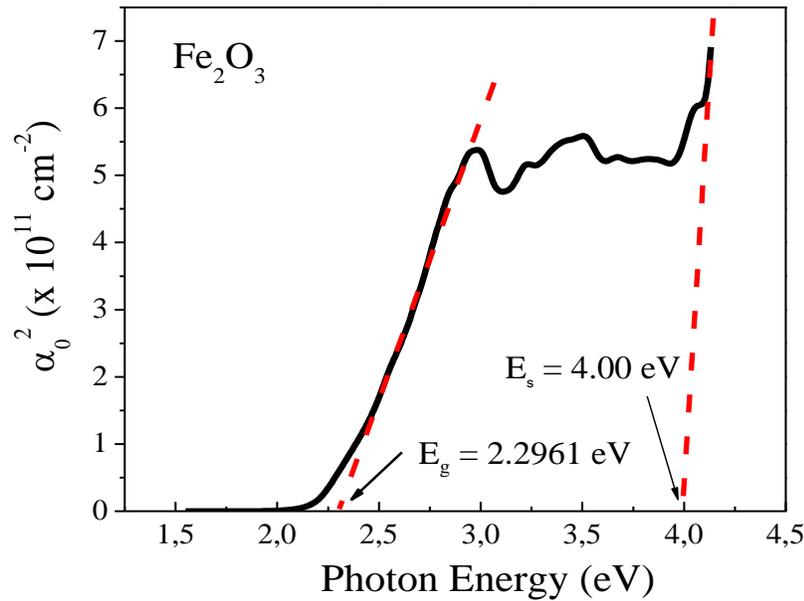


Figura 4. Dependência quadrática do coeficiente de absorção do filme de óxido de ferro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , extrapolado para  $\alpha_0=0$ .

Nós também medimos o índice de refração linear usando a técnica de m-line e encontramos para o filme de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  um índice de refração linear de  $n_{0\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2,6044$  e para o filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  encontramos um índice de refração linear de  $n_{0\text{Co}_3\text{O}_4} = 2,4791$  em 632.8 nm.

As medições foram realizadas utilizando a técnica Z-scan de controle de efeitos térmicos (*TM-Zscan*) [19,20] e o arranjo experimental está ilustrado na figura 5. Um laser de titânio-safira (800 nm, pulsos de 150 fs, 76 MHz) com modos travados foi utilizado. O feixe laser foi focalizado sobre o filme por uma lente de 10 cm de comprimento focal (L3). A cintura do feixe sobre a amostra na posição focal é  $w_0 = 18 \mu\text{m}$ .

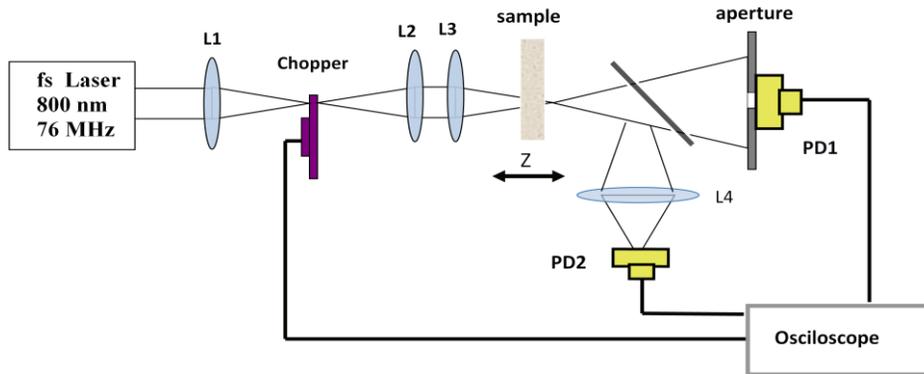


Figura 5. Arranjo experimental. L1, L2, L3 e L4 são lentes, BS é um divisor de feixes, PD1 e PD2 são fotodiodos para Z –scan de fenda fechada e fenda aberta, respectivamente.

Como se observa na figura 5, a exposição da amostra ao feixe de excitação é controlada por uma roda dentada que é colocada no plano focal da lente L1 para minimizar o tamanho do feixe de excitação sobre a roda. As medições NL são feitas adquirindo a evolução no tempo do sinal de Z-scan para a amostra colocada nas posições pré-focal e pós-focal com relação à lente L3. A resolução no tempo ( $18\mu s$ ), determinada pelo tempo de abertura da roda ( $t = 0$ ), depende do tamanho finito da cintura do feixe sobre a roda dentada. Curvas que representam a transmitância como uma função do tempo são construídas para cada posição  $z$ . A partir destas medições, as curvas de Z-scan podem ser construídas e as contribuições das nonlinearidades térmica (lenta) e não térmica rápida podem ser deduzidas. Uma curva exponencial é usada para ajustar os dados experimentais e conseqüentemente determinar a transmitância normalizada livre de efeitos térmicos em  $t = 0$  [19,20]. Deve-se mencionar que o sucesso desta técnica está no chopper o qual é responsável pelo controle dos efeitos térmicos. Sem este elemento não seria possível discriminar entre efeitos de origem térmica e eletrônicos.

A ideia básica da técnica experimental pode ser ilustrada na figura 6 (a) e 6(b). A figura 6(a) mostra curvas de evolução temporal da transmitância medida em posições  $z$  pré-focal e pós-focal para dissulfeto de carbono,  $\text{CS}_2$ , em 800 nm utilizando pulsos de 160 fs. A figura 6(b) mostra perfís de Z-scan em  $30\mu\text{s}$  e  $1000\mu\text{s}$ . Note que o cruzamento das curvas de evolução temporal (para tempos menores que  $200\mu\text{s}$ ) indica a presença de ambas não linearidades, eletrônica e térmica, sendo que os sinais das não linearidades são opostos. A reversão do sinal de z-scan demonstra que os índices de refração não linear eletrônico e térmico têm sinais opostos, sendo a curva em  $30\mu\text{s}$  representativa de um Z-scan de origem eletrônica. Deve-se mencionar também que quando as curvas de evolução temporal da transmitância têm o mesmo valor em qualquer tempo, isto é indicativo da ausência de efeitos térmicos acumulativos. Um exemplo deste comportamento é dado pelo quartzo como mostra a figura (7) [100].

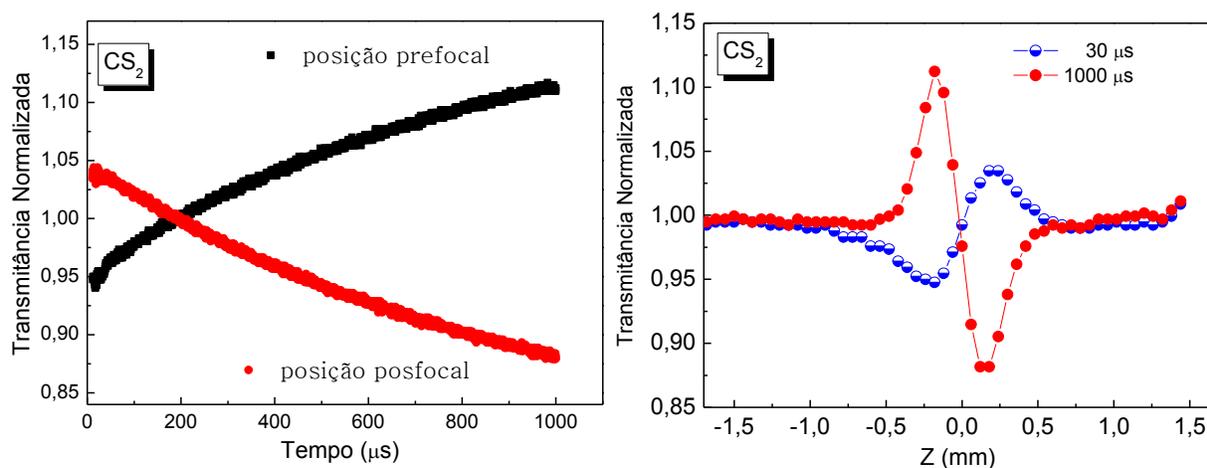


Figura 6. (a) Curvas de evolução temporal em posições pre-focal e pós-focal. (b) Curvas típicas de Z-scan obtidas com a técnica de Z-scan de controle de efeitos térmicos para dissulfeto de carbono.

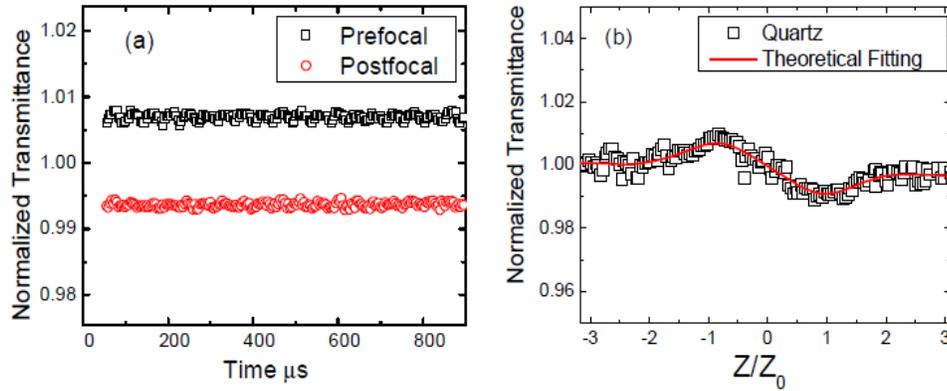


Figura 7. (a) Curvas de evolução temporal em posições prefocal e pósfocal. (b) Curvas típicas de Z-scan obtidas com a técnica de eclipse Z-scan de controle de efeitos térmicos para quartzo. Figura retirada de [100].

Para as medições de TM-Z scan foram utilizados filmes finos de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  tendo espessuras de 200 nm e 70 nm, respectivamente.

As figuras 8(a) - 8(e) mostram os resultados obtidos com ambos os filmes de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  usando intensidades laser de 17 e 5  $\text{GW}/\text{cm}^2$ , respectivamente. Para ter certeza de que os filmes não estão mudando suas características devido à irradiação com laser, as medições sequenciais foram feitas em três regimes de intensidades (baixa intensidade, alta e baixa). Este procedimento assegura que o dano óptico das amostras não está acontecendo.

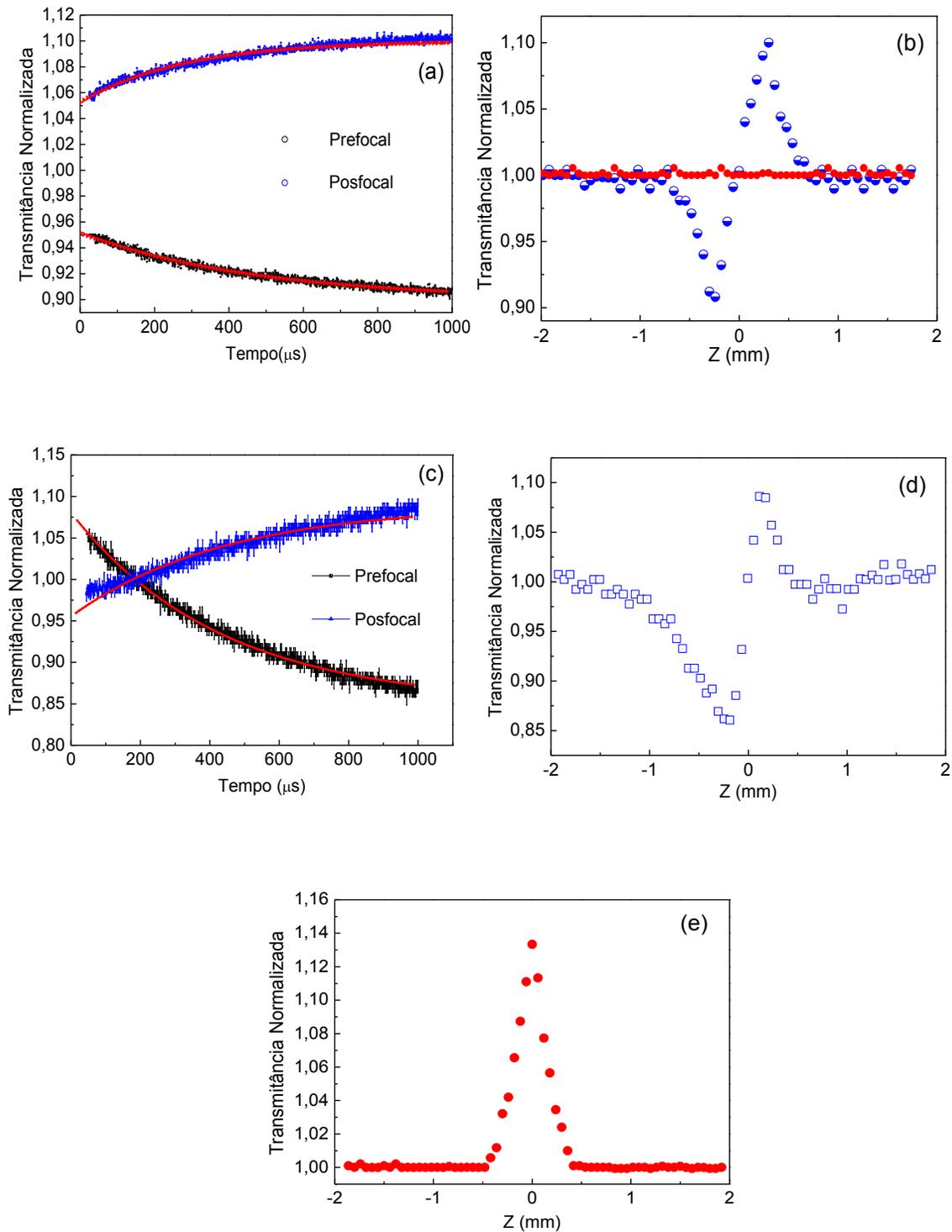


Figura 8. (a) Perfil de Z-scan com controle de efeitos térmicos. (a) Evolução temporal e (b) perfil de Z –scan de fenda fechada (círculos abertos-cor azul) e fenda aberta (círculos fechados-cor vermelho) para o filme  $\alpha$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $I_0 = 17 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ). (c) evolução temporal, (d) perfil de z –scan de fenda fechada e (e) perfil de Z-scan de fenda aberta para o filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $I_0 = 5.7 \text{ GW}/\text{cm}^2$ ). A linha vermelha corresponde ao melhor ajuste usando o formalismo [20].

É importante notar que o sinal de Z-scan de controle de efeitos térmicos leva em conta também a contribuição do substrato e conseqüentemente para separarmos cada contribuição, foram feitas medições com o substrato soda-lime usando as mesmas intensidades utilizadas com as amostras de óxidos de metal transição. As medições indicam a ausência de absorção NL e o índice de refração não linear medido foi  $n_{2sub} = 5.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/W$ , está em acordo com medições prévias feitas por outros autores [101].

Comparando as experiências de TM – Z-scan do filme de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  e do substrato de vidro soda lime numa intensidade pico de  $I_0 = 17 \text{ GW/cm}^2$  claramente se observa que o substrato exibe um efeito óptico não linear menor que no filme (ver figura 9).

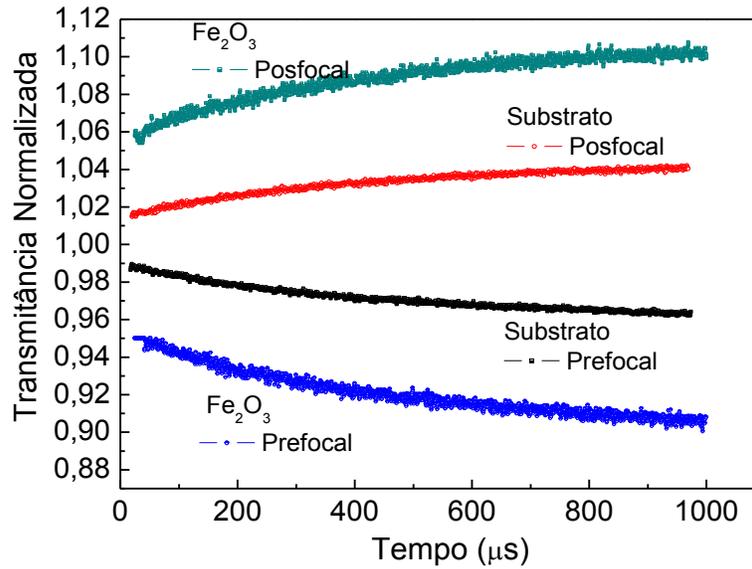


Figura 9. (a) Medições Z-scan com controle de efeitos térmicos. (a) Evolução temporal para o filme  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  e vidro soda lime em  $I_0 = 17 \text{ GW/cm}^2$ .

Para determinar o valor de  $n_{2(film)}$  para as amostras nós consideramos a mudança de fase do campo laser, incluindo a contribuição do substrato através da expressão

$$\Delta\varphi = k_{film} n_2^{film} I_0^{film} L_{eff}^{film} + k_{sub} n_2^{sub} I_0^{sub} L_{eff}^{sub}, \text{ onde } I_0^{film} \text{ e } I_0^{sub} \text{ são as intensidades incidentes}$$

dentro da amostra e do substrato respectivamente,  $l_{eff\ i} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  é o comprimento efetivo (i = filme e substrato), L é o comprimento da amostra e  $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} n_{oi}$ .

Por conseguinte, o índice de refração não linear para os filmes pode ser obtido da seguinte

relação  $n_{2(film)} = \left[ \frac{\Delta\varphi_{(t=0)eff} \lambda}{2\pi n_{0(film)} I_0^{film}} - \frac{n_{0(sub)} (1-R_2) n_{2(sub)} l_{eff(sub)}}{n_{0(film)}} \right] / l_{eff(film)}$ , onde se

considerou que a intensidade incidente dentro da amostra é dada por  $I_0^{film} = I_{00}(1 - R_1)$ ,

sendo  $I_{00}$  a intensidade incidente na face de entrada da amostra e

$R_1 = (n_0 - 1)^2 / (n_0 + 1)^2$  é o coeficiente de reflexão de Fresnel na interface ar-filme. A

intensidade dentro do substrato é dada por  $I_0^{sub} = I_0^{film}(1 - R_2)$ , onde

$R_2 = (n_0 - n_0^{sub})^2 / (n_0 + n_0^{sub})^2$  refere-se a interface filme substrato. Os índices de

refração linear do filme e substrato são  $n_0$  e  $n_0^{sub}$  respectivamente.

Os valores obtidos dos índices de refração não linear são:  $n_{2Fe_2O_3} = 3.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$ ,

$n_{2Co_3O_4} = -6.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$  e os valores dos coeficientes de absorção não linear são

$\beta_{Fe_2O_3} \approx 0$ ,  $\beta_{Co_3O_4} = -1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}/\text{W}$ .

A figura 8(b) mostra que a absorção não linear do filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  é muito pequena e

menor do que o limite de detecção do nosso aparato. Por outro lado, o perfil de Z-scan de

fenda aberta para o filme  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (figura.8(e)) mostra absorção saturada. Esta forte absorção

é esperada devido ao fato da frequência de luz incidente estar em ressonância com a banda

assinada ao íon de  $\text{Co}^{2+}$  centrada em  $\approx 760 \text{ nm}$ .

É conhecido que no caso de um sistema apresentando absorção linear desprezível ( $\alpha_0 \approx 0$ ),  $n_2$  e  $\beta$  são proporcionais a  $Re \chi^{(3)}$  e  $Im \chi^{(3)}$ , respectivamente, e são avaliados através das seguintes expressões [30]:

$$Re \chi^{(3)}(esu) = \frac{cn_0^2}{120 \pi^2} \times n_2, \quad (57)$$

$$Im \chi^{(3)}(esu) = \frac{cn_0^2}{120 \pi^2} \times \frac{\beta}{2k} \quad (58)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, e as quantidades do lado direito estão no sistema internacional de unidades (SI). Para sistemas com absorção linear forte,  $n_2$  e  $\beta$  são acoplados com a parte real e a parte imaginária das susceptibilidades de primeira e terceira ordem; os valores de  $Re \chi^{(3)}$  e  $Im \chi^{(3)}$  podem ser avaliados através das seguintes expressões [102]:

$$Re \chi^{(3)}(esu) = \frac{cn_0^2}{120 \pi^2} \times \left( n_2 - \frac{\alpha_0}{2kn_0} \frac{\beta}{2k} \right), \quad (59)$$

$$Im \chi^{(3)}(esu) = \frac{cn_0^2}{120 \pi^2} \times \left( \frac{\beta}{2k} + \frac{\alpha_0}{2kn_0} n_2 \right). \quad (60)$$

Nós podemos observar que a influência do acoplamento mencionado acima sobre a parte real e imaginária de  $Co_3O_4$  é mínima. No caso do filme de  $Co_3O_4$ ,  $Im \chi^{(3)}$  é aumentado por  $\approx 20\%$  enquanto  $Re \chi^{(3)}$  é reduzido por  $\approx 45\%$  com respeito aos valores obtidos pela expressão em [5]. Os resultados obtidos para o filme de  $Co_3O_4$  foram  $Re \chi^{(3)} = -5.7 \times 10^{-9} esu$  and  $Im \chi^{(3)} = -1.8 \times 10^{-8} esu$ . Por outro lado, para o filme de  $\alpha-Fe_2O_3$  a influência de  $\alpha_0$  sobre o valor de  $Re \chi^{(3)}$  é desprezível, porém apreciável sobre o valor de  $Im \chi^{(3)}$ . Os

resultados obtidos para o filme de óxido de ferro foram  $Re\chi^{(3)} = + 6.7 \times 10^{-10} \text{ esu}$  and  $Im\chi^{(3)} = + 3.6 \times 10^{-11} \text{ esu}$ . Em resumo, enquanto o filme de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mostra absorção saturada reversa, o filme de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  não exibe absorção não linear mensurável.

# CAPÍTULO 4

## Propriedades ópticas não lineares de nanobastões e nanofios de telúrio.

### 4.1 Introdução

O estudo de nanoestruturas semicondutoras e metálicas com formas e tamanhos diferentes tem atraído muita atenção devido às propriedades ópticas interessantes e aplicações potenciais [103-106]. Em particular, nanoestruturas semicondutoras tais como CdTe, CdSe, etc [107-109] foram reportadas por vários autores.

O telúrio Te, na sua forma fundamental, é considerado um semicondutor com band gap de  $\approx 0,35$  eV e possui estrutura trigonal, como mostrado na figura 1. A estrutura cristalina consiste de cadeias helicoidais de átomos de telúrio ligados covalentemente que se interconectam na direção do eixo c numa rede cristalina hexagonal. Tal anisotropia inerente do telúrio tende a crescer ao longo do eixo c [108]. Devido a esta peculiaridade as sínteses de nanoestruturas de telúrio, tais como hastes [109,110], tubos [111] e fios [112], têm sido obtidas com sucesso.

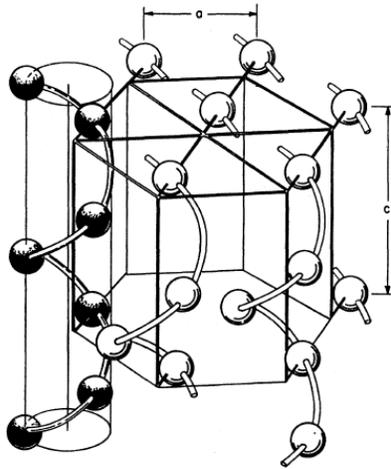


Figura 1. Estrutura cristalina de telúrio trigonal é altamente anisotrópica, com a base unitária sendo cadeias helicoidais de átomos de telúrio ligado covalentemente. Figura retirada de [108].

A facilidade de se obter estas nanoestruturas de telúrio origina um grande potencial para a introdução de novas aplicações e para melhorar a performance de dispositivos baseados no Te. As propriedades únicas do telúrio, tais como band gap relativamente baixo ( $\sim 0,35$  eV), reatividade alta para funcionalização de materiais [110], por exemplo,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  e CdTe e alta resposta óptica não linear [112,113] são importantes características. Entretanto, são poucos os artigos existentes com base nas não linearidades ópticas de terceira ordem de nanoestruturas de telúrio. Sandeep *et al.* [112] observaram limitação óptica de nanofios de Te feitos por deposição eletro-química com comprimentos entre 15–20  $\mu\text{m}$  em 532 nm e 1064 nm usando pulsos de nanosegundos. Os resultados de limitação óptica foram atribuídos à absorção de estado excitado com uma contribuição relativamente menor de espalhamento não linear. Por outro lado, Liao *et al.*, [113] estudaram as propriedades ópticas não lineares de nanocompósitos de uma bactéria biosintetizada e nanobastões de telúrio

num hospedeiro de polímero orgânico (PmPV). Os nanocompósitos mostraram um comportamento de limitação óptica ( $\alpha_{2eff} = 141 \text{ cm/GW}$  para pulsos de 6 ns em 532 nm). Eles atribuíram este comportamento a um processo de espalhamento não linear induzido pelas bolhas do solvente e microplasma.

Neste capítulo, nós reportamos o estudo das propriedades ópticas não lineares de duas nanoestruturas diferentes de telúrio: nanobastões e nanofios obtidos em síntese aquosa assistida por surfactante. Neste caso para a formação dos nanobastões e nanofios foram usados um surfactante não iônico, Laurilether (Brij), e um surfactante catiônico, Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB), respectivamente. Estas nanoestruturas exibem uma inversão de absorção saturada (SA) para absorção saturada reversa (RSA) em altas intensidades de excitação. Por outro lado, a performance de limitação óptica foi melhor para os nanobastões. O comportamento de RSA intenso é atribuído à absorção de estado excitado (ESA) e absorção de dois fótons (TPA) direta a partir do estado fundamental.

## 4.2 Experimento

A fabricação dos colóides e sua caracterização utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), foram feitas pelo Mestrando Robson Rosa da Silva do *Instituto de Química da UNESP de Araraquara*. As soluções colóidais de TE1D em água foram preparadas pela redução do óxido de telúrio previamente dissolvido numa solução de ácido clorídrico 22,2%, por ácido hipofosforoso numa síntese através de modelagem assistida por surfactante (protetor de colóide-PC), realizada à temperatura ambiente via agitação magnética. Especificamente, 1 mg de  $\text{TeO}_2$  foi adicionado em 20 ml da solução do protetor de colóide sob agitação a 1200

rpm durante 5 minutos; uma solução de ácido hipofosforoso concentrado foi adicionado correspondentemente na proporção molar de Te:H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> de (1: 50) no caso do protetor de colóide Brij 35 e (1:10) para o protetor de colóide Brometo de cetiltrimetilamonio (CTAB). A forma e tamanho das nanoestruturas foram determinados através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

Para estudar as propriedades ópticas não lineares das nanoestruturas de telúrio, nós empregamos o arranjo experimental de *Z-scan* de fenda aberta. A fonte de luz utilizada foi um laser de Nd:YAG operando Q-switched e mode-locked em 532 nm, com pulsos de 80 ps. Uma lente de 5 cm de comprimento focal foi usada para focalizar o feixe sobre amostra (cuja cubeta possuía espessura L=1 mm) que foi montada sobre um translador para ser deslocada ao longo da região confocal, segundo a direção de propagação (eixo Z). Posições da amostra entre a lente de focalização e seu plano focal correspondem a  $Z < 0$ . Um fotodetector coleta para cada posição Z a intensidade transmitida através da amostra. Os resultados apresentados aqui correspondem a medições realizadas em 7 Hz. O arranjo experimental da técnica é mostrado na figura 2 do capítulo 1.

### **4.3 Resultados e discussões**

As figuras 2 e 3 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas de Te1D preparadas com o surfactante BRIJ e CTAB. Da figura 2 se observa que as amostras preparadas em surfactante BRIJ apresentaram-se na forma de nanobastões de telúrio com comprimento entre (500 nm – 700 nm) e 25 nm de diâmetro (figura 2 a-d). Das figuras (2 e-f) se observa que as distâncias interplanares correspondem à fase cristalina hexagonal (JCPDS 36 - 1452) com parâmetros de célula de 0,59 nm; 0,32 nm e 0,40 nm relativo aos planos [001], [101] e [100], respectivamente. Por outro lado,

como ilustrado na figura 3 as amostras preparadas em CTAB apresentaram-se na forma de fios finos, longos e flexíveis, sendo possível observar a formação de uma rede entremeadada das nanoestruturas. As amostras preparadas usando o surfactante CTAB exibem fios com dimensões de  $\approx 10\mu\text{m}$  de comprimento e  $\approx 20\text{nm}$  de largura.

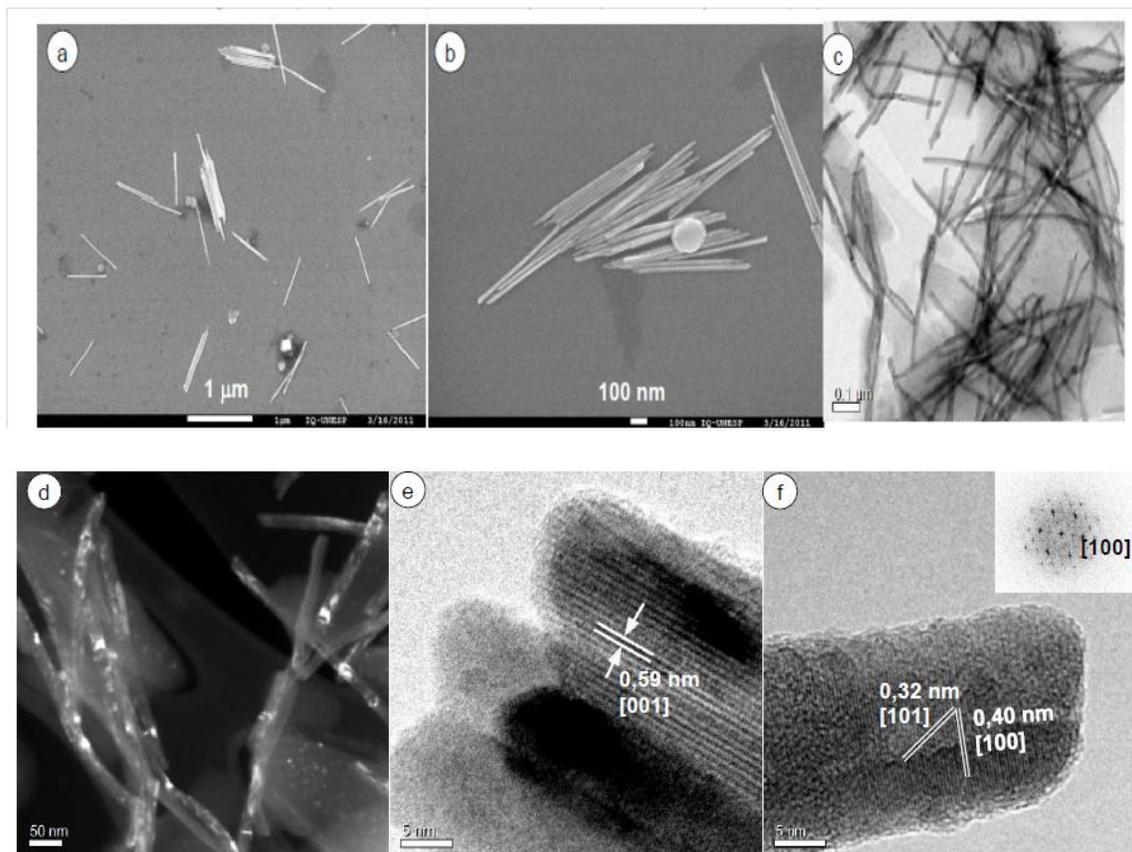


Figura 2. (a) e (b) SEM (c) MET de campo claro (d) TEM de campo escuro (e) e (f) HRTEM de BRIJ50. Figura retirada de [115].

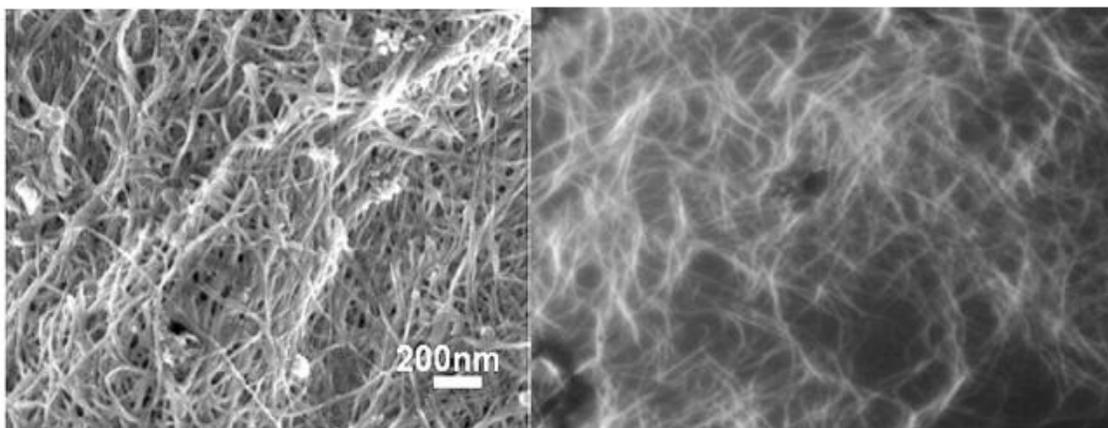


Figura 3. (a) SEM e (b) Microscopia óptica de nanofios preparados em CTAB (ampliação de 100x). Figura retirada de [115].

A figura 4 mostra o espectro de absorção dos nanobastões e nanofios preparadas em água. As nanoestruturas obtidas mostram uma cor azul escuro (Ver figura 5). Ambas nanoestruturas exibem duas bandas características na região entre 200 – 300 nm e 500 – 700 nm. A banda no ultravioleta está relacionada com a transição eletrônica direta que é permitida a partir da banda de valência (triplete ligante p) para a banda de condução (triplete p antiligante). Por outro lado a banda mais intensa está relacionada com a transição da banda de valência (triplete p não ligante) para a banda de condução (triplete p antiligante) [114].

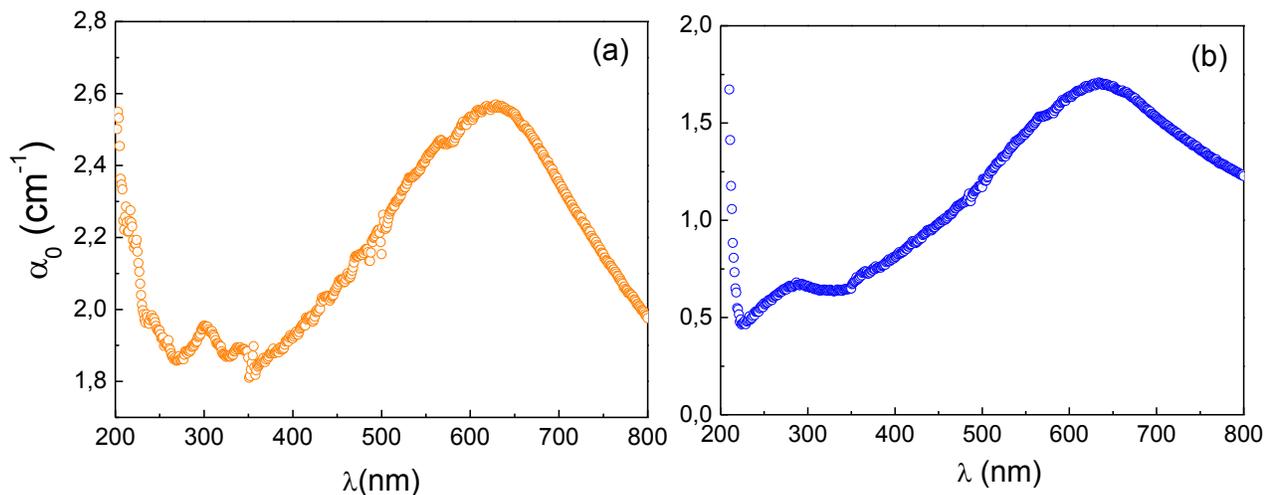


Figura 4. Espectro de absorção do telúrio (a) nanobastões (b) nanofios longos.



Figura 5. Imagem das soluções coloidais de Telúrio 1D em água.

Um estudo mais detalhado da síntese de nanoestruturas de telúrio usadas neste trabalho, assim como seu estudo pelas técnicas de espectroscopia vibracional, Raman, MET e SEM é encontrado em [115].

As medições de Z-scan de fenda aberta (OA) dos nanobastões e nanofios são mostradas na figura 6. Ambas as amostras apresentaram um comportamento de absorção saturada em intensidades relativamente baixas; por outro lado, o perfil de OA parece ser uma função composta de duas absorções não lineares com diferentes sinais quando a intensidade aumenta. Isto é, o perfil de Z-scan revela o efeito de absorção saturada (SA) que compete com outro processo de absorção em  $Z \approx 0$ . A diminuição na transmitância perto do foco (Z

$\approx 0$ ) sugere que absorção de estado excitado (ESA) e/ou absorção de dois fótons (TPA) contribui para a mudança de absorção não linear total.

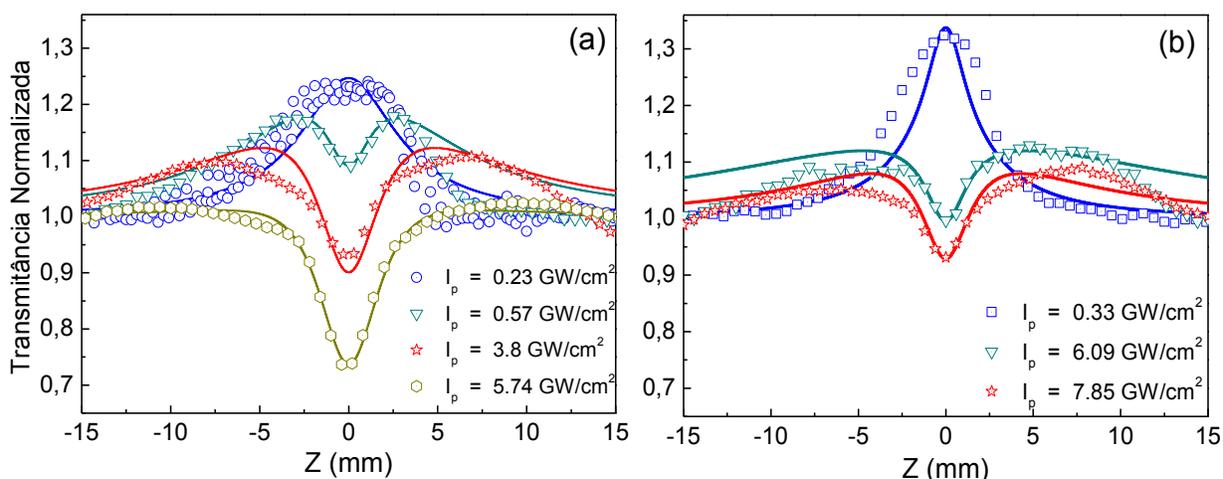


Figura 6. Perfis de Z-scan de fenda aberta em 532 nm para várias intensidades. (a) nanobastões e (b) nanofios. A curva sólida é resultado do ajuste usando o modelo descrito no texto (equação 45).

Note que para intensidades menores que  $0.23$  e  $0.33 \text{ GW/cm}^2$  as amostras exibem absorção saturada (SA). Entretanto para intensidades de  $5.74$  e  $7.85 \text{ GW/cm}^2$  observa-se que a contribuição de ESA e / ou TPA domina a resposta não linear. Resultados similares de inversão do sinal de SA para RSA foi previamente observado em nanopartículas de platina [66], em dois tipos de nanopartículas de ouro [67] e nanopartículas de prata [116]. Nós pensamos que a inversão de SA para RSA é consequência da competição entre “Bleaching” do estado fundamental, absorção de estado excitado (ESA), e absorção de dois fótons diretamente a partir do estado fundamental.

Cabe mencionar que os comportamentos de absorção saturada foram observados quando a intensidade de excitação foi  $I_0 = 0.23 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  ou abaixo deste valor para os

nanobastões, e  $I_0 = 0.32 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  ou abaixo deste valor para os nanofios, respectivamente. É também observado que os nanobastões mostram uma performance de limitação óptica melhor que os nanofios longos.

É interessante notar que os comportamentos de absorção não linear de suspensões coloidais de nanoestruturas de telúrio (nanobastões e nanofios longos) em água apresentam comportamentos bastante diferentes em comparação com os resultados encontrados em nanofios de telúrio (Te) em solução [112]. Eles encontraram principalmente RSA em todo o intervalo de intensidade utilizado na experiência. Além disso, observaram uma contribuição pequena de absorção saturada quando aumentam a concentração (Ver figura 7).

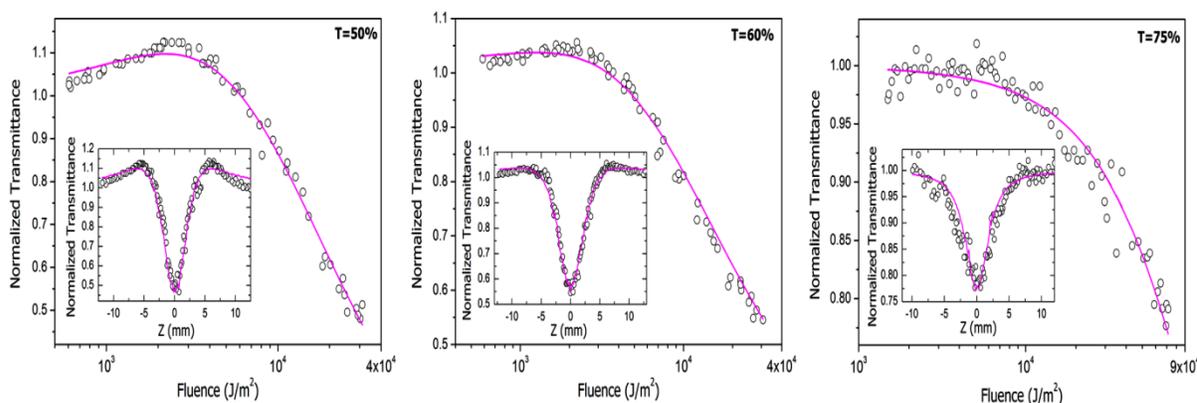


Figura 7 Comportamento de transmissão não linear de nanofios de Te em diferentes concentrações. Primeiro gráfico corresponde a um valor de transmissão de 50 % enquanto o segundo gráfico corresponde a 60 % e a última a 75%, quando medidos numa cubeta de 1mm. Comportamento de absorção saturada é mostrado na amostra com 50 % pelos “ombros” no perfil de fenda aberta (Figura retirada de [112]).

Em vários estudos foi observada a dependência das propriedades ópticas não lineares de nanopartículas com uma grande variedade de parâmetros e efeitos físicos, tais como forma

[116], tamanho [117], efeitos de superfície [118], etc. C. Zheng et al. [116], encontraram que nanofios de prata apresentam comportamentos muito diferentes em matrizes de estado sólido em relação a líquidos. A suspensão coloidal de nanopartículas de prata exibiu apenas RSA, enquanto que uma transformação de SA a RSA ocorreu no composto de sol gel. O mecanismo subjacente foi proposto a partir do ponto de vista de diferentes ambientes e dinâmica eletrônica das nanopartículas de Ag no líquido e nas matrizes estado sólido.

Em nosso caso, esta diferença não deveria ser tão marcante, pois a única diferença entre Sandeep *et al.*[112] e nossa síntese é o surfactante. No caso de Sandeep *et al.*, o surfactante é de natureza aniônica. Estudos mais detalhados devem ser feitos a fim de entender a origem desta diferença.

Os dados experimentais de fenda aberta são analisados considerando contribuições simultâneas de absorção saturada (SA), absorção de estado excitado (ESA) e/ou absorção de dois fótons dando um coeficiente de absorção total que tem a forma [66,72]

$$\alpha(I) = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} + \alpha_2 I, \quad (45)$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $I$  é a intensidade laser,  $I_s$  é a intensidade de saturação e  $\alpha_2$  é o coeficiente de absorção não linear que pode descrever ESA e/ou TPA. A expressão para a transmitância não linear normalizada pode ser escrita como [72]:

$$T(z) = \frac{A(z)}{\sqrt{\pi q(z)}} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q(z) \exp(-\tau^2)] d\tau \quad (46)$$

onde  $A(z) = \exp(\alpha_0 LI / I + I_s)$ ,  $q(z) = \alpha_2 I_0 L_{eff} / 1 + (z/z_0)^2$  com  $I_0$  sendo a intensidade do pico no ponto focal,  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh, e  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)] / \alpha_0$  onde  $L$  é a espessura da amostra.

Os perfis de Z-scan de fenda aberta para diferentes intensidades de excitação são bem ajustadas com eq. (2). As intensidades de saturação determinadas são  $I_s = 3,7 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  para nanobastões e  $I_s = 3,0 \times 10^7 \text{ W/cm}^2$  para nanofios longos. Os coeficientes de absorção não linear obtidos para ambas as amostras são apresentados nas tabelas I e II.

Table I. Propriedades ópticas não lineares de nanobastões em 532 nm.

$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ (cm/GW)
0.23	-2.2
0.57	9.4
3.80	4.0
5.74	5.0

Table II. Propriedades ópticas não lineares de nanofios em 532 nm.

$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ (cm/GW)
0.32	-13.0
6.09	0.81
7.9	1.0

Em resumo, neste capítulo nós reportamos a observação de inversão de sinal de absorção saturada para absorção saturada reversa em 532 nm em nanobastões e nanofios longos de telúrio preparados por modelagem assistida por protetor de colóide. Para o melhor de nosso conhecimento, esta é a primeira observação de SA e RSA no mesmo comprimento de onda, no caso de nanoestruturas de telúrio. A competição entre “bleaching” do estado fundamental, absorção de estado excitado (ESA), e absorção de dois fótons direto desde o estado fundamental é responsável pelo comportamento de inversão observado. Nanobastões mostram uma performance de limitação óptica melhor que os nanofios longos em 532 nm com pulsos de picosegundos. Estas propriedades fazem estes materiais candidatos para aplicações de limitação óptica.

# CAPÍTULO 5

## **Dinâmica ultrarrápida e excitação de dois fótons de um polímero.**

### **5.1 Introdução**

Devido à importância em possíveis aplicações tecnológicas, materiais orgânicos apresentam grande coeficiente de absorção de dois fótons (two – photon absorption - TPA) e têm atraído interesse especialmente devido às suas aplicações potenciais em microfabricação [119], imagens de sistemas biológicos [120], limitadores ópticos [9] etc.

A identificação de novas moléculas com grandes seções de choque de absorção de dois fótons é um tópico de interesse. Uma das propostas de maior sucesso é caracterizada pela presença de grupos com diferentes afinidades eletrônicas formando um sistema doador - receptor (D-A) [121]. Neste caso no mínimo dois co-monômeros são usados neste tipo de copolímeros. Cabe mencionar que devido à característica destes copolímeros absorverem numa larga faixa do espectro do visível, eles são excelentes candidatos também para células solares poliméricas [121].

Neste capítulo, nós reportamos o estudo das propriedades de absorção de dois fótons de uma nova classe de copolímero doador (fluoreno) – receptor (benzotiadiazol) utilizando a técnica de Varredura - Z em 800 nm com um laser de femtosegundos. Foi também medido,

o tempo de vida a partir da excitação da transição ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) do copolímero utilizando espectroscopia de absorção transiente.

## 5.2 Experimento

Como mencionado anteriormente o polímero (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF) foi elaborado pelo pessoal do Laboratorio de Polímeros Scarpa Paulo da Universidade Federal de Paraná. A síntese do novo copolímero doador (fluoreno) – receptor (benzotiadiazol) [poly[9,9-bis (3´-(tert-butyl propanoate))fluorene-co-4,7-(2,1,3-benzothiadiazole)]] (LaPPS40) e a caracterização através de microscopia eletrônica de Varredura (SEM), ressonância nuclear magnética (NMR), análise térmica, UV-vis em vários solventes, etc foram reportadas em detalhes no trabalho [121].

Para medir as propriedades ópticas não lineares e a dinâmica de absorção transiente do polímero (LaPPS40) foi utilizado um laser de Ti:safira com amplificador regenerativo (Libra Coherent) o qual tem uma taxa de repetição de 1 kHz, duração de pulso de  $\tau_p = 100\text{fs}$  e um comprimento de onda de 800 nm. O arranjo experimental de varredura - Z de fenda aberta [5], usado para estudar as propriedades de absorção não linear, já foi descrito em detalhes no capítulo 2. Uma cubeta com espessura  $L=2$  mm foi utilizada nas duas experiências.

Para identificação dos possíveis processos de absorção não linear, tais como absorção de estado excitado (ESA), absorção de dois fótons, espalhamento induzido/desfocalização térmica é importante o conhecimento dos tempos de vida dos estados excitados do material para o projeto de moléculas de alta performance. Com este fim, tempos de vida a partir da excitação da transição  $S_0 \rightarrow S_1$  foram obtidos usando a técnica de excitação e prova. Uma

ilustração da técnica de Excitação e Prova é apresentada na figura 1(a). Basicamente, utilizando-se um feixe de alta intensidade (*excitação*), é promovida uma quantidade considerável de moléculas para o estado excitado, modificando-se assim a absorção do material que é recuperada com tempos muito curtos da ordem de fentosegundos. A figura 1 (b) ilustra sucintamente o diagrama de dois níveis representando a transição estudada do copolímero LaPPS40 feita pela técnica de excitação e prova. Neste caso o monitoramento da re-população do estado fundamental é feita com um feixe o qual não excita muitas moléculas para o estado excitado quando é absorvido. Esse feixe, o qual é chamado de *prova*, monitora as mudanças de absorção no tempo através do atraso relativo entre os pulsos.

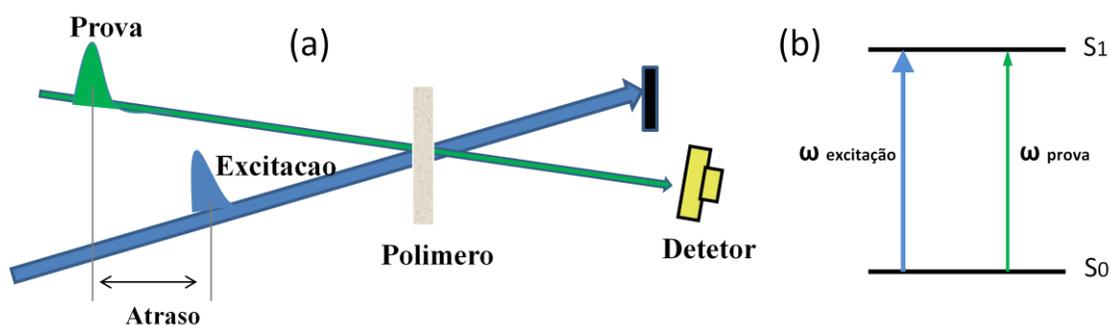


Figura 1. (a) Esquema de um experimento típico de Excitação (400 nm) e Prova (500 nm). (b) Diagrama de dois níveis representando a transição estudada do copolímero LaPPS40.

O arranjo experimental utilizado está esquematizado na figura 2. Para o feixe de excitação foi usado um Laser Ti: Safira amplificado como mencionado anteriormente. O feixe de prova foi derivado de um amplificador paramétrico óptico (OPA) (Coherent, Opera solo) bombeado pelo laser Libra. O feixe de saída do OPA pode ser sintonizado do UV ao NIR. O feixe de excitação foi dobrado em frequência por um cristal não linear BiBO (Castech,

comprimento  $L=1\text{mm}$ ). Um filtro (Edmund Optics, A 84714) foi usado para rejeitar o feixe fundamental depois do cristal BiBO. A intensidade do feixe de excitação foi controlada por uma placa de meia onda e um polarizador glan. O feixe de excitação foi modulado por um chopper operando em 461 Hz e sua trajetória óptica foi controlada por uma linha de atraso (Newport, ESP301). O feixe de prova foi atenuado por filtros neutros e sua intensidade foi controlada por uma placa de meia onda e polarizador glan. O feixe de prova foi dividido em dois feixes: um feixe com aproximadamente 4% do feixe original (chamado de *feixe de referência*) e um feixe forte comparado à referência, chamado de *feixe de prova*. Os feixes de excitação e prova são focalizados na amostra e após a passagem pela amostra, o feixe de excitação é obstruído por um anteparo, e o sinal gerado ao longo da direção do feixe de prova, é detectado por um detetor de silício B1. Flutuações da intensidade do feixe de prova foram normalizadas usando o feixe de referência detectado por outro detector idêntico B2. As polarizações dos feixes de excitação e prova foram paralelas. A calibração deste sistema foi feita utilizando um filtro de laboratório que apresentava absorção linear no comprimento de onda de excitação (400 nm). Medições de vidros cerâmicos contendo nanocristais de Niobato de Sódio permitiram também tirar resultados confiáveis reportados em [24]. Conhecendo o resultado de absorção de estado excitado das vitrocerâmicas (Excitação / 400 nm – Prova / 500 nm) foi possível definir a fase do Lock – in [ positiva ( $\pi/2$ ) para absorção de estado excitado e negativa ( $-\pi/2$ ) para “Bleaching”]. Uma discussão mais detalhada da técnica e outros sistemas físicos podem ser encontrados na tese de Doutorado de Euclides Almeida [24].

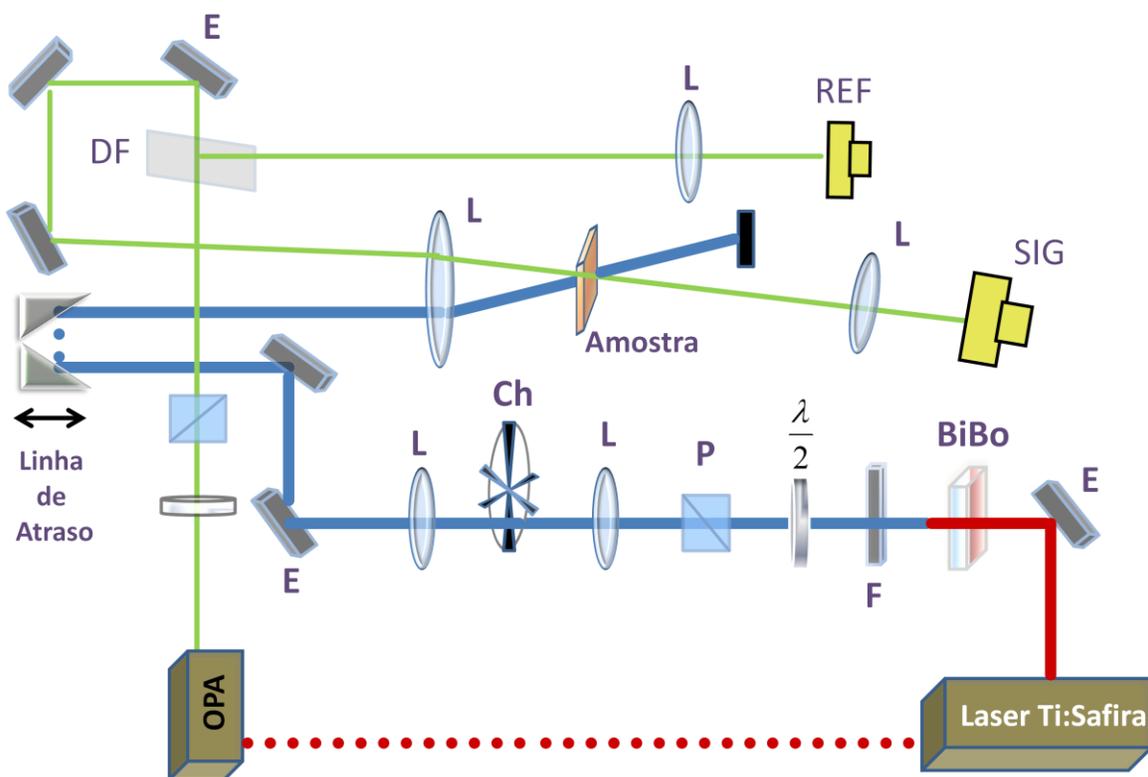


Figura 2. (a) Arranjo experimental de excitação (400 nm) e prova (500 nm) em femtossegundos. O feixe azul é a excitação, enquanto o feixe verde é a prova. F – filtro de componente espectral, GP- Polarizador Glan, Ch – Chopper, DF – Divisor de Feixe, Sig – Signal, Ref – Referencia.

### 5.3 Resultados e discussões

A figura 3 mostra o espectro de absorção do polímero LaPPS40 em tetra-hidrofurano (THF) com uma concentração  $10^{-3}$  mol/L. A concentração utilizada na medida de absorção é 5 vezes menor que a utilizada nas medidas de varredura - Z e excitação e prova. O espectro exhibe duas bandas características intensas na região entre 284 – 352 nm e 376 – 498 nm. A banda de absorção de maior energia ( $\approx 317$  nm) está relacionada com a transição  $\pi - \pi^*$  ( $S_0 \rightarrow S_4$ ). Por outro lado a banda mais intensa centrada em  $\approx 450$  nm é atribuída a

uma transferência de carga intramolécula (ICT)  $S_0 \rightarrow S_1$  entre o grupo receptor (benzotiadiazol) - doador (fluoreno) [121].

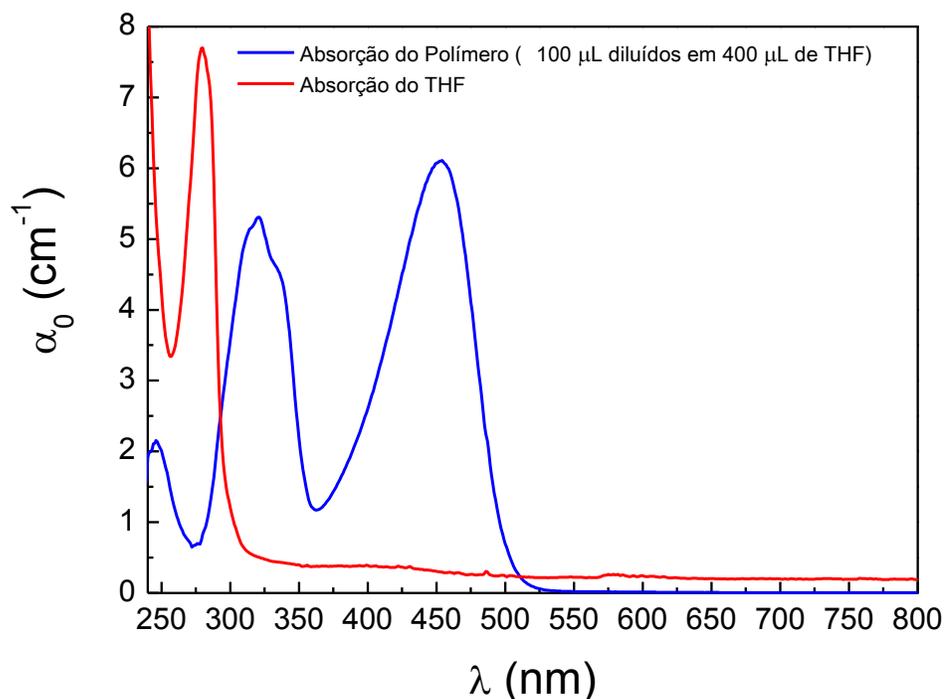


Figura 3. Coeficientes de absorção do polímero LaPPS40 dissolvidos em em tetra-hidrofurano (THF) (Linha de cor azul). A linha de cor vermelha corresponde ao solvente puro. A diluição permitiu tornar mais clara a presença das bandas centradas (em  $\approx 325$  nm), e (em  $\approx 450$  nm). O espectro do polímero foi obtido usando THF como “blank”. Comprimento da célula: 2 mm.

### 5.3.1. Absorção não linear

A figura 4(a) mostra os perfis de varredura - Z de fenda aberta obtidos para o polímero em intensidades incidentes variando de  $8,3 \text{ GW/cm}^2$  a  $22 \text{ GW/cm}^2$ . A diminuição da transmitância nos perfis de varredura - Z de fenda aberta indica a presença de absorção não linear. O resultado obtido usando o esquema de fenda aberta, mostrado na figura 4(b),

indica que a contribuição à absorção não linear do solvente tetra-hidrofurano é menor que a contribuição do polímero.

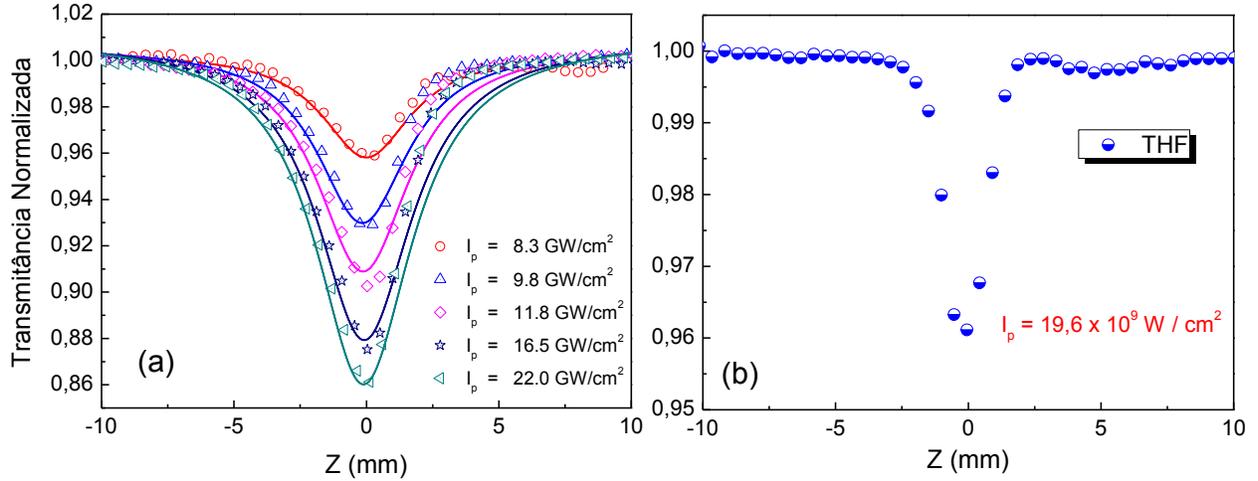


Figura 4. (a) Perfis de Varredura Z de fenda aberta para o polímero (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF) em 800 nm com pulsos de fentosegundos. (b) Perfil de Varredura Z de fenda aberta para o solvente tetra-hidrofurano (THF) em 800 nm com pulsos de fentosegundos. A linha sólida representa o ajuste usando a expressão (64).

Assim, uma vez que a Varredura Z de fenda aberta é realizada, o coeficiente de absorção não linear de dois fótons,  $\alpha_2$ , pode ser encontrado sabendo que a transmitância é função da posição z e é definida como (equação 33)

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0 e^{-x^2}] dx \quad (33)$$

onde  $q_0 = \alpha_2 I_{00} L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$ .

Se  $|q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}| < 1$  a equação (33) pode ser expandida numa série de Taylor como [5]

$$T_{OA} = \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{q_0^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (61)$$

Além disso, se termos até  $m=1$  são considerados, encontre-se:

$$T_{OA} = 1 - \frac{\alpha_2 I_0 L_{eff}}{2^{3/2}} \quad (62)$$

A expressão (62) permite identificar se um processo de 2PA é o processo dominante. Deste modo, ajustando  $\ln(1 - T_{OA})$  vs  $\ln(I_{00})$  em 800 nm, como mostrado na figura 5, nós podemos distinguir entre processos de absorção de dois fótons (2PA) ou três fótons (3PA) pela inclinação ( $S$ ). Se a inclinação é 1 (ou 2), isto é indicativo de 2PA (ou 3PA). Para o polímero (LAPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF), como mostrado na Figura (5), o processo de 2PA domina em 800 nm para pulsos de 100 fs.

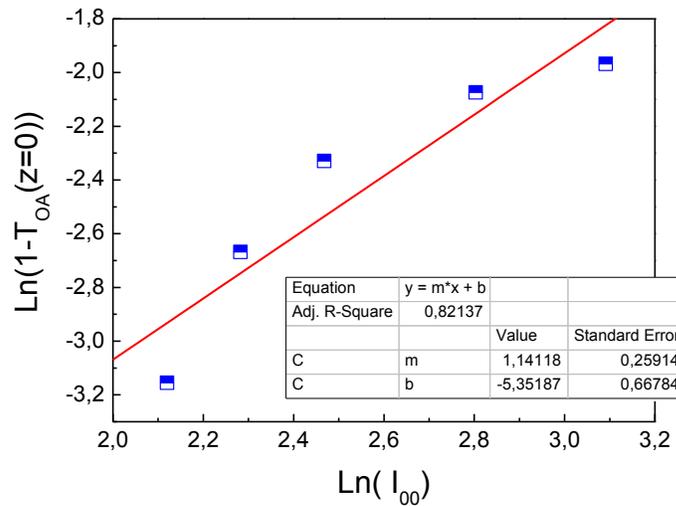


Figura 5. Comportamento de  $\ln(1 - T_{OA})$  vs  $\ln(I_{00})$  em 800 nm, a linha sólida ilustra o ajuste com uma inclinação de  $S = 1,14$ .

Embora a equação (33) seja válida para todos os valores de  $|q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}| < 1$ , por sua complexidade operacional uma expressão mais simples descrevendo um processo de absorção de dois fótons e absorção linear desprezível é descrita a seguir [5,8]. A propagação de luz através da amostra no caso de um processo de absorção de dois fótons (TPA) é descrito por :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_2 I^2, \quad (63)$$

onde  $\alpha_2$  é o coeficiente de TPA. A solução da equação (63) pode ser escrita na forma:

$$T_{OA}(x) = \frac{\ln\left(1 + \frac{q_0}{1+x^2}\right)}{\frac{q_0}{1+x^2}}, \quad (64)$$

Onde  $x = z/Z_R$  ;  $z$  é a posição da amostra a partir do foco,  $Z_R = \pi\omega_0^2/\lambda$  é o parâmetro de Rayleigh, e  $\lambda$  é o comprimento de onda do laser usado no experimento ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ). Da mesma forma temos que  $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}$ , onde  $L_{eff} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  é o comprimento de onda efectivo.  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear,  $L = 2 \text{ mm}$  é a espessura da amostra,  $I_0$  é a intensidade do pico sobre o eixo. A expressão (64) descreve a transmitância como função da posição da amostra a partir do foco em medições de Varredura Z de fenda aberta. Os coeficientes de TPA podem ser extraídos do melhor ajuste entre a equação (64) e as curvas de *Z-scan* de fenda aberta. Para o Z-scan de fenda aberta na figura 4 (a), o melhor ajuste resulta no coeficiente de 2PA de  $\alpha_2 = 8.5 \times 10^{-11} \text{ cm/W}$  para o Polimero LaPPS40 em tetra-hidrofurano. Por outro lado o solvente tetra-hidrofurano apresentou um sinal de absorção não linear associado a três fótons. O coeficiente de 3PA

estimado foi de  $\alpha_3 = 2.8 \times 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{W}^2$ . Note que o coeficiente de absorção de dois fótons do polímero (LaPPS40) calculado é comparável aos melhores coeficientes de 2PA de polímeros reportados na literatura [8]. Os coeficientes de absorção não linear obtidos foram traçados na figura 6. Basicamente um processo Kerr de terceira ordem é observado.

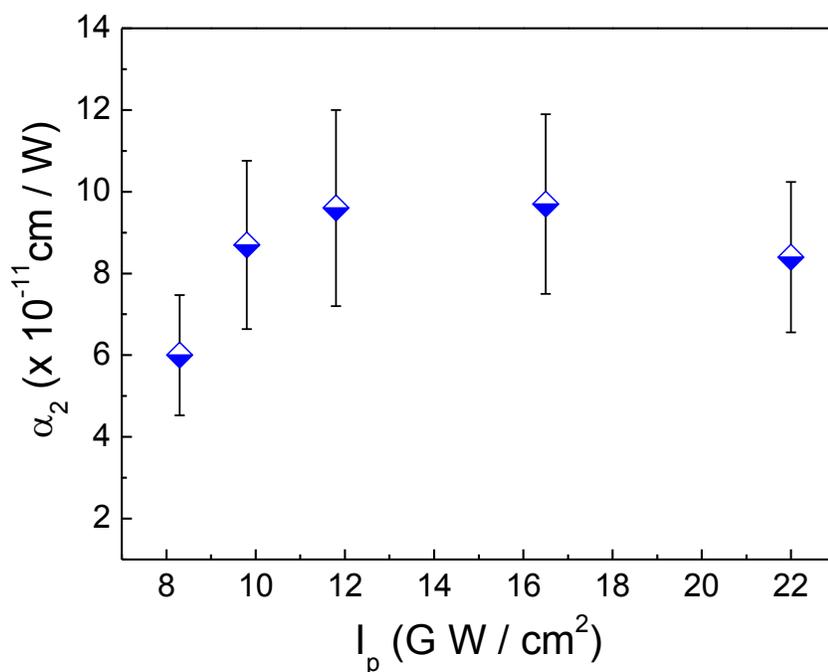
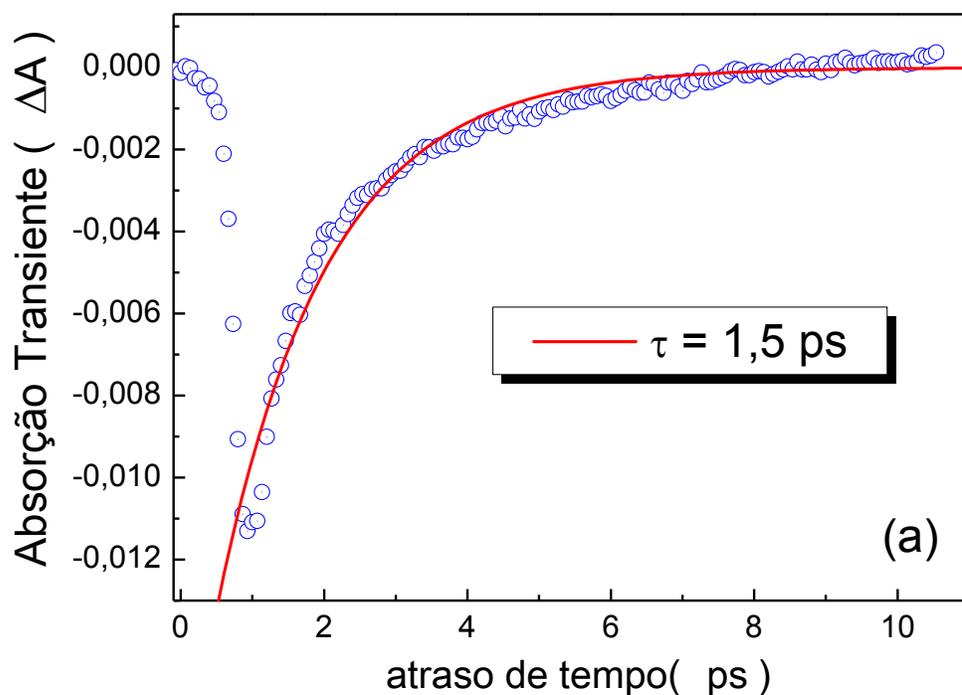


Figura 6. Coeficientes de absorção não linear de polímero (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF) versus intensidade de entrada.

### 5.3.2. Dinâmica de estado excitado

Para entender melhor a dinâmica de estado excitado da transição  $S_0 \rightarrow S_1$ , um experimento de excitação e prova em femtosegundos foi realizado. A figura 7 (a) mostra o sinal de absorção transiente do polímero para comprimentos de onda de excitação e prova de 400 nm e 500 nm respectivamente. As energias de excitação e prova por pulso foram  $\approx 1\mu J$  e  $\approx 65 nJ$  respectivamente. A figura 7(b) mostra também o sinal de absorção transiente do solvente THF nas mesmas condições. O polímero (LaPPS40) apresenta um sinal transiente de “photobleaching”, o qual significa que o estado excitado tem uma seção de choque de absorção menor que aquela do estado fundamental. O comportamento temporal do sinal transiente pode ser ajustado por uma função exponencial de primeira ordem como mostrado na figura 7 (a).



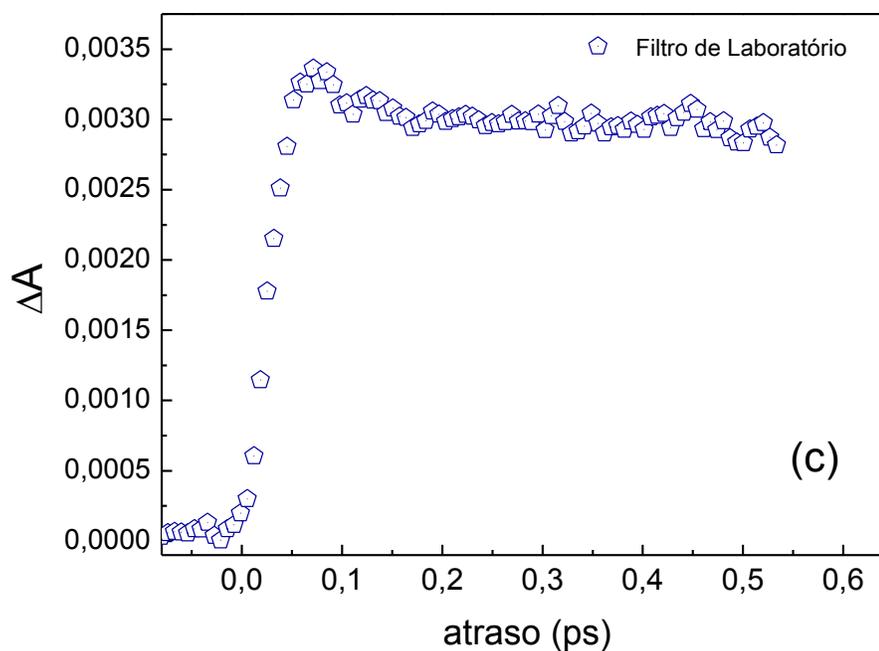
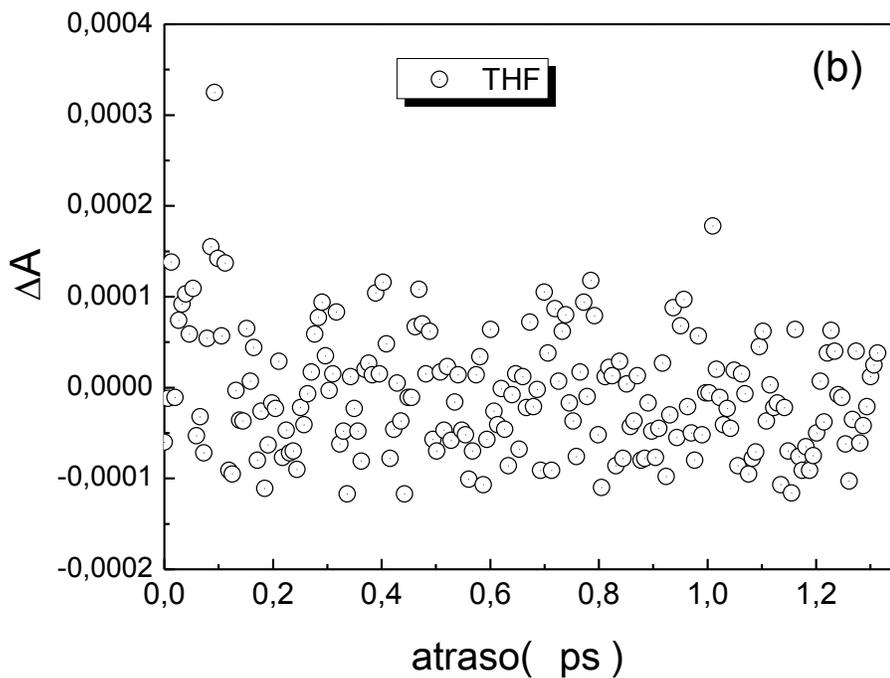


Figura 7. (a) Sinal de absorção transiente para o polímero (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (círculos abertos) para comprimentos de onda de excitação e prova de 400 nm e 500 nm respectivamente. A linha sólida ilustra o ajuste com seu respectivo tempo de decaimento. (b) O solvente THF não apresenta sinal de absorção transiente. (c) Sinal de absorção transiente do filtro, apresentando um tempo de vida longo. O sinal de depleção está invertido só como ilustração.

O sinal de absorção transiente do polímero apresenta dois processos de decaimento: uma absorção ultrarrápida inicialmente é observada, e a seguir uma componente de decaimento com tempo característico de 1,5 ps. Pode-se atribuir o processo de decaimento de 1,5 ps a des-população do primeiro estado excitado  $S_1$ , e o pico de absorção ultrarrápido poderia atribuir-se a uma interação coerente entre feixe de excitação e prova. Cabe lembrar que a dinâmica do polímero foi muito rápida em relação ao filtro de laboratório (sinal utilizado para encontrar o zero do setup experimental) o qual apresentou também um sinal de “bleaching” com um tempo de decaimento longo (Ver figura 7 (c)).

Em resumo, utilizando as técnicas de Varredura Z de fenda aberta e excitação e prova de femtosegundos foram estudadas as propriedades de absorção não linear e dinâmica de estado excitado de um polímero (LaPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF). Foi encontrado que a molécula exibe um grande coeficiente de absorção de dois fótons. Os resultados experimentais resolvidos no tempo mostram adicionalmente que a molécula, uma vez excitada, apresenta um processo de relaxação ultrarrápido da ordem de ps.

# CAPÍTULO 6

## Conclusões e Perspectivas

Nesta tese estudamos as propriedades ópticas não lineares de nanopartículas e filmes de Óxido de Metal de Transição, e um composto de metal de transição Vanádio – Carbono, Oxigênio. Foram também estudadas as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de colóides com nanoestruturas de telúrio. Finalmente a dinâmica ultrarápida e absorção de dois fótons no polímero LAPPS40 foi estudada. As conclusões para cada material são relacionadas a seguir :

### Colóide com Nanopartículas de tetra-óxido de Cobalto.

- Neste caso as medições de refração não linear e absorção não linear em NPs de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em 532 nm demonstraram uma resposta NL que inclui contribuições de terceira e quinta ordem. Com base em trabalhos prévios, nós atribuímos a origem da não-linearidade das NPs a transições associadas a estados localizados de um único íon, transferência de carga e absorção de portadores livres. Possivelmente, o grande valor da susceptibilidade não linear está associado ao fato da frequência do laser usado estar próxima de ressonância por um fóton com as bandas de absorção associadas aos centros  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e a ressonância de dois fótons com a banda de

absorção centrada a 234 nm. O estudo do tempo de vida de portadores de carga foto-excitados não foi feito devido às características da técnica de varredura Z que na configuração utilizada não permitia estudar o comportamento temporal da resposta NL. O conhecimento da resposta temporal é importante para análise da performance de dispositivos e seu futuro desenvolvimento. Neste sentido, experimentos de excitação e prova, ressonante com transições definidas dos íons de cobalto  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  serão feitos no futuro.

## **Reversão de sinal dos coeficientes de refração e absorção não linear de nanopartículas de hexacarbonyl de vanádio em acetona.**

- O comportamento de uma suspensão coloidal de nanopartículas de hexacarbonyl de vanádio em acetona foi estudado utilizando a técnica de Z-scan. Foi mostrado que a resposta não linear exibe uma competição entre os efeitos de absorção saturada, absorção de estado excitado e absorção de dois fótons. Como consequência desta competição a resposta de refração não linear das nanopartículas muda de auto-desfocalização para auto-focalização quando a intensidade do laser incidente aumenta; o comportamento de absorção não linear muda de absorção saturada para absorção saturada reversa. A origem do comportamento não linear foi descrita através de um modelo baseado num sistema de quatro-níveis e as seções transversais

para absorção de dois fótons e absorção de estado excitado bem como a contribuição dos estados excitados para o comportamento de refração não linear foram determinados. Outros colóides com NPs de óxido de vanádio ( p.ex:  $V_2O_5$ , VO) serão estudados no futuro para um melhor entendimento destes compostos.

## **Propriedades ópticas não lineares de nanopartículas de $\gamma - Fe_2O_3$ em hospedeiros diferentes.**

- Os resultados revelam que o tamanho tem um importante efeito sobre a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem destes sistemas. Colóides com nanopartículas de  $\gamma - Fe_2O_3$  em tolueno com tamanho de 4.5 nm e recobertas com ácido oleico se mostram bons candidatos para limitação óptica. Por outro lado mudanças no recobrimento e ou líquido hospedeiro não afetaram a parte real da susceptibilidade de terceira ordem. Devido ao fato que as NPs se encontram em meios hospedeiros e têm tamanhos diferentes não é possível concluir sobre a origem da não linearidade. Será necessário fazer um estudo mais sistemático no futuro.

# Propriedades ópticas não lineares de filmes finos de óxido de ferro, $\alpha - Fe_2O_3$ , e óxido de cobalto, $Co_3O_4$ , em 800 nm.

- Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas não lineares de filmes de  $\alpha-Fe_2O_3$  e  $Co_3O_4$ . A susceptibilidade de terceira ordem foi medida a 800 nm. Os resultados indicam que os dois filmes de TMO estudados, apresentam  $|\text{Re } \chi^{(3)}|$  igualmente grande, mas enquanto  $\alpha-Fe_2O_3$  apresenta um comportamento de auto-focalização, o filme de  $Co_3O_4$  apresenta um comportamento de auto-desfocalização no comprimento de onda do experimento. O coeficiente de absorção linear de  $\alpha-Fe_2O_3$  é insignificante, mas o filme  $Co_3O_4$  mostra uma forte absorção saturada. O valor positivo de  $\text{Im } \chi^{(3)}$  para  $\alpha-Fe_2O_3$  é pequeno, indicando que em 800 nm, este material não é um bom absorvedor de dois fótons embora possa ser considerado para “optical switching”. Por outro lado, um  $\text{Im } \chi^{(3)}$  negativo grande foi determinada para o filme de  $Co_3O_4$ . Possíveis experimentos no futuro incluem o estudo de filmes poliméricos contendo NPs de  $Co_3O_4$  para identificação de dois fótons de alta eficiência.

# **Propriedades ópticas não lineares de nanobastões e nanofios de telúrio.**

- Nós reportamos a observação de inversão de sinal de absorção saturada (SA) para absorção saturada reversa (RSA) em 532 nm em nanobastões e nanofios longos de telúrio. Para o melhor de nosso conhecimento, esta é a primeira observação de SA e RSA no mesmo comprimento de onda, no caso de nanoestruturas de telúrio. A competição entre “bleaching” do estado fundamental, absorção de estado excitado (ESA), e absorção de dois fótons direto a partir do estado fundamental é responsável pelo comportamento de inversão observado. Os nanobastões mostram uma performance de limitação óptica melhor que os nanofios longos em 532 nm com pulsos de picosegundos. Estas propriedades fazem aqueles candidatos para aplicações de limitação óptica e futuros estudos da resposta espectral na região visível e infravermelho próxima poderão ser feitos no futuro.

# **Dinâmica ultrarrápida e excitação por dois fótons de um polímero.**

- Utilizando as técnicas de Varredura Z de fenda aberta e excitação- e- prova foram, estudadas as propriedades de absorção não linear e a dinâmica de estado excitado de um polímero (LAPPS40) numa solução de tetra-hidrofurano (THF). Foi encontrado

que a molécula exibe uma grande absorção de dois fótons. Os resultados experimentais resolvidos no tempo mostram adicionalmente que a molécula uma vez excitada, apresenta um processo de relaxação ultrarápido da ordem de 100 fs. O estudo revela que o polímero é um material que pode ser utilizado para limitação óptica em 800 nm. Experimentos de excitação (800 nm) e prova (600 nm, 800 nm) com o intuito de estudar a dinâmica de absorção transiente de dois fótons serão realizados no futuro.

## REFERÊNCIAS

1. C. L. Zhan, D. H. Li, D. Y. Wang, D. Q. Zhang, Y. J. Li, W. Xu, Z. Z. Lu, L. Z. Zhao, Y. X. Nie, D. B. Zhu, “The high fifth-order nonlinearity in a new stilbazolium derivative: trans-1-[*p*-(*p*-dimethylaminobenzyl-azo)-benzyl]-2-(*N*methyl-pyridinium)-ethene iodide,” *Chem. Phys. Lett.* **347**, 410–414 (2001).
2. B. L. Lawrence, M. Cha, W. E. Torruellas, G. I. Stegeman, S. Etemad, G. Baker, F. Kajzar, “Measurements of the complex nonlinear refractive index of single crystal *p*-toluene sulfonate at 1064 nm,” *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2773-2775 (1994).
3. E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, J. J. Rodrigues, “High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles,” *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 2948–2956 (2007).
4. A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, E. W. van Stryland, “Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe,” *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 405-414 (1992)
5. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. Hagan, E. W. van Stryland, “Sensitive measurements of optical nonlinearities using a single beam,” *IEEE Quantum Electron.* **26**, 760-769 (1990).
6. H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam, W. Ji, “Optical nonlinearities and photo-excited lifetime in CdS at 532 nm,” *Opt. Commun.* **190**, 351-356 (2001).
7. M. Ando, K. Kadono, M. Haruta, T. Sakagichi, M. Miya, Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides, *Nature* **374**, 625-627 (1995).

8. G. S. He, L. S. Tan, Q. Zheng, P. N. Prasad, "Multiphoton absorbing materials: Molecular designs, characterizations, and applications," *Chem. Rev.* **108**, 1245-1330 (2008).
9. L. W. Tutt, T. F. Boggess, "A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials", *Prog. Quantum Electron.* **17**, 299 (1993).
10. G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, New York: Holt, Rinehart (1989).
11. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*. New York: Academic Press, 2003.
12. P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1990).
13. A. Yariv, *Quantum Electronics*, (John Wiley e Sons, Singapore, 1988).
14. E. L. Falcão-Filho, *Propriedades não lineares de nanocompositos e vidros especiais*, Teses de Doutorado, UFPE (2005).
15. T. Gensch, C. Viappiani, "Time – resolved photothermal methods", *Photochem. Photobiol. Sci* **2**, 699-721, (2003).
16. R.A.Ganeev, A.I.Ryasnyansky, M.Baba, M.Suzuki, N. Ishizawa, M. Turu, S. Sakakibara, H. Kuroda, "Nonlinear refraction in CS<sub>2</sub>," *Appl. Phys. B.* **78**, 433-438 (2004).
17. N. Srinivas, S. V. Rao, D. N. Rao, "Saturable and reverse saturable absorption of Rhodamine B in methanol and water, " *J. Opt.Soc. Am. B.* **20**, 2470-2479 (2003).
18. M. Falconieri, "Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high – repetition – rate lasers," *J. Opt. Pure Appl. Opt.* **1**, 662-667 (1999).

19. M. Falconieri, G. Salvatti, "Simultaneous measurement of pure – optical and thermo – optical nonlinearities induced by high repetition rate, femtosecond laser pulses: application to CS<sub>2</sub>," Appl. Phys. B. 69, 133-136 (1999).
20. A. Gnoli, L. Razzari, M. Righini, "Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects," Opt. Express. 13, 7976-7981 (2005).
21. J. Fourkas, "Lectures: Techniques for ultrafast spectroscopy," University of Maryland, The Fourkas Lab.
22. S. L. Logunov, L. Song, M. A. El-Sayed, "Excited – State Dynamics of a Protonated Retinal Schiff Base in Solution," J. Phys. Chem., 100 18586-18591 (1996).
23. N. J. Cherepy, G. P. Smestad, M. Gratzel, J.Z. Zhang, "Ultrafast electron injection: implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye sensitized TiO<sub>2</sub> nanocrystalline electrode," J. Phys. Chem. B, 101 9342-9351 (1997).
24. E.C.L. Almeida, Ultrafast Dynamics of Nanoscale Systems: NaNBO<sub>3</sub> Nanocrystals, Colloidal Silver Nanoparticles and Dye-Functionalized TiO<sub>2</sub> particles, Teses de Doutorado, UFPE (2012).
25. M. Yamane, Y. Asahara, *Glasses for Photonics* (Cambridge University Press, 2000).
26. R. A. H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data* (CRC, 2002).
27. M. Ando, K. Kadono, M. Haruta, T. Sakaguchi, M. Miya, Large third-order optical nonlinearities in transition-metal oxides, Nature **374**, 625-627 (1995).
28. R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics* (Marcel Dekker, Inc., 2003).
29. P. N. Prasad, *Nanophotonics* (Wiley, 2004).

30. L. A. Gómez, C. B. de Araújo, L. M. Rossi, S. H. Masunaga, R. F. Jardim, "Third-order nonlinearity of nickel oxide nanoparticles in toluene," *Opt. Lett.* **32**, 1435-1437 (2007).
31. H. Yamamoto, S. Tanaka, T. Naito, K. Hirao, "Nonlinear change of refractive index of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin films induced by semiconductor laser ( $\lambda=405$  nm) irradiation," *Appl. Phys. Lett.* **81**, 991001 (2002).
32. M. Ando, K. Kadono, K. Kamada, K. Ohta, "Third-order nonlinear optical responses of nanoparticulate  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films," *Thin Solid Films* **446**, 271-276 (2004).
33. X. Zhu, J. Wang, P. Lau, D. Nguyen, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, "Nonlinear optical performance of periodic structures made from composites of polymers and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles," *Appl. Phys. Lett.* **97**, 093503 (2010).
34. X. Zhu, J. Wang, D. Nguyen, J. Thomas, R. A. Norwood, N. Peyghambarian, "Linear and nonlinear optical properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticle-doped polyvinyl-alcohol thin films," *Opt. Mater. Express* **2**, 103-110 (2012).
35. R. Xu, H. C. Zeng, "Self-generation of tiered surfactant superstructure for one-pot synthesis of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocubes and their close- and non-close-packed organizations," *Langmuir* **20**, 9780-9790 (2004).
36. R. M. Wang, C. M. Liu, H. Z. Zhang, C. P. Chen, L. Guo, H. B. Xu, S. H. Yang, "Porous nanotubes of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : Synthesis, characterization, and magnetic properties," *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2080-2082 (2004).
37. T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita, T. Adschiri, "Crystal size and magnetic field effects in  $\text{Co}_3\text{O}_4$  antiferromagnetic nanocrystals," *Phys Review B* **79**, 144411 (2009).

38. J. E. Sipe, R. W. Boyd, "Nonlinear susceptibility of composite materials in the Maxwell-Garnet model," *Phys. Rev. A* **46**, 1614-1629 (1992).
39. R. J. de Oliveira, P. Brown, G. B. Correia, S. E. Rogers, R. Heenan, I. Grillo, A. Galembeck, and J. Eastoe, "Photoreactive surfactants: A facile and clean route to oxide and metal nanoparticles in reverse micelles," *Langmuir* **27**, 9277-9284 (2011).
40. K. M. Miedzinska, B. R. Hollebone, J. G. Cook, "An assignment of the optical absorption spectrum of mixed valence  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel films," *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 649-656 (1987).
41. D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello, "Composition and microstructure of cobalt oxide thin films obtained from a novel cobalt (II) precursor by chemical vapor deposition," *Chem. Mater.* **13**, 588-593 (2001).
42. S. Takada, M. Fujii, S. Kohiki, T. Babasaki, H. Deguchi, M. Mitome, M. Oku, "Intraparticle magnetic properties of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals," *Nano Lett.* **1**, 379-382 (2001).
43. F. Gu, C. Li, Y. Hu, L. Zhang, "Synthesis and optical characterization of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanocrystals," *J. Cryst. Growth* **304**, 369-373 (2007).
44. I. D. Belova, Yu. E. Roginskaya, R. R. Shifrina, S. G. Gagarin, Yu. V. Plekhanov, Yu. N. Venevtsev, "Co(III) ions high-spin configuration in nonstoichiometric  $\text{Co}_3\text{O}_4$  films," *Solid State Commun.* **47**, 577-584 (1983).
45. H. Ma, A. S. L. Gomes, C. B. de Araújo, "Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method," *Appl. Phys. Lett.* **59**, 2666-2668 (1991).

46. A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young, E. W. van Stryland, "Determination of bound-electronic and free-carrier nonlinearities in ZnSe, GaAs, CdTe, and ZnTe," *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, 405-414 (1992).
47. E. L. Falcão-Filho, R. Barbosa-Silva, R. G. Sobral-Filho, A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, C. B. de Araújo, "High-order nonlinearity of silica-gold nanoshells in chloroform at 1560 nm," *Opt. Express* **18**, 21636-21644 (2010).
48. D. Rativa, R. E. Araujo, A. S. L. Gomes, "One-photon nonresonant high-order nonlinear optical properties of silver nanoparticles in aqueous solution," *Opt. Express* **16**, 19244-19252 (2008).
49. H. P. Li, C. H. Kam, Y. L. Lam, W. Ji, "Optical nonlinearities and photo-excited lifetime in CdS at 532 nm," *Opt. Commun.* **190**, 351-356 (2001).
50. C. Wohlfarth, *Refractive Indices of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures* (Springer, 2008).
51. *Non-Linear Optical Properties of Matter (from Molecules to Condensed Phases)*. Ed. by M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, J. Leszczynski (Springer, Dordrecht, The Netherland, 2006).
52. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. Ed. by J. Singh (Wiley, Sussex, UK, 2006).
53. S. Di Bella "Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes," *Chem. Soc. Rev.* **30**, 355-366 (2001).
54. C. C. Frazier, M. A. Harvey, M. P. Cockerham, H. M. Hand, E. A. Chauchard, C. H. Lee, "Second-Harmonic Generation in Transition-Metal-Organic Compounds," *J. Phys. Chem.* **90**, 5703-5706 (1986).

55. L. T. Cheng, W. Tam, D. F. Eaton, "Quadratic Hyperpolarizabilities of Group 6A Metal Carbonyl Complexes," *Organometallics* **9**, 2856-2857 (1990).
56. T. Zhai, C. M. Lawson, D. C. Gale, G. M. Gray, "Nonlinear optical properties of transition metal –phosphine complexes," *Opt. Mater.* **4**, 455-460 (1995).
57. Y. Che, X. Tian, H. Chen, Z. Tang, J. Lin, "Syntheses and third-order NLO properties of  $\eta^6$  complexes of N-ethylcarbazole with  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  and  $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$  moieties," *New J. Chem.* **30**, 883-889 (2006).
58. V. Jonas, W. Thiel, "Theoretical study of the vibrational spectra of the transition metal carbonyls  $\text{M}(\text{CO})_6$  [M=Cr, Mo, W],  $\text{M}(\text{CO})_5$  [M=Fe, Ru, Os], and  $\text{M}(\text{CO})_4$  [M=Ni, Pd, Pt]," *J. Chem. Phys.* **102**, 8474-8484 (1995).
59. G. F. Holland, M. C. Manning, D. E. Ellis, W. C. Trogler, "The electronic structure of  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Why it is Black," *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2308-2314 (1983).
60. K. A. Rubinson, "The electron paramagnetic resonance and optical spectra of vanadium hexacarbonyl," *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5188-5190 (1976).
61. Q. Z. Shi, T. G. Richmond, W. C. Trogler, F. Basolo, "Mechanism of carbon monoxide substitution in metal carbonyl radicals: vanadium hexacarbonyl and its phosphine-substitute derivatives," *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 71-76 (1984).
62. Z. Liu, Q. S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, "Binuclear vanadium carbonyls: the limits of the 18-electron rule," *Inorg. Chem.* **46**, 1803-1816 (2007).
63. On being well-coordinated: A half-century of research on transition metal complexes. Ed. by F. Basolo and J. L. Burmeister (World Scientific, London, 2003).

64. H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schafer III, "Vanadium carbonyl nitrosyl compounds: The carbonyl nitrosyl chemistry of an oxophilic early transition metal," *Eur. Inorg. Chem.* **2009**, 1647-1656 (2009).
65. J. Wong, F. W. Lytle, R. P. Messmer, D. H. Maylotte, "X-edge absorption spectra of selected vanadium compounds," *Phys. Rev. B* **30**, 5596-5610 (1984).
66. Y. Gao, X. Zhang, Y. Li, H. Liu, Y. Wang, Q. Chang, W. Jiao, Y. Song, "Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles," *Opt. Commun.* **251**, 429-433 (2005).
67. Y. H. Lee, Y. Yan, L. Polavarapu, Q.-Hua Xu, "Nonlinear optical switching behavior of Au nanocubes and nano-octahedra investigated by femtosecond Z-scan measurements," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 023105 (2009).
68. R. Rangel-Rojo, L. Stranges, A. K. Kar, M. A. Mendez-Rojas, W. H. Watson, "Saturation in the near – resonance nonlinearities in a triazole-quinone derivative," *Opt. Commun.* **203**, 385-391 (2002).
69. J. L. Coutaz, M. Kull, "Saturation of the nonlinear index of refraction in semiconductor –doped glass," *J. Opt. Soc. Am. B* **8**, 95-98 (1991).
70. R. Rangel-Rojo, H. Matsuda, H. Kasai, H. Nakanishi, "Irradiance dependence of the resonant nonlinearities in an organic material," *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 1376-1382 (2000).
71. W. Torruelas, B. L. Lawrence, G. I. Stegeman, G. Baker, "Two-photon saturation in the band gap of a molecular quantum wire," *Opt. Lett.* **21**, 1777-1779 (1996).
72. P. Kurian, C. Vijayan, K. Sathiyamoorthy, C. Sandeep, R. Philip, "Excitonic transitions and off- resonant optical limiting in CdS quantum dots stabilized in a synthetic glue matrix," *Nanoscale Res Lett.* **2**, 561-568 (2007).

73. L. Chun-Fei, W. Y. Xiao, Z. X. Ru, “Nonlinear refraction in multilevel molecular systems,” *Chin. Phys.* **9**, 194-198 (1999).
74. D.J. Asunskis, I. L. Bolotin, and L. Hanley, “Nonlinear optical properties of PbS nanocrystal grown in polymer solutions ”, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 9555, (2008).
75. T. Liu, L. Guo, Y. Tao, T.D. Hu, Y.N. Xie and J. Zhang, “Bond length alternation of nanoparticles  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  coated with organic surfactants probed by exafs”, *Nanostructured Materials*, **11**,1329, (1999).
76. G. Chatzikyriakos, K. Iliopoulos, A. Bakandritsos, S. Couris “Nonlinear optical properties of aqueous dispersions of ferromagnetic  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles”, *Chem. Phys. Lett.*, **493**, 314-318, (2010).
77. C. P. Singh, K. S. Bindra, G. M. Bhalerao, and S. M. Oak, “Investigation of optical limiting in iron oxide nanoparticles ”, *Optics Express*, **16**, 8840 – 8850 (2008).
78. B.S.Zou, V. Volkov, “Surface modification on time-resolved fluorescences of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystals”, *J. of Phys. and Chemistry of Solids*, **61** 757-764 (2000).
79. L.Miu, Ma. Ming, C. Yiping, Z.Yu, W.Gang, S.Yongkang, “The Third – Order Nonlinearity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles Capped with Glutamic Acid and bare Particles in Hydrosol”, *Proc. Of SPIE*, **5646**, 58-66 (2005).
80. T. Hyeon, S.S. Lee, J.Park, Y.Chung, H.B.Na, Synthesis of Highly Crystalline and Monodisperse Maghemite Nanocrystallites without a Size-Selection Process, *J.Am.Chem. Soc.* **123**, 127985 (2001).
81. Tâmara Pereira Ribeiro de Oliveira, “Não Linearidades de terceira ordem de nanocolóides, filmes finos e vidros fotônicos”, *Teses de Doutorado, UFPE* (2010).

82. Y. P. He, Y.M.Miao, C.R.Li, S.Q.Wang, L.Cao, S.S.Xie, G.Z.Yang, B.S.Zou, and C.Burda, "Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals", *Phys.Rev.B* 71, 125411 (2005).
83. Y. Kitamoto, S. Kantake, F. Shirasaki, M. Abe, M. Naoe "Low-temperature fabrication of Co ferrite thin films with high coercivity for perpendicular recording disks by wet process ", *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 193, 97-100, (1999).
84. Z. Sun, H. Yuan, Z. Liu, B. Han, X. Zhang, "A Highly Efficient Chemical Sensor Material for H<sub>2</sub>S:  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanotubes Fabricated Using Carbon Nanotube Templates", *Adv. Mater.* 17, 2993-2997, (2005).
85. G. McDonald "A preliminary study of a solar selective coating system using a black cobalt oxide for high temperature solar collectors", *Thin Solid Films.* **72**, 83-88 (1980)
86. C. N. R. Rao, B. Raveau, *Transition Metal Oxides: Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides.* John Wiley, 1998
87. R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses.* Weinheim, 1996.
88. V. Dimitrov, S. Sakka, "Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I" *J. Appl. Phys.* **79**, 1736-1740 (1996).
89. T. Hashimoto, T. Yamada, T. Yoko, " Third- order nonlinear properties of sol-gel derived  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,  $\gamma$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films" , *J. Appl. Phys.* **80**, 3184-3190 (1996).
90. H. S. Zhou, A. Mito, D. Kundu, I. Honma, "Nonlinear optical susceptibility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film synthesized by a modified sol-gel method", *J. Sol-Gel Science Tech.* **19**, 539-541 (2000).

91. R.P. de Melo, B. J.P. da Silva, F.E. P. dos Santos, A. Azevedo, C.B. de Araújo, “Nonlinear refraction properties of nickel oxide thin films at 800 nm”, J. Appl. Phys. **106**, 093517 (2009).
92. G. Yang, A. Chen, M. Fu, H. Long, P. Lu, “Excimer laser deposited CuO and Cu<sub>2</sub>O films with third-order optical nonlinearities by femtosecond z-scan measurement”, Appl. Phys A. **104**, 171- 175 (2011).
93. H. A. Garcia, G. B. Correia, R. J. de Oliveira, A. Galembeck, and C. B. de Araújo, “Third- and fifth-order susceptibility of cobalt oxide nanoparticles dispersed in *n*- heptane,” J. Opt. Soc. Am. B **29**, 1613–1617 (2012).
94. K. Široký, J. Jirešová, and L. Hudec, “Iron oxide thin film gas sensor,” Thin Solid Films **245**, 211-214 (1994).
95. J. H. Kennedy and D. Dünwald, “Photo-oxidation of Organic Compounds at Doped  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes,” J. Electrochem. Soc., **130**, 2013-2016 (1983).
96. K. J. Kim, Y. R. Park, “Optical investigation of charge – transfer transitions in spinel Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,” Solid State Communications **127**, 25-28 (2003).
97. S. Thota, A. Kumar, J. Kumar, “Optical, electrical and magnetic properties of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystallites obtained by thermal decomposition of sol-gel derived oxalates”, Materials Science and Engineering B **164**, 30-37 (2009)
98. L. Armaleao, M. Bettinelli, M. Casarin, G. Granossi, E. Tondello, A. Vittadini, “A theoretical and experimental investigation of the electronic structure of  $\alpha$  - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films,” J. Phys. Condens. Matter **7**, L299 – L305 (1995).
99. P.S. Patil, L.D. Kadam, C.D. Lokhande, “Preparation and Characterization of spray pyrolysed cobalt oxide thin films,” Thin Solid Films. **272**, 29-32 (1996).

100. A. S. L. Gomes, E. L. Falcão-Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa, R. E. de Araujo, "Thermally managed eclipse Z-scan," *Opt. Express* **15**, 1712 -1717 (2007).
101. K. J. Ghaleh, N. Mansour, A. Namdar, "Nonlinear Optical Properties of Soda – Lime Glass at 800 nm Femtosecond Irradiation," *Laser Physics*, **15**, 1714-1717 (2005).
102. R. Coso, J. Solis, "Relation between nonlinear refractive index and third-order susceptibility in absorbing media," *J. Opt. Soc. Am. B* **21**, 640–644 (2004).
103. S. Link, and M. A. El-Sayed, "Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 331–366 (2003)
104. A. M. Schwartzberg and J. Z. Zhang "Novel optical properties and emerging applications of metal nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, **112**, 10323-10337 (2008)
105. S. S Rink, D.A.B Miller and D.S. Chemla "Theory of the linear and nonlinear optical properties of semiconductor microcrystallites," *Phys. Rev. B*, **35**, 8113-8125 (1987)
106. S. Chen, Y. Liu, Ch. Shao, R. Mu, Y. Lu, J. Zhang, D. Shen and X. Fan "Structural and optical properties of uniform ZnO Nanosheets," *Adv. Mater.* **17**, 586-590 (2005)
107. J. S. Blakemore, K. C. Nomura "Intrinsic optical absorption in tellurium," *Phys. Rev.* **127**, 1024-1029 (1962).
108. B. Mayers, Y. Xia "One-dimensional nanostructures of trigonal tellurium with various morphologies can be synthesized using a solution-phase approach," *J.Mater. Chem.*, **12**, 1875-1881, (2002).

109. Z. Liu, Z. Hu, J.Liang, S. Li, Y.Yang, S. Peng, and Y.Qian “Size controlled synthesis and Growth Mechanism of monodisperse tellurium nanorods by a surfactant assisted method,” *Langmuir* 20, 214-218 (2004)
110. Z. Liu, Z. Hu, Q.Xie, B.Yang, J.Wu and Y.Qian “Surfactant-assisted growth of uniform nanorods of crystalline tellurium,” *J. Mater. Chem.*, 13, 159-162 (2003)
111. G. Xi, Y. Peng, W. Yu, and Y Quian “Synthesis, characterization, and Growth Mechanism of Tellurium Nanotubes,” *Crystal Growth & Design* 15, 325-328 (2008)
112. C.S.Suchand sandeep, A.K.Samal, T.Pradeep, R.Philip “Optical Limiting properties of Te and Ag<sub>2</sub>Te,” *Chem. Phys Lett.*, 485, 326-330 (2010)
113. K.S Liao, J.Wang, S.dias, J. Dewald, N.J.Alley, S.M. Baesman, R.S.Oremland, W.J.Blau, S.A.Curran, “Strong nonlinear photonic responses from microbiologically synthesized tellurium nanocomposites,” *Chem. Phys Lett.*, 484, 242-246 (2010).
114. H. M. Isomaki, J.V. Boehm, T.Stubb “Optical response of uniaxial semiconductors. III. Optical and electron – energy-loss spectra of Te,” *Phys. Rev. B.*, **26**, 5815-5823 (1982).
115. Robson Rosa Da Silva “Estudo da preparação de nanocompósitos magneto-luminescentes unidimensionais baseados em telúrio,” *Dissertação de Mestrado*, Araraquara: Departamento de Química, UNESP, 2012.
116. C. Zheng, Y. H. Du, M. Feng, and H. B. Zhan, “Shape dependence of nonlinear optical behaviors of nanostructured silver and their silica gel glass composites,” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 143108 (2008).

117. N.Venkatram, R. Sathyavathi, and D. Narayana Rao “Size dependent multiphoton absorption and refraction of CdSe nanoparticles,” *Opt. Express* **15**, 12258-12263 (2007).
118. D. J. Asunskis, I. L. Bolotin, J. E. Haley, A. Urbas, and L. Hanley, “Effects of surface chemistry on nonlinear absorption of PbS nanocrystals,” *J. Phys. Chem. C* **113**, 19824-19829 (2009)
119. J.Serbin, A.Egbert, A.Ostendorf, B.N. Chichkov, R.Houbertz, G.Dormann, J.Schulz, C.Cronauer, L.Fröhlich, and M. Popall “Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic – organic hybrid materials for applications in photonics,” *Optics Letters* **28**, 301-303 (2003).
120. N.A. Rahimm, W. McDaniel, K.Bardon, S.Srinivasan, V. Vickerman, P. T. So, and J. Ho Moon, “Conjugated polymer nanoparticles of two-photon imaging of endothelial cell in a tissue model,” *Adv. Mater.* **21**, 3492-3496 (2009).
121. P.C. Rodrigues, L. Berlim, D. Azevedo, N. Saavedra, P.Prasad, W.Schreiner, T. Atvars, and L. Akcelrud, “Electronic structure and optical properties of an alternated Fluorene-Benzothiadiazole copolymer: interplay between experimental and theoretical data,” *J. Phys. Chem. A* **116**, 3681-3690, (2012).