

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

CARACTERIZAÇÃO DA NÃO LINEARIDADE TÉRMICA DE LÍQUIDOS IÔNICOS COM A
TÉCNICA DE VARREURA Z

Cássio Eráclito Alves dos Santos

*Dissertação de mestrado apresentada ao Ins-
tituto de Física da Universidade Federal de
Alagoas, para obtenção do Título de Mestre em
Física*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann*

Maceió, Alagoas

2009

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

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

S237c Santos, Cássio Eráclito Alves dos.
Caracterização da não linearidade térmica de líquidos iônicos com a técnica de varredura Z / Cássio Eráclito Alves dos Santos. – 2009.
66 f. : il.

Orientador: Jandir Miguel Hickmann.
Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2009.

Bibliografia: f. 62-63.

1. Líquidos iônicos. 2. Z-scan. 3. Óptica não-linear. I. Título.

CDU: 535.321



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

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

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

**“Caracterização da não linearidade térmica de líquidos iônicos
com a técnica de varredura Z”.**

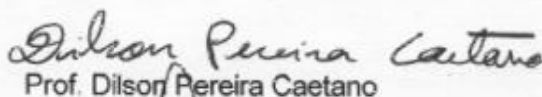
por

Cássio Eráclito Alves dos Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Jandir Miguel Hickmann (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Dilson Pereira Caetano, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas e Sérgio Ribeiro Teixeira, do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, consideram o candidato aprovado com grau A.

Maceió, 09 de março de 2009


Prof. Jandir Miguel Hickmann


Prof. Dilson Pereira Caetano


Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira

A minha mãe Maura Pedrosa (in memorium).

Agradecimentos

Quero aqui expressar os meus sinceros agradecimentos a todos que me ajudaram durante este trabalho:

- À Deus que nos dá a sabedoria para entender a sua maravilhosa criação.
- Agradeço em especial a minha esposa Lidiane, uma mulher maravilhosa. Sempre esteve ao meu lado nas alegrias, dificuldades e tristezas.
- A meu pai Carlos Alves e ao meu irmão Marques.
- Agradeço ao Professor Jandir Miguel Hickmann pela orientação e confiança que sempre depositou em mim.
- Agradeço aos Professores das disciplinas ministradas no mestrado.
- Ao Prof^o Edmardo da UFU, tenha certeza que você mudou o meu jeito de pensar a Física. Muito Obrigado.
- A Anete Neves Campos mesmo estando longe sempre torceu e me deu forças para vencer as barreiras impostas pela vida.
- Agradeço aos Professores do Grupo de Óptica e Materiais, Prof. Dilson, Prof. Eduardo e Prof. Márcio pelo apoio e incentivo ao estudo e a pesquisa.
- Ao professor Jairton Dupont do grupo de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas amostras dos líquidos iônicos.
- Ao professor Mario Roberto Meneghetti do laboratório de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas e a suas alunas Monique e Sara, pela preparação das amostras para caracterização.
- Agradeço ao Marcos Alexandre Gelesky, contribui muito para realização desse trabalho.
- Aos amigos do OptMa, que estão ou passaram por lá: Rogério, Itamar, Amadeu, Willamys, Alcenísio, Samuel, Hemerson Pablo, Alex, Paulo, Eduardo Maria, Ricardo, Emanuelle, Ghisleine, José Henrique, Ivna, Fernanda, Patrícia, Manoel, Pedro, Cássia, Andressa, Ida.

- Aos professores do IF-UFAL pela disponibilidade e paciência em todos os momentos.
- Aos colegas da Pós-Graduação.
- A Dona Edileusa e o Marcos por sempre estarem prontos a ajudar e pelos seus deliciosos cafés preparados no Instituto de Física.
- A Ester que sempre me ajudou e me aturou quando eu tinha uma dificuldade.
- Caso tenha me esquecido de alguém, minhas desculpas. A todos o meu respeito e sincero agradecimento.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta dissertação, investigamos as propriedades ópticas não-lineares de cinco tipos de líquidos iônicos (LIs): BMI.NTf_2^- , HMI.NTf_2^- , OMI.NTf_2^- , DMI.NTf_2^- e dodMI.NTf_2^- , utilizando a técnica de varredura Z (Z-scan). Estes materiais são sais orgânicos, apresentam uma baixa temperatura de fusão e pressão de vapor desprezível. Nós utilizamos para o experimento de varredura Z um laser de Titânio de Safira operando no regime modelocked, sintonizado em 820 nm, emitindo pulsos de 200 fs de duração, com taxa de repetição de 76 MHz. Também utilizamos o segundo harmônico produzido através de um cristal de BBO, para gerar comprimento de onda sintonizado em 410 nm. Todos os LIs apresentaram não linearidade auto-desfocalizadora. Observamos que com a mudança do ânion BF_4^- e PF_6^- pelo ânion NTf_2^- houve uma diminuição no valor de n_2 de origem térmica para comprimento de onda em 820 nm. O aumento das cadeias de carbonos com o ânion NTf_2^- com objetivo de observar um aumento na contribuição térmica de n_2 não foi tão expressiva para comprimento de onda em 820 nm. Para o comprimento de onda em 410 nm podemos observar um aumento no valor de n_2 de origem térmica.

Palavras-Chaves: Líquidos Iônicos, Z-scan, Óptica não-linear.

Abstract

In this work, we investigated the nonlinear optical properties of five types of Ionic Liquids (ILs): BMI.NTf₂⁻, HMI.NTf₂⁻, OMI.NTf₂⁻, DMI.NTf₂⁻ and dodMI.NTf₂⁻. Using the technique of Z-scan was unable to determine the values of the thermal contributions n_2 the refractive index of nonlinear ionic liquids. The experiment used a laser to the Titanium Sapphire operating in modelocked regiment, tuned to 820 nm, emitting pulses of 200 fs duration, with a repetition rate of 76 MHz and tune to 410 nm was used a crystal BBO for the second harmonic generation. All ILs had not self-desfocalizadora linearity. We observed that with the change of anion BF₄⁻ and PF₆⁻ by anion NTf₂⁻ was a decrease in the amount of n_2 to heat the home at a wavelength of 820 nm. The increase in chains of carbons with the anion NTf₂⁻ in order to observe an increase in the contribution of n_2 heat was not as significant for wave-length at 820 nm. For the wavelength at 410 nm we can observe an increase in the amount of n_2 .

Key-words: Ionic Liquids, Z-scan, Nonlinear Optics.

Lista de Figuras

1.1	Laser de Townes [1]	7
1.2	Arranjo experimental para detecção da geração de segundo harmônico. . .	8
1.3	Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com ressonância em ω_0	10
2.1	Auto-focalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. b) O aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.	27
2.2	Auto-desfocalização de um feixe gaussiano: c) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração diminui com a intensidade. d) A redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante à de uma lente divergente.	28
2.3	Arranjo experimental para varredura Z	29
2.4	Varredura Z em uma amostra	30
2.5	Curva teórica para $n_2 < 0$ e $n_2 > 0$	36
3.1	Estrutura dos Líquidos Iônicos estudados	40
3.2	Estrutura do ânion NTF_2^-	43
3.3	Estrutura $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{PF}_6]$ [10]	44
3.4	Célula unitária $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{PF}_6]$ [10]	44

LISTA DE FIGURAS

3.5	Estrutura do $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{PF}_6]$ <i>demonstra a organização</i> das cadeias [10] . . .	45
3.6	Montagem Experimental empregada para realizar Z-Scan	47
3.7	Espectro de Transmissão BMI.NTf ₂ ⁻	48
3.8	Espectro de Transmissão HMI.NTf ₂ ⁻	49
3.9	Espectro de Transmissão OMI.NTf ₂ ⁻	49
3.10	Espectro de Transmissão DMI.NTf ₂ ⁻	50
3.11	Espectro de Transmissão dodMI.NTf ₂ ⁻	50
3.12	Fotografia dos Líquidos Iônicos	51
3.13	Curva de varredura Z para BMI.NTf ₂ ⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 1.07$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).	52
3.14	Curva de varredura Z para HMI.NTf ₂ ⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 1.04$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24)	53
3.15	Curva de varredura Z para OMI.NTf ₂ ⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 1.14$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).	53
3.16	Curva de varredura Z para DMI.NTf ₂ ⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 1.07$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).	54

LISTA DE FIGURAS

- 3.17 Curva de varredura Z para dodMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 1.11$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24). 54
- 3.18 Curva de varredura Z para BMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 9.73$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24). 56
- 3.19 Curva de varredura Z para HMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 8.43$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24). 57
- 3.20 Curva de varredura Z para OMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 9.29$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24). 57
- 3.21 Curva de varredura Z para DMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 9.08$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24). 58
- 3.22 Curva de varredura Z para dodMI.NTf_2^- para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{\text{média}} = 9.25$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24) 58
- 3.23 Gráfico da correlação de n_2 , α x número de cadeias de carbono. 60

Conteúdo

Resumo	ii
Abstract	iii
Introdução Geral	vi
1 Introdução a óptica não linear	6
1.1 Introdução	6
1.2 Propagação da luz em um meio dielétrico linear	8
1.3 Óptica não linear	10
1.3.1 Equações de Maxwell	14
1.4 Efeitos Ópticos Não Lineares de Terceira Ordem	16
1.4.1 Refração Não-Linear e Absorção Não-Linear	17
1.4.2 Refração Não-Linear	18
1.4.3 Polarização Eletrônica	18
1.4.4 Efeitos ópticos térmicos não lineares	20
1.5 Conclusão	22
2 A Técnica de varredura Z	25
2.1 Introdução	25
2.2 Efeito de auto-focalização e auto-desfocalização.	26
2.2.1 Auto-focalização e auto-desfocalização.	26

2.3	Descrição da parte experimental da varredura Z	28
2.4	O Método da varredura Z	30
2.5	Não Linearidades de Origem Térmica	32
2.6	Conclusão	36
3	Medidas Ópticas Não Lineares de Líquidos Iônicos	39
3.1	Introdução	39
3.2	Líquidos Iônicos (LIs)	40
3.2.1	Estrutura e propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos (LIs)	41
3.3	Arranjo experimental	45
3.4	Resultados e Discussões	48
3.4.1	Espectros de Transmissão dos Líquidos Iônicos	48
3.5	Conclusão	60
4	Conclusões Gerais e Perspectivas de trabalhos	64

Introdução Geral

Ao longo do tempo, o estudo da interação da luz com a matéria vem, despertando o interesse de muitos pesquisadores. A caracterização óptica não-linear de materiais é importante para a seleção deles numa possível aplicação tecnológica. Existem diversas formas de determinar a resposta não-linear dependendo do material e do coeficiente não-linear que se esteja procurando. Por exemplo, para materiais sem simetria de inversão, os coeficientes não lineares de segunda ordem podem ser obtidos usando-se os métodos de casamento de fase, franjas de Maker, etc., enquanto que para materiais com simetria de inversão, os coeficientes não lineares de terceira ordem podem ser determinados a partir das experiências de mistura de quatro ondas, chave Kerr, varredura z, geração de terceiro harmônico, etc.

Neste presente trabalho fizemos uso da técnica de Z-scan, para medir a não linearidade dos Líquidos Iônicos (LIs):

BMI.NTf₂⁻, HMI.NTf₂⁻, OMI.NTf₂⁻, DMI.NTf₂⁻ e do dMI.NTf₂⁻.

Quanto à ordem de apresentação, a dissertação foi dividida da seguinte forma:

- No capítulo 1, por razões didáticas, consideramos relevante abordar a evolução da óptica não-linear que está diretamente relacionada com o desenvolvimento do laser. Na sequência a óptica não-linear será delineada a partir das equações de Maxwell e das relações constitutivas. Inserimos os tensores de susceptibilidades de primeira, segunda e terceira ordem. Faremos uma breve descrição da geração de segundo

harmônico e discutiremos os efeitos ópticos não lineares de terceira ordem de origem eletrônico e térmico.

- No capítulo 2 é mostrado a técnica de Z-Scan. Fizemos uso dessa técnica para caracterizar as propriedades ópticas não lineares de origem térmica dos Líquidos Iônicos BMI.NTf₂⁻, HMI.NTf₂⁻, OMI.NTf₂⁻, DMI.NTf₂⁻ e dodMI.NTf₂⁻. Vale à pena ressaltar que as equações que figuram nos capítulos dessa dissertação estão escritas no sistema internacional de unidades (SI).
- No capítulo 3 apresentamos uma breve introdução sobre os Líquidos Iônicos e apresentamos os resultados das medidas de caracterização das propriedades ópticas não lineares dos Líquidos Iônicos.

Ao final, apresentamos as nossas conclusões e discutimos as perspectivas.

Bibliografia

- [1] Modern Optics; R. D. Guenter; John Wiley & Sons (1990).
- [2] BOYD, R. W. Nonlinear Optics. San Diego: Academic Press Inc.,1992
- [3] SHEN, Y. R. Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy. Oxford: Oxford University Press.,1999.
- [4] D. J. Griffiths, Introduction to Electrodynamics, 3a Ed. Prentice Hall, Londres, 1999.
- [5] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3a Ed. John Wiley & Sons, Nova York, 1999.
- [6] G. P. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics, Academic Press, Nova York, 1989.
- [7] A. Yariv, Optical Electronics, 4a Ed. Saunders HBJ, London, 1991.
- [8] T. Xia, D. J. Hagan, M. Sheik-Bahae e E. W. Van Stryland, Opt. Lett. 19, 317 (1994).
- [9] W. Zaho e P. Palffy-Muhoray, Appl. Phys. Lett. 65, 673 (1994).
- [10] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez e P. Palffy-Muhoray, J. Opt. Soc. Am. B 19,1342 (2002).

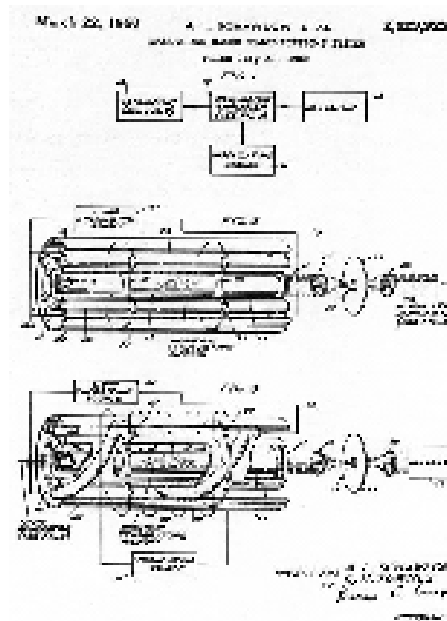
Capítulo 1

Introdução a óptica não linear

1.1 Introdução

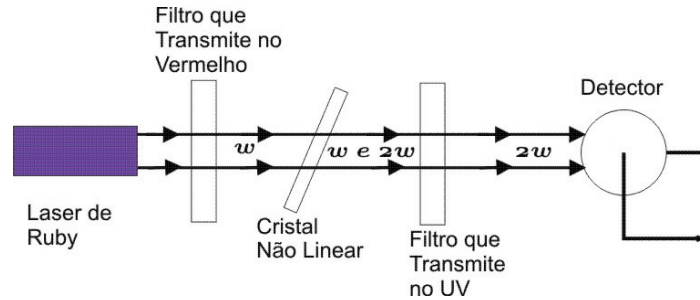
O primeiro efeito óptico não-linear foi o efeito Kerr, descoberto em 1875 pelo físico escocês John Kerr. John Kerr observou que índice de refração de um dado material pode ser modificado pela auto ação do campo elétrico aplicado. O caráter não-linear deve-se ao fato desta mudança depender da intensidade do campo. Uma propriedade importante para observação de efeitos não lineares é a coerência da fonte de radiação. Assim, com a construção do laser, vários fenômenos ópticos não lineares foram observados experimentalmente. No final da década de 50, foi proposto o princípio básico para construção do laser (light amplification by stimulated emission of radiation), por Townes e Shawlow [2]. Na figura 1.1 mostramos o diagrama experimental proposto por Townes e Shawlow.

Figura 1.1: Laser de Townes [1]



Este trabalho possibilitou a construção e operação do primeiro laser em 1960 por Theodore Harold Maiman [3], que funcionou na região do comprimento de onda visível $\lambda = 694 \text{ nm}$, tendo como meio de ganho um cristal de Rúbi (Laser de Rúbi), montado em uma cavidade confocal. A construção e operação do laser, possibilitou a realização de diversos experimentos de óptica não-linear. Destacamos aqui o processo de Geração de Segundo Harmônico [4]. Na figura 1.2 demonstra a experiência da luz vermelha $\lambda = 694,3 \text{ nm}$ incidia em um cristal de quartz, devidamente orientado em relação ao feixe incidente e com isso tinha GSH em torno de $\lambda = 347,2 \text{ nm}$. Em 1962 a teoria sobre experimento GSH foi apresentada por Boyle Kleinman [5]. O fato do laser ter contribuído para o estabelecimento da área da óptica não-linear resultando para Townes, A. Prokhorov e N. Basov do Instituto Lebedev em Moscou ganhassem o prêmio nobel em 1964, por suas contribuições que levaram a construção do laser. Posteriormente em 1981 Nicolaas Bloembergen compartilhou do prêmio nobel por suas contribuições no desenvolvimento da óptica não-linear.

Figura 1.2: Arranjo experimental para detecção da geração de segundo harmônico.



1.2 Propagação da luz em um meio dielétrico linear

Antes de estudar a óptica não-linear vamos rapidamente discutir o que acontece com os materiais dielétricos lineares quando submetidos a um campo elétrico externo. Para a maioria dos materiais dielétricos \vec{P} anula-se quando \vec{E} se anula. Uma vez que este é o comportamento usual. Aqui nessa breve discussão iremos limitar a estes tipos de materiais. (Materiais com polarização linear permanente podem ser encontrados em outras referências) [6], [7]. Se o material dielétrico for isotrópico, a polarização terá o mesmo sentido do campo elétrico que a produz. Está de acordo com a equação (1.1).

$$\vec{P} = \chi(E)\vec{E} \quad (1.1)$$

onde $\chi(\vec{E})$ é chamado de susceptibilidade elétrica do material. Grande parte dos materiais são eletricamente isotrópicos: fluídos, sólidos policristalinos, amorfos e alguns cristais. O campo elétrico e o deslocamento elétrico estão relacionados pela expressão:

$$\vec{D} = \epsilon(E)\vec{E} \quad (1.2)$$

a χ está associada com a permissividade, então podemos escrever,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.3)$$

$$\epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \vec{E} \quad (1.4)$$

$$\epsilon \vec{E} = (\epsilon_0 + \chi) \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \chi \text{ ou } \chi = \epsilon - \epsilon_0 \quad (1.6)$$

quando o material dielétrico não é isotrópico, ele é dito anisotrópico. Um exemplo é a calcita, neste caso a relação (1.2) e a (1.1) deve ser substituídas por

$$\vec{D} = \overleftrightarrow{\epsilon} \vec{E} \quad (1.7)$$

$$\vec{P} = \overleftrightarrow{\chi} \vec{E} \quad (1.8)$$

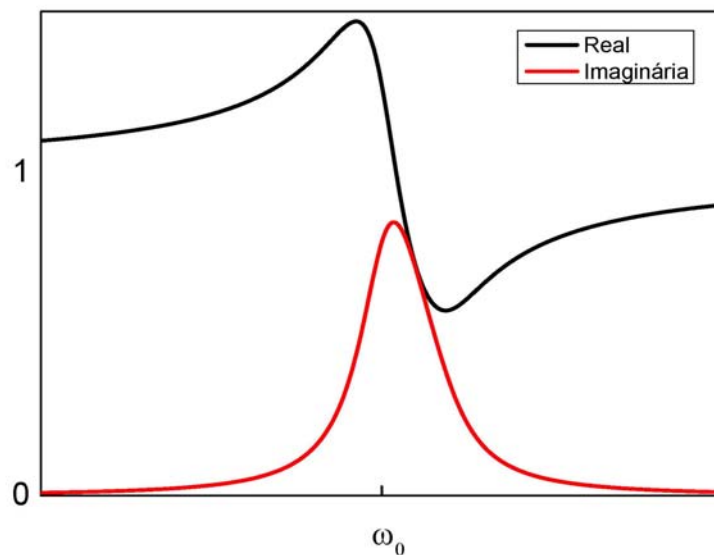
$\overleftrightarrow{\epsilon}$ é agora o tensor de permissividade elétrica e $\overleftrightarrow{\chi}$ é o tensor de susceptibilidade elétrica. O material demonstra uma permissividade e uma susceptibilidade que dependem da sua orientação em relação a um sistema de eixos. O tensor de susceptibilidade elétrica será apresentado aqui como de primeira ordem $\chi^{(1)}$, segunda ordem $\chi^{(2)}$, terceira ordem $\chi^{(3)}$, e assim por diante. O termo $\chi^{(1)}$ é responsável pelas propriedades ópticas lineares do meio, incluindo a birrefringência, o índice de refração e a absorção. A birrefringência é observada em meios anisotrópicos e está ligada ao caráter tensorial $\chi^{(1)}$. O índice de refração linear (n_0) e a absorção linear (α) estão relacionados respectivamente com as partes real e imaginária da susceptibilidade linear dado por:

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re } \chi^{(1)}} \quad (1.9)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0^2 c} \text{Im} \chi^{(1)} \quad (1.10)$$

Na figura (1.3) é apresentada o gráfico da variação da parte real e imaginária da susceptibilidade com a frequência em uma região de frequência ressonante.

Figura 1.3: Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração complexo de um material com ressonância em ω_0



1.3 Óptica não linear

Quando a luz incidente no material é de baixa intensidade, a polarização induzida varia linearmente com o campo elétrico aplicado, como vimos na secção anterior. Por outro lado, quando a luz incidente no meio for suficientemente intensa, como a luz emitida pelo laser, a resposta do meio torna-se não-linear com o campo elétrico aplicado. Essa resposta não-linear pode ser escrita como uma expansão em série de potências no campo elétrico

da radiação [8] dada por

$$P(t) = \varepsilon_o[\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E(t)^2 + \chi^{(3)}E(t)^3 + \dots] \quad (1.11)$$

onde $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente, e representam a não linearidade de ordens superiores na resposta do material. Por simplicidade, consideremos aqui $E(t)$ e $P(t)$ são grandezas escalares.

Termo de segunda ordem

No início da década de 60 foi observado por Franken e colaboradores a geração de segundo harmônico do comprimento de onda em $\lambda = 694,3$ nm incidia em um cristal de quartz, devidamente orientado em relação ao feixe incidente e com isso tinha geração de segundo harmônico em torno de $\lambda = 347,2$ nm. Este e demais efeitos de segunda ordem são descritos pelo termo $\chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2)$. Os processos de interação não-linear de segunda ordem são observados em materiais que não possuem simetria de inversão, as susceptibilidades de ordem par se anulam em meios com tal simetria.

Termo de terceira ordem

Já os efeitos de terceira ordem são descritos pelos termos $\chi^{(3)}(\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1; \omega_2; \omega_3)$. Nos meios onde há simetria de inversão, as susceptibilidades de ordem par são nula e portanto $\chi^{(3)}$ descreve a não linearidade de ordem mais baixa.

Os processos paramétricos associados a $\chi^{(4)}, \chi^{(5)}$, etc, são difíceis de serem observados em sólidos e líquidos, pois requerem intensidades de campos elétricos muito altas e com isso próximo do rompimento da rigidez dielétrica dos sólidos e líquidos. Levando em conta um meio com perdas e/ou dispersão, e considerando a natureza vetorial dos campos, as susceptibilidades dos materiais são grandezas tensoriais e, portanto dependem da

Tabela 1.1: Processos relacionados com susceptibilidades de segunda ordem

Processos relacionados a $\chi^{(2)}$	combinações de ω_1 e ω_2
Geração de soma de frequências	$\omega_1, \omega_2, \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$
Geração de Segundo Harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = \omega, e \omega_3 = 2\omega$
Mistura paramétrica	$\omega_1, -\omega_2, \omega_3 = \omega_1 - \omega_2$
Retificação óptica	$\omega_1 = -\omega_2 = \omega, \omega_3 = 0$
Efeitos Pockels	$\omega_1 = 0, \omega_3 = \omega_2 = \omega$

Tabela 1.2: Processos relacionados com susceptibilidade de terceira ordem

Processos relacionados a $\chi^{(3)}$	combinações de ω_1, ω_2 e ω_3
Geração de Terceiro Harmônico	$\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega, \omega_4 = \omega$
Efeito Kerr	$\omega_1 = \omega_2 = \omega, e \omega_3 = 2\omega$
Efeito Raman Estimulado	$\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3, \omega_1 - \omega_2 = \omega_{mg}$
Absorção de dois fótons	$\omega_1 = -\omega_3, \omega_2 = \omega, \omega_4 = \omega$

natureza estrutural dos átomos constituintes do meio e suas componentes são quantidades complexas dependentes da frequências dos campos incidentes.

Vamos considerar o vetor campo elétrico \vec{E} de uma onda óptica como uma soma discreta de um número de componentes de frequências, da seguinte forma,

$$\vec{E}(r, t) = \sum_n E_n(r) \exp(-i\omega_n t) + c.c \quad (1.12)$$

onde $E_n(r) = A_n \exp(ik \cdot r)$ é o vetor amplitude do campo elétrico, com A_n sendo sua parte que varia lentamente no espaço e o somatório é sobre as componentes positivas. Como E_n e A_n são componentes para uma dada frequência, podemos reescrever a equação (1.12) usando uma notação alternativa,

$$\vec{E}(r, t) = \sum_n E(r, \omega_n) \exp(-i(k \cdot r - \omega_n t) + c.c \quad (1.13)$$

podemos reescrever o vetor polarização da seguinte forma,

$$\vec{P}(r, t) = \vec{P}^{(1)}(r, t) + \vec{P}^{(NL)}(r, t) = \sum_n P(r, \omega_n) \exp(-i(k \cdot r - \omega_n t) + c.c \quad (1.14)$$

onde $\vec{P}^{(1)}(r, t)$ e $\vec{P}^{(NL)}(r, t) = \vec{P}^{(2)}(r, t) + \vec{P}^{(3)}(r, t) + \dots$ são as contribuições linear e não-linear da polarização do material, respectivamente. A polarização é uma grandeza vetorial que depende explicitamente das frequências dos campos ópticos envolvidos no processo. Assim, podemos obter uma expressão mais geral para a polarização no domínio da frequência,

$$\vec{P} = \epsilon_o [\overleftrightarrow{\chi}^{(1)} \vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots] \quad (1.15)$$

1.3.1 Equações de Maxwell

O ponto inicial para análise da propagação da luz em um meio material dielétrico, assim como qualquer outro fenômeno óptico, são as equações de Maxwell [6].

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.16)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (1.17)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi\rho \quad (1.18)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.19)$$

onde \vec{E} e \vec{H} são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente. \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico e \vec{B} é o vetor densidade de fluxo magnético. O vetor densidade de corrente, \vec{J} e densidade de cargas ρ representam as fontes para o campo eletromagnético. Estamos interessados na solução dessas equações na região do espaço livre de cargas e livre de corrente logo,

$$\rho = 0. \quad (1.20)$$

$$\vec{J} = 0. \quad (1.21)$$

os vetores \vec{D} e \vec{B} originam-se da resposta aos campos elétricos e magnéticos \vec{E} e \vec{H} propagando no meio e estão relacionados com eles através das seguintes relações constitutivas,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (1.22)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (1.23)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \vec{P} e \vec{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas. No caso de um meio dielétrico e não magnético $\rho = 0$ e $\vec{M} = 0$, a polarização pode ser separada em duas contribuições linear e não-linear com isso, é

$$P = P^{(L)} + P^{(NL)} \quad (1.24)$$

possível reescrever o vetor deslocamento elétrico como:

$$D = D^{(L)} + P^{(NL)} \quad (1.25)$$

onde $D^{(L)} = \epsilon E$ é a parte linear do vetor deslocamento elétrico. A partir do cálculo do rotacional da equação (1.16), podemos descrever a equação de onda da propagação da luz em meio material dielétrico e utilizando as equações (1.17), (1.20) e (1.21) para escrevê-la em função de onde \vec{E} e \vec{P} ,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.26)$$

substituindo a equação (1.25) na equação (1.26) e lembrando que $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$, reescreveremos a equação (1.26),

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.27)$$

utilizando a identidade vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} \quad (1.28)$$

assim a equação (1.27) é reescrita como sendo

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.29)$$

para vermos o porque que esta forma da equação de onda é útil, vamos considerar o caso mais simples, de um meio não-linear isotrópico, sem perda e sem dispersão. Para este caso a permissividade linear do meio é uma grandeza escalar, real e independente da frequência. Assim a equação (1.29) assume a forma,

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (1.30)$$

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

1.4 Efeitos Ópticos Não Lineares de Terceira Ordem

Nesta secção faremos uma breve descrição dos fenômenos ópticos não lineares de terceira ordem. Devido à sua natureza tensorial, os termos de ordem par da susceptibilidade são nulos, em materiais que apresentam simetria de inversão, tais como: líquidos, gases e sólidos amorfos (tais como vidros) os efeitos não lineares de ordem par são nulos e os efeitos de terceira ordem são os mais importantes. O termo de terceira ordem da polarização dado pelo equação (1.15) é o termo não-linear mais relevante e dá origem a vários fenômenos ópticos não lineares. Como veremos adiante o efeito de refração não-linear está relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. A refração não-linear faz parte de uma classe de fenômenos ópticos não lineares cuja condição de casamento de fase é intrínseca ao processo de geração. Outro efeito não-linear de terceira ordem relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é absorção não-linear.

1.4.1 Refração Não-Linear e Absorção Não-Linear

Exatamente como as partes real e imaginária da susceptibilidade linear $\chi^{(1)}$ estão relacionados com a refração e a absorção de uma material, as partes real e imaginária de $\chi^{(3)}$ relacionam-se com a refração e absorção não lineares. Isto pode ser entendido analisando os termos de polarização de terceira ordem que oscilam nas mesmas frequências do campo óptico incidente. Por simplicidade, consideraremos que o campo elétrico incidente oscila na frequência ω e é dado por,

$$E(t) = E \exp(-i\omega t) + c.c.. \quad (1.31)$$

usando a equação (1.15), onde consideraremos somente os termos linear e de terceira ordem, a componente da polarização total induzida na frequência ω , é,

$$P(\omega) = \varepsilon_o[\chi^{(1)}(\omega)E + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -, \omega, \omega) |E|^2 E]. \quad (1.32)$$

substituindo a equação (1.32) na equação (1.22) determinamos que a constante dielétrica do meio é dado por

$$\varepsilon_r(\omega) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_o} = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -, \omega, \omega) |E|^2 \quad (1.33)$$

Podemos derivar os coeficientes de refração e absorção não lineares a partir da equação (1.33), considerando que a constante dielétrica de um meio material também pode ser dada por

$$\varepsilon_r(\omega) = n + i\left(\frac{\alpha c}{2\omega}\right)^2 \quad (1.34)$$

onde n é o índice de refração e α é o coeficiente de absorção do material.

1.4.2 Refração Não-Linear

Um dos efeitos causados pelo campo elétrico associado com o intenso feixe do laser é a mudança do índice de refração do material representada por

$$n = n_0 + \Delta n \quad (1.35)$$

onde n_0 é o índice de refração linear e Δn é a mudança do índice de refração induzida pelo feixe óptico. Esta mudança Δn no índice de refração do material é frequentemente referida como refração não-linear. Diferentes mecanismo físicos podem contribuir para a refração-linear de um material, por exemplo, a refração não-linear pode originar da reorientação molecular, redistribuição de população eletrônica, efeito térmico (aquecimento do material induzido opticamente). Faremos uma breve descrição dos dois últimos temas, nas seções seguintes.

1.4.3 Polarização Eletrônica

A mudança do índice de refração devido ao mecanismo de polarização eletrônica ocorre quando a frequência da luz incidente está longe de uma ressonância do material, mas a amplitude do campo elétrico é grande suficiente para produzir uma distorção inelástica da nuvem eletrônica. A origem da refração não-linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica que produz uma contribuição de terceira ordem na polarização elétrica do meio. Em meios dielétricos, que possuem simetria de inversão, é o termo relacionado com a parte real de $\chi^{(3)}$ que oscila na frequência do campo incidente, o responsável pelo fenômeno da refração não-linear. A partir das equações (1.33) e (1.34) vamos derivar e obter a equação que descreve a mudança do índice de refração com a intensidade devido ao mecanismo de polarização eletrônica. Expandindo a equação (1.34), igualando sua parte real com a parte real da equação (1.33) e considerando que as susceptibilidades

de $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ são quantidades complexas, tais que $\chi^{(1)} = \text{Re}(\chi^{(1)}) + i \text{Im}(\chi^{(1)})$ e $\chi^{(3)} = \text{Re}(\chi^{(3)}) + i \text{Im}(\chi^{(3)})$ obtemos o índice de refração,

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{n_o^2}} \quad (1.36)$$

onde $n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)})}$ é o índice de refração linear. Fazendo uma suposição realística de que o termo não-linear na equação (1.36) é pequeno comparado com o termo linear, usamos a expansão binomial para simplificar (1.36), logo:

$$n \simeq n_0 + \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)}) |E|^2}{2 n_o} \quad (1.37)$$

Nesta derivação, assumimos também que o coeficiente de absorção linear é pequeno, isto é, $\alpha_o \propto \text{Im}(\chi^{(1)}) \ll \text{Re}(\chi^{(1)})$. Definindo a intensidade do feixe óptico como $I = 2n_o \varepsilon_o c |E|^2$ [8] e substituindo na equação (1.37), teremos:

$$n \simeq n_0 + n_2 I \quad (1.38)$$

Desta equação, observamos que a mudança no índice de refração devido à presença de um feixe óptico de intensidade I é $\Delta n_2 I$, onde n_2 é uma constante específica do material denominada de índice de refração não-linear. Neste caso, o índice de refração não-linear está diretamente relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem por [9]

$$n_2 = \frac{3 \text{Re}(\chi^{(3)})}{4 n_o^2 \varepsilon_o c} \quad (1.39)$$

A mudança no índice de refração descrita pela equação (1.38) é algumas vezes chamado de efeito *Kerr* óptico, por analogia com o tradicional efeito *Kerr* eletro-óptico, no qual o índice de refração de uma material muda por uma quantidade que é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico estático aplicado. O valor de n_2 por este

processo físico não é grande, quando comparado com valores obtidos por outros processos, sendo da ordem de $10^{-16} \text{cm}^2/W$ [7]. Por outro lado, este processo é praticamente instantâneo, tendo um tempo de resposta característico da ordem de 10^{-15}s [7]. Desta forma, o efeito *Kerr* óptico via polarização eletrônica tem uma importância considerável, pois ocorre em quase todos os materiais dielétricos transparentes, e do ponto de vista de aplicação tecnológica é utilizado para chaveamento totalmente óptico de alta velocidade.

1.4.4 Efeitos ópticos térmicos não lineares

Quando um feixe de laser com alta taxa de repetição incide em uma amostra, esse feixe pode induzir efeito térmico, neste caso, pode levar a mudança do índice de refração do material. O material pode absorver alguma fração da potência do laser devido ao efeito térmico. Os efeitos térmicos ao serem descritos assumem um índice de refração n que varia com a temperatura de acordo com a equação abaixo:

$$n(\vec{r}, t) = n_0 + \left(\frac{dn}{dT}\right)\Delta T(\vec{r}, t) \quad (1.40)$$

onde $\frac{dn}{dT}$ é o parâmetro da temperatura com índice de refração do material induzido pelo laser, sendo \vec{r} o vetor posição do ponto de interação do material com a radiação. A mudança de temperatura $\Delta T(\vec{r}, t)$ obedece a equação de transporte de calor,

$$(\rho_0 C) \frac{\partial \Delta T(\vec{r}, t)}{\partial t} - k \nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t) \quad (1.41)$$

ρ_0 é densidade, C é o calor específico, k é condutividade térmica, α é o coeficiente de absorção do meio e $I(\vec{r}, t)$ é o perfil de intensidade do feixe do laser. Na tabela (1.3) apresentamos propriedades termo-ópticas de vários materiais.

A equação (1.41) pode ser resolvida como um problema de condições de contorno para circunstância física, e assim a índice de refração em qualquer ponto do material pode ser

Tabela 1.3: Propriedades Térmicas de vários materiais ópticos

Material	$[(\rho_0 C) (J/cm^3)]$	$k(W/mK)$	$\frac{dn}{dT} (k^{-1})$
Diamante	1.76	660	
Etanol	1.91	0.168	
Sílica Fundida	1.67	1.4	1.2×10^{-5}
Água	4.2	0.56	
Cloreto de Sódio	1.95	6.4	-3.6×10^{-5}

encontrado utilizando a equação (1.40). Os efeitos térmico não lineares são chamados de não local, por que a mudança do índice de refração não linear no ponto onde se é estudado dependera da intensidade do laser em outros pontos próximos. Consideremos agora um feixe de laser operando em regime CW a equação (1.41) de transporte irá se reduzir a,

$$-k\nabla^2 \Delta T(\vec{r}, t) = \alpha I(\vec{r}, t) \quad (1.42)$$

É possível resolver a equação (1.42) para qualquer suposto perfil de laser $I(\vec{r}, t)$. O índice de refração não-linear térmico pode ser dado por

$$n_2^{Térmico} = \left(\frac{dn}{dT}\right) \frac{\alpha \omega^2}{k} \quad (1.43)$$

Comparando o valor do $n_2^{Térmico}$ com $n_2^{eletrônico}$, o seu valor pode chegar até ordem de dez grandezas maior do que indicado por [7], mas a sua resposta temporal é da ordem de alguns milésimos de segundos, o que leva a efeitos termo-ópticos não lineares fortemente

dependentes do tempo.

1.5 Conclusão

Neste capítulo, apresentamos uma breve introdução a histórica da invenção do laser, que teve um papel importante no desenvolvimento e crescimento da óptica não-linear. Escrevemos resumidamente a interação não-linear entre a luz e a matéria, juntamente com alguns processos ópticos não lineares importantes para o entendimento dos próximos capítulos. Por fim, apresentamos os efeitos ópticos térmicos não lineares que é o foco principal dessa dissertação.

Bibliografia

- [1] <http://www.bell-labs.com/about/history/laser/>
- [2] Schawlow, A. L. , and Townes, C. H. , Phys. Rev., 112, 1940 (1958).
- [3] Maiman, T. H. , Phys. Rev. Letters, 4, 564 (1960).
- [4] Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C.W., and Weinreich, G., "Generation of Optical Harmonics", Phys. Rev. Lett. 7, p. 118–119 (1961)
- [5] D. A. Kleinman, Theory of Second Harmonic Generation of Light, Phys. Rev. 128, 1761 - 1775 (1962).
- [6] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd ed, Wiley, New York, (1999).
- [7] Kleber Daum Machado, Teoria do Eletromagnetismo, 3rd ed, Vol 1, Editora UEPG (2007).
- [8] A. Yariv, Optical Electronics, 4a Ed. Saunders HBJ, London, 1991.
- [9] P. N. Butcher e D. Cotter, The Elements of Nonlinear Optics, Cambridge, Nova York, 1993.
- [10] R. W. Boyd, Nonlinear Optics, 2a Ed. Academic Press, Nova York, 2003.
- [11] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961).

-
- [12] T. H. Maiman, *Nature* 187, 493 (1960).
- [13] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2a Ed., Dover Publications Inc., Nova York, 1989.
- [14] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, Nova York, 1984.
- [15] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, Sh. R. Kamalov, M. K. Kodirov e T. Usmanov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 1602 (2001).
- [16] A. S. L. Gomes, E. L. Filho, C. B. de Araújo, D. Rativa e R. E. de Araújo, *Opt. Exp.* 15, 1712 (2007).
- [17] Q. Yang, J. T. Seo, S. Creekmore, D. Temple, A. Mott, N. Min, K. Yoo, S. Y. Kim e S. Jung, *Appl. Phys. Lett.* 82, 19 (2003).
- [18] R. C. Leite, R. S. Moore e J. R. Whinnery, *Appl. Phys. Lett.* 5, 141 (1964).
- [19] S. J. Sheldon, L. V. Knight e J. M. Thorne, *Appl. Opt.* 21, 1663 (1982).
- [20] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez e P. Palffy-Muhoray, *J. Opt. Soc. Am. B* 19, 1342 (2002).

Capítulo 2

A Técnica de varredura Z

2.1 Introdução

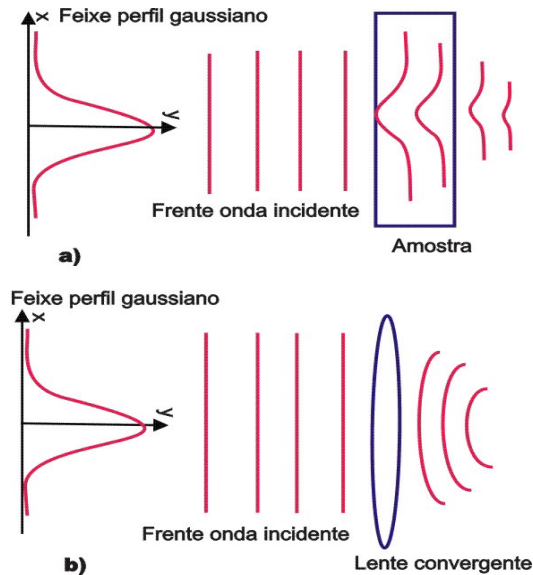
Várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para medir o índice de refração não-linear. Entre elas temos: interferometria não-linear [1], mistura de quatro ondas degeneradas [2], mistura de duas ondas quase degeneradas [3] e medidas de distorção do feixe [4]. As três primeiras técnicas são altamente sensíveis mas requerem um arranjo experimental complexo. Por outro lado, as medidas de distorção de feixe são relativamente insensíveis e requerem uma análise detalhada da propagação da onda. Em 1989, Sheik-Bahae et al [5] desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não-linear. Esta técnica, chamada varredura Z (do inglês Z-scan), oferece boa sensibilidade e facilidade na montagem experimental. A varredura Z basicamente explora o efeito de auto-focalização e auto-desfocalização de um feixe luminoso intenso, propagando-se em um meio não-linear.

2.2 Efeito de auto-focalização e auto-desfocalização.

2.2.1 Auto-focalização e auto-desfocalização.

A modulação de fase cria um efeito conhecido como efeito de auto-focalização. Um feixe intenso é transmitido através de um material que exhibe efeito Kerr óptico, o índice de refração muda de acordo com o padrão de intensidade no plano transversal à propagação. Para um melhor entendimento vamos considerar um feixe que incide sobre um material fino de faces planas e paralelas, esse feixe tem o perfil gaussiano ou seja TEM_{00} ele será mais intenso no centro e a medida que nos afastamos do eixo de simetria a uma distância $\frac{1}{2}$ ele irá diminuir sua intensidade. Ele propaga num meio cujo índice de refração n é dado por $n = n_0 + \Delta n$, onde Δn é a mudança do índice de refração do meio, induzido pelo feixe. Supondo que o material tenha um $\Delta n > 0$ ou $n_2 > 0$, isto é o $\frac{dn}{dT}$ do material é positivo. O feixe induzirá uma modulação de fase no índice de refração do material, a parte central do feixe tem maior intensidade e com isso experimentará um índice de refração maior do que nas periferias do material e portanto viajará em uma velocidade menor. O meio age como um classificador de índice de refração que transfere para a onda um deslocamento de fase não uniforme, causando assim uma curvatura na frente de onda. Sob certas condições o meio age como uma lente de distância focal dependente da potência. Esse fenômeno pode ser imaginado como uma lente induzida no material, que provoca uma focalização do feixe.

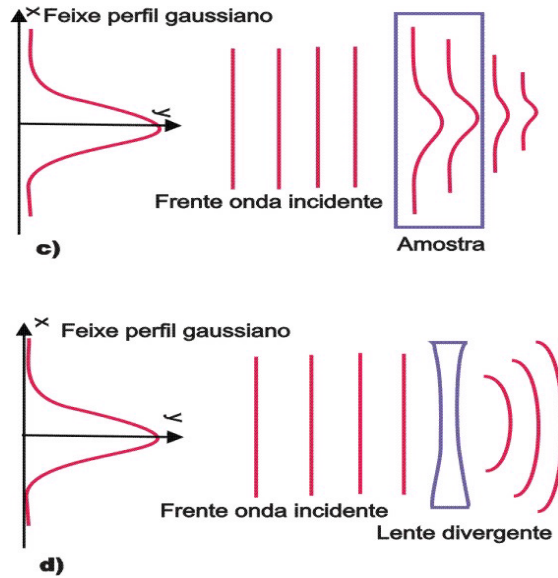
Figura 2.1: Auto-focalização de um feixe gaussiano: a) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração aumenta com a intensidade. b) O aumento do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.



A auto-focalização é um tipo de efeito de auto-ação [7], durante a propagação de um feixe intenso sobre o material, as propriedades do meio são alteradas ou seja o índice de refração é modificado, diminuindo o diâmetro da propagação do feixe. O efeito de auto-ação é responsável pelo dano óptico de materiais transparentes. Além da auto-focalização podemos citar, auto-aprisionamento, auto-modulação de fase espacial, propagação de sóliton espacial [7, 8] etc.

Para um material que tem $\Delta n < 0$ ou $n_2 < 0$, isto é o $\frac{dn}{dT}$ do material é negativo. O índice de refração diminui com a intensidade do feixe óptico, e a distorção da frente de onda do feixe é oposta aquela causada pela auto-focalização, e o feixe divergirá. O meio comporta como uma lente fina divergente, e este efeito é conhecido como auto-desfocalização.

Figura 2.2: Auto-desfocalização de um feixe gaussiano: c) Transmissão de um feixe gaussiano por um material no qual o índice de refração diminui com a intensidade. d) A redução do caminho óptico para o centro do feixe é semelhante à de uma lente divergente.



2.3 Descrição da parte experimental da varredura Z

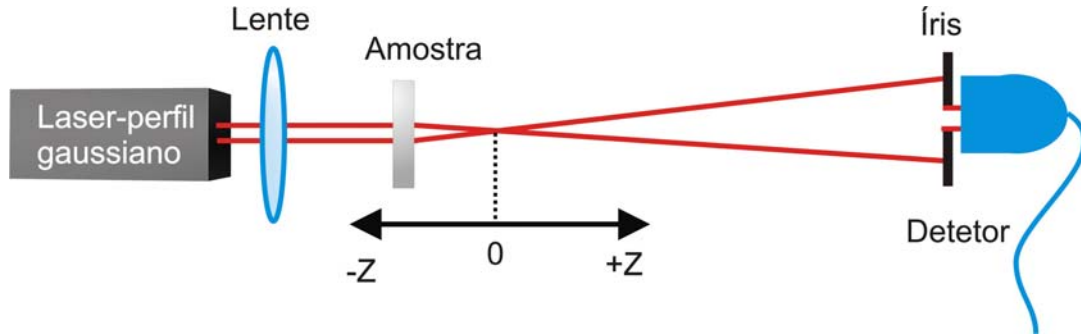
Iremos fazer uma descrição do experimento de varredura Z proposta por Sheik-Bahae [5,9]. A técnica de varredura Z consiste em propagar um feixe gaussiano TEM_{00} através de uma amostra que translada ao longo da direção de propagação da luz no eixo Z. Ao mesmo tempo que a amostra é transladada, a transmitância da luz, por uma íris situada na região do campo distante, é monitorada por um detector (Fotodetector). A íris possui um raio de abertura r_i e relaciona-se à transmitância, S , através da equação,

$$S = 1 - \exp(-2r_i^2/w_0^2), \quad (2.1)$$

onde w_0 é a cintura do feixe na posição da íris no regime de baixas potências. Devido a geometria desta técnica, transladar a amostra ao longo do eixo Z, efetivamente, significa fazer uma varredura na intensidade luminosa que irradia uma determinada região

da amostra. Assim, observar modificações na transmitância em função da posição da amostra. A figura (2.3) demonstra o experimento da varredura Z.

Figura 2.3: Arranjo experimental para varredura Z



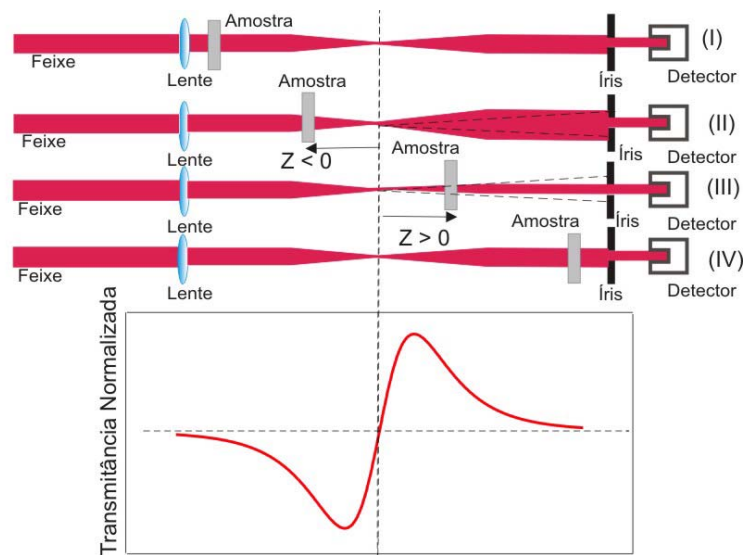
A transmitância normalizada pode ser facilmente obtida pelo equação,

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(\infty)} \quad (2.2)$$

Desta forma o resultado obtido em uma medida é o gráfico da transmitância normalizada em função da posição da amostra, conhecido como varredura Z. A íris é colocada no campo distante justamente para detectar qualquer mudança no perfil do feixe devido a refração não-linear da amostra, este mecanismo através do qual esta mudança é detectada pode ser entendida considerando um material com índice de refração não-linear $n_2 > 0$. O material que inicialmente está distante e a esquerda do plano focal em $z < 0$ onde não há refração não-linear e portanto $T(z) = 1$, (2.4 -I), a dependência do índice de refração não linear juntamente com a intensidade $n = n_0 + n_2 I$ faz com que o feixe gaussiano induza um índice de refração no material com perfil transversal o que funciona como uma lente que focaliza um feixe, uma lente convergente (2.1). Quando a amostra se aproxima pela esquerda para próximo do plano focal o aumento da intensidade do feixe acentua o efeito de autofocalização e o efeito de lente induzida se torna importante. A indução de uma lente positiva $n_2 > 0$ a medida que amostra se aproxima do plano focal faz com

que o feixe seja focalizado antes deste, fazendo que a transmitância na íris diminua como mostra a figura (2.4 -II). Quando amostra está sob o plano $z = 0$ a amostra age como uma lente fina não alterando a transmitância na íris. Agora quando a amostra passa pelo plano focal em $z > 0$ o efeito de auto-focalização tende a diminuir a divergência do feixe e com isso aumentar a transmitância (2.4 -III). E finalmente quando amostra se afasta mais do plano focal o efeito de auto-focalização diminui a intensidade do feixe e com isso a transmitância tende ao seu valor na ausência da refração não-linear $T(z) = 1$, veja figura (2.4 -IV).

Figura 2.4: Varredura Z em uma amostra



2.4 O Método da varredura Z

O desenvolvimento matemático da varredura Z será apresentado baseado no artigo de Sheik-Bahae [5]. Consideremos um feixe com perfil gaussiano que se propaga ao longo de z através de um meio não linear. O campo elétrico pode ser escrito como sendo:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\Phi(z,t)} \quad (2.3)$$

e a intensidade,

$$I(z, r, t) = \frac{I_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (2.4)$$

onde E_0 e I_0 representam a amplitude do campo e a intensidade incidente, ω_0 é a cintura mínima do feixe, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ é o comprimento de onda e ϕ contém as variações de fase. A geometria do feixe gaussiano é descrita por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right) \quad (2.5)$$

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right) \quad (2.6)$$

onde ω é a cintura do feixe, R é o raio de curvatura de onda e $z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ é o parâmetro de Rayleigh. Para calcular a fase não linear utilizamos a seguinte equação,

$$\Delta\phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff} \quad (2.7)$$

onde

$$L_{eff} = \frac{(1 - e^{-\alpha_0 L})}{\alpha_0} \quad (2.8)$$

e

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2} \quad (2.9)$$

onde α_0 é absorção linear do material, L o comprimento do material, P potência do feixe. Para o calculo do n_2 utilizamos a seguinte equação,

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{p-v}}{0,406(1-S)^{0,25}kL_{eff}I_0} \quad (2.10)$$

onde S , já mostramos anteriormente na secção anterior (2.1). O fator $\sqrt{2}$ é obtido da média temporal da variação do índice de refração não-linear, considerando um laser pulsado com pulso de perfil temporal Gaussiano. Utilizando a equação (2.10), podemos determinar a magnitude do índice de refração não-linear n_2 , sem a necessidade de um ajuste teórico.

2.5 Não Linearidades de Origem Térmica

O desenvolvimento matemático da varredura Z de origem térmica será apresentado baseado no artigo de Falconieri [10], et.al.,1999. Quando um feixe de laser com alta taxa de repetição incide sobre um material o índice de refração do material é afetado pela temperatura. A modelagem destes efeitos termo-ópticos será tratada nesta seção. A densidade de energia que nosso material absorve por segundo num processo de absorção de $q = 1$, onde (q é absorção não linear), pode ser escrita como:

$$U(z, r) = qh\nu N\sigma f \int I^q(z, r, t)dt \quad (2.11)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton dado em Joule, N é a densidade de centros absorvedores (cm^{-3}), σ é a seção transversal multifotonica ($cm^{2q} s^{q-1}$), $I(z,r,t)$ é distribuição do fluxo de fótons de um pulso, f é a taxa de repetição e a integral é sobre a duração do pulso. Para um laser de perfil gaussiano ou TEM_{00} a distribuição de fótons na amostra é:

$$I(z, r, i) = \left[\frac{2P(t)}{\pi\omega^2(z)} \right] e^{\left(\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}\right)} \quad (2.12)$$

$P(t)$ é proporcional à potência do pulso e $\omega(z)$ é a cintura do feixe na posição z . O calor gerado por unidade de comprimento entre r e $r+dr$ na unidade de tempo é:

$$Q(z, r)2\pi r dr = E(z, r)2\pi r dr = qh\nu N\sigma f \left(\frac{2}{\pi\omega^2(z)} \right)^q \exp \left[\frac{-2qr^2}{\omega^2(z)} \right] H(q)2\pi r dr \quad (2.13)$$

Define-se $H(q)$ como sendo

$$H(q) = \int P^q(t) dt \quad (2.14)$$

onde essa integral é sobre a duração do pulso. Agora calculamos então o perfil da temperatura usando a equação de condução de calor num meio semi-infinito. A equação de transferência de calor é:

$$\frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 \Delta T(r, t)}{\partial r^2} + \frac{Q(r)}{\rho C} \quad (2.15)$$

ρ é a densidade, C é a capacidade calorífica e k é a condutividade térmica. A solução deste problema é realizada usando funções de Green e pode ser expressa como:

$$\Delta T(z, r, t) = qh\nu N\sigma f \left[\frac{-2qr^2}{\omega^2(z)} \right]^{q-1} \frac{H(q)}{4\pi k q} \left\{ \text{Ei} \left[\frac{-2qr^2}{\omega^2(z)} \right] - \text{Ei} \left[\frac{-2qr^2}{\omega^2(z)} \frac{1}{1 + 2q \frac{t}{t_c}} \right] \right\} \quad (2.16)$$

onde $t_c = \frac{\omega^2}{4D}$ é o tempo característico, $D = \frac{\kappa}{\rho C}$ é o coeficiente de difusão e $\text{Ei}(x)$ é a função integral-exponencial. O perfil de temperatura dado pela equação (2.16) cria uma variação no índice de refração descrita por $\frac{dn}{dT}$ e o índice de refração:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T \quad (2.17)$$

para um campo gaussiano de amplitude G_i que passa por uma amostra sofre uma variação na fase, e o campo na saída é,

$$G_0(z, r, t) = G_i(z, r) \exp \left[-ik \frac{dn}{dT} \Delta T(z, r, t) L \right] \quad (2.18)$$

L é o comprimento da amostra. Este campo depois de propagar uma distância $z = d$ pode ser expresso analiticamente no eixo ($r = 0$) como:

$$E(0, r, t) = \frac{2\pi}{i\lambda(d-z)} J_0(0) \int_0^\infty r' G_0(z, r', t) \exp \left[\frac{i\pi r'^2}{\lambda(d-z)} \right] dr' \quad (2.19)$$

J_0 é função Bessel, λ comprimento de onda e G_0 é campo na saída da amostra dado pela equação (2.18). O cálculo da equação (2.19) pode ser feito numericamente ou analiticamente sob algumas aproximações. Considerando que d está na região de campo distante, e supondo que não linearidade térmica é pequena, a exponencial da equação (2.18) é aproximada pelos primeiros termos de uma série de potências. Essa solução pode ser escrita como,

$$E(0, \zeta, t) = c \left[1 - i \frac{\nu(q)}{2q(1+\zeta^2)^{q-1}} Lnd \frac{(1+i\zeta)(1+2q\frac{t}{t_c}) + 2q}{1+2q+i\zeta} \right] \quad (2.20)$$

onde temos que

$$\zeta = \frac{z}{z_0} \quad (2.21)$$

e

$$v(q) = kL \frac{\nu h q H(q) N \sigma f}{2\pi k} \frac{dn}{dT} \left(\frac{2}{\pi \omega_0^2} \right)^{q-1} \quad (2.22)$$

a intensidade do sinal normalizado calculado e omitindo os termos de ordem v^2 , é:

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \frac{v(q)}{q} \frac{1}{(1 + \zeta^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left(\frac{2q\zeta}{[(2q + 1)^2 + \zeta^2] \frac{t_c(\zeta)}{2qt} + 2q + 1 + \zeta^2} \right) \quad (2.23)$$

onde explicitamente observamos a dependência de t_c em relação à posição da amostra que se desloca na direção de propagação do feixe. A equação (2.23) é para curvas de Z-scan geradas por efeitos termo-ópticos. Sabendo os valores de ζ posições prefocais e posfocais onde a intensidade é máxima ou mínima, ou seja, nas posições onde é calculado o ΔT_{P-V} , a equação acima descreve como é a intensidade e função do tempo. A equação (2.23) está escrita na sua forma geral. Para um material que não tenha absorção não-linear. A equação se reduzirá a,

$$T(\zeta, t) = \frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left(\frac{2\zeta}{(9 + \zeta^2)(1 + \zeta^2) \frac{1}{2\tau} + (3 + \zeta^2)} \right) \quad (2.24)$$

$$\tau = \frac{t}{t_{c0}} \text{ e } t_{c0} = \frac{\omega_0^2}{4D}$$

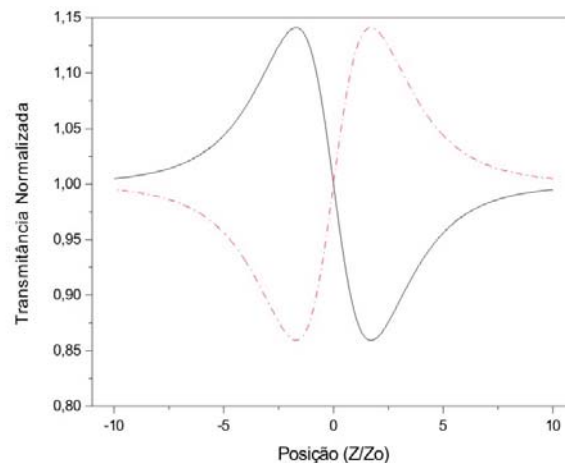
O parâmetro θ é definido como a intensidade da lente térmica e representa, a diferença de fase do feixe induzido pela lente térmica entre $r = 0$ centro do feixe e $r = \omega_0 \sqrt{2}$ periférica do feixe, e é dado por

$$\theta = -\frac{P \alpha_0 L_{eff}}{\lambda k} \frac{dn}{dT} \quad (2.25)$$

k é a condutividade térmica, que está relacionada com a difusividade térmica pela relação $k = \rho C D$, ρ sendo a densidade, C o calor específico da amostra, $\frac{dn}{dT}$ a taxa de variação

do índice de refração com a temperatura, α_0 absorção linear no comprimento de onda do laser de excitação, λ , respectivamente, P é potência média do laser de excitação e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra. Vale lembrar que a equação (2.24) é a mesma utilizada para laser operando em regime CW ou Pulsado, alta taxa de repetição. O método de varredura Z pode ser usado para medir com precisão a variação do índice de refração. A figura (2.5) mostra a curva teórica para a intensidade medida pelo detector D em função da posição da amostra utilizando a equação (2.24). A linha contínua representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 < 0$, e a linha tracejada representa a curva esperada para uma amostra com $n_2 > 0$.

Figura 2.5: Curva teórica para $n_2 < 0$ e $n_2 > 0$



2.6 Conclusão

Neste capítulo, apresentamos os efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização que a base para entendimento da técnica de Varredura Z (Z-scan). Apresentamos uma breve descrição da parte experimental para melhor entendimento do leitor juntamente com o estudo teórico da Varredura Z de origem Térmica.

Bibliografia

- [1] M.J. Weber, D. Milam and W. L. Shmith, *Opt. Eng.* 17, 463 (1978).
- [2] S. R. Friberg and P. W. Smith, *IEEE J. Quantum Electronics*. QE-23, 2098 (1978).
- [3] R. Aidar, L. L. Chase and S.A. Payne, *J. Optics. Soc. Am B4*, 875 (1978).
- [4] W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, *Opt. Commun*, 50, 256 (1984).
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. Hangan and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electronics* QE-26, 760 (1990).
- [6] Cleber Renato Mendonça, *Desenvolvimento e Aplicação da Técnica de Varredura - Z resolvida em Frequência*, Dissertação, Instituto de Física de São Carlos, IFUSPSC, São Carlos, São Paulo,(1996).
- [7] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2^a Ed. Academic Press, Nova York, (2003)
- [8] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*,
- [9] A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quant. Electron.* QE26,760(1990)
- [10] Falconieri Thermo-optical effects in z-scan measurements using high repetition-rate lasers.*J.Opt.A* 1,662-667 (1999)

-
- [11] A. Yariv, *Optical Electronics*, 4a Ed. Saunders HBJ, London,(1991).
- [12] P. N. Butcher e D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge, Nova York, (1993).
- [13] C. R. Rosberg, F. H. Bennet, D. N. Neshev, P. D. Rasmussen, O. Bang, W. Krolikowski, A. Bjarklev e Y. S. Kivshar, *Opt. Exp.* 15, 12145 (2007).
- [14] L.W. Tutt e T. F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* 17, 299 (1993).
- [15] M. Falconieri e G. Salvetti, *Appl. Phys. B: Lasers and Optics* 69, 133 (1999).
- [16] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez e P. Palffy-Muhoray, *J. Opt. Soc. Am. B* 19, 1342 (2002).
- [17] A. A. Said, M. Sheik-Bahae, D. J. Hagan, T. H. Wei, J. Wang, J. Young e E. W. Van Stryland, *J. Opt. Soc. Am. B* 9, 405 (1992).
- [18] J. J. Rodrigues Jr., C. H. T. P. Silva, S. C. Zílio, L. Misoguti e C. R. Mendonça, *Opt. Materials* 20, 153 (2002).
- [19] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3a Ed. Prentice Hall, Londres, (1999).
- [20] C. Conti, M. Peccianti e G. Assanto, *Phys. Rev. Lett.* 91, 073901 (2003).
- [21] N. Ghofraniha, C. Conti, G. Ruocco e S. Trillo, *Phys. Rev. Lett.* 99, 043903 (2007).

Capítulo 3

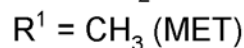
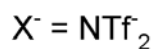
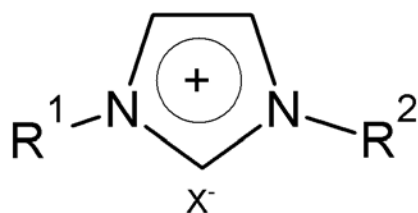
Medidas Ópticas Não Lineares de Líquidos Iônicos

3.1 Introdução

Diferentes tipos de novos materiais orgânicos como polímeros, líquidos iônicos, óleo de mamona e etc, vêm sendo sintetizados e caracterizados objetivando seu uso em dispositivos ópticos. Esses novos materiais apresentam propriedades ópticas não lineares de origem térmica e eletrônica. Geralmente no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, tais como chaveadores totalmente ópticos, materiais com resposta ópticas não lineares grandes e rápidas são desejáveis. Por outro lado, materiais com respostas não lineares grandes, porém lentas, podem ser úteis para outras aplicações. Exemplo, o efeito de auto-desfocalização, que muitos materiais apresentam, pode ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos limitadores ópticos baseados na refração não-linear de origem térmica [1]. Outra aplicação da não linearidade óptica de origem térmica está no campo da espectroscopia, onde as propriedades termo-ópticas de um material podem ser exploradas para medir coeficientes de absorção linear ou não lineares muito pequenos. Efeitos ópticos não lineares em meios não locais têm sido extensivamente estudados nos últimos anos. Em particular, materiais

orgânicos podem apresentar não linearidades ópticas grandes de origem térmicas. Neste Capítulo apresentaremos o estudo das propriedades ópticas não lineares de alguns dos líquidos iônicos: BMI.NTf_2^- , HMI.NTf_2^- , OMI.NTf_2^- , DMI.NTf_2^- , dodMI.NTf_2^- . Na figura (3.1) apresentamos estrutura desses Líquidos Iônicos para realização desse trabalho.

Figura 3.1: Estrutura dos Líquidos Iônicos estudados



3.2 Líquidos Iônicos (LIs)

Líquidos iônicos, também conhecidos como sais fundidos, podem ser definidos como espécies que apresentam uma estrutura iônico-covalente. Substâncias líquidas iônicas podem ser utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica [2]. O conhecimento dos Líquidos Iônicos (LIs) tem sido explorado por muito tempo, ganhou destaque no uso de solventes nos processos químicos para síntese e catálise bifásica. Os LIs não são novos, o primeiro líquido iônico descrito foi o $\text{EtNH}_3.\text{NO}_3$ em 1914 [3]. No final de 1940, foi descoberto que, quando misturado cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, forma-se um sistema iônico com baixa temperatura de transição de fase [4]. A partir de 1970 esses LIs passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas e como solventes para

diferentes reações. No início de 1980 foram introduzidos os sais obtidos pela reação de cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio. Estes compostos despertaram grandes interesses em domínios como a eletroquímica, baterias e solventes para análise espectroscópicas de compostos metálicos [5]. No início de 1990 misturas ternárias contendo cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio *BMI.Cl*, tricloreto de alumínio e um halogêneo de alquilalumínio AlR_xCl_{3-x} foram introduzidos como solventes para dimerização catalítica de olefinas em meios bifásico. Uma característica destes LIs é a grande variação de suas propriedades físico-químicas tanto em função da natureza do ânion presente como dos substituintes alquila do anel imidazólio. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes alquila sobre o cátion. [6].

3.2.1 Estrutura e propriedades físico-químicas dos Líquidos Iônicos (LIs)

A classe de solventes conhecidos como LIs tem recebido nos últimos tempos uma grande atenção de cientistas e engenheiros devido às suas propriedades, tais como pressão de vapor, capacidade de dissolver moléculas orgânicas, inorgânicas e materiais poliméricos e da possibilidade de atuarem como alternativas ‘verdes’, reduzindo o impacto ambiental dos processos químicos [7]. Ao contrário dos solventes “comuns”, são meios constituídos por íons, formados por carga positiva e carga negativa. A alta variedade de possíveis combinações entre cátions e ânions torna os LIs conhecidos como “solventes moldáveis”, possibilitando um estudo de suas propriedades físico-químicas [8]. Wilkes e Zaworotko relatam [9] a obtenção de vários sais estáveis ao ar e à água, tendo como cátion o EMI e como ânion os grupos NO_3^- , NO_2^- , BF_4^- , SO_4^{2-} , H_2O e $MeCO_2^-$. Também apresentou esta característica o sal que tem como ânion o PF_6^- , sintetizado por Fuller e colaboradores [11].

Tabela 3.1: Propriedades eletroquímicas e térmicas dos diferentes sais de BMI

Líquido Iônico	Tg(°C)	Pf(°C)	Td(°C)	Condutividade iônica $\sigma/S\text{cm}^{-1}$
BMI.(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N ⁻	-84	-	402	1.8 × 10 ⁻³ a 25 °C
BMI.NTf ₂ ⁻	-87	-3	423	9.9 × 10 ⁻³ a 25 °C
BMI.CF ₃ ⁻ SO ₃	-	17	409	3.7 × 10 ⁻³ a 22 °C
BMI.PF ₆ ⁻	-77	10	433	1.8 × 10 ⁻³ a 22 °C
BMI.CF ₃ CO ₂ ⁻	-78		176	3.2 × 10 ⁻³ a 20 °C
BMI.BF ₄ ⁻	-83		425	7 × 10 ⁻³ a 25 °C

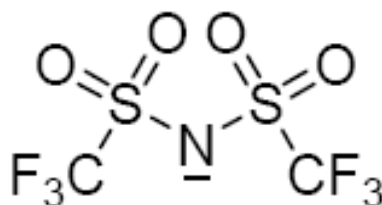
Com cátions derivados do 1-etil-3-alkil-imidazol e os ânions CH₃SO₃⁻, CF₃SO₃⁻, Cooper e O 'Sullivan [2] sintetizaram vários sais de baixo ponto de fusão e estáveis ao ar e à água. Os líquidos iônicos que compreendem um cátion de imidazólio e um ânion orgânico mostram uma boa força mecânica, estabilidade química e excelente condutividade iônica. Líquidos iônicos abrangendo o mesmo cátion e diferentes ânions foram comparados em termos de suas propriedades físicas.

A tabela (3.1) informa a estabilidade térmica de uma série de LIs formados pelo cátion 1-butil-3-metilimidazólio [BMI] com diferentes ânions como por exemplo ⁻BF₄ e ⁻PF₆ que foi estudo por Rogério na sua tese de doutorado neste grupo de pesquisa, o ânion bis[trifluorometanosulfonil]imidato [⁻NTf₂] que é o objetivo de estudo dessa dissertação e outros ânions que podem ser encontrados na literatura que são, [⁻SO₃CF₃] e [⁻CF₃CO₂]. A associação iônica em LIs segue a seguinte ordem: PF₆ > BF₄ > TFSI > CF₃SO₃ > CF₃CO₂.

Esta seqüência pode ser explicada pelo efeito da eletronegatividade do átomo de F e do grupo CF_3SO_3 que é um grupo retirador de elétrons, que favorece a deslocalização da carga e, portanto, faz uma interação mais fraca com o cátion.

O ânion bis[trifluorometanosulfonil]imidato $[\text{CF}_3\text{SO}_3]_2\text{N}$ ou NTf_2^- é o íon mais eficiente em produzir pontos de fusão baixos.

Figura 3.2: Estrutura do ânion NTf_2^-



Os líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio. Devido a grande complexidade destes compostos torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades.

Transição de fase

De um modo geral, os líquidos iônicos apresentam grande dificuldade em cristalizar, permanecendo sob forma de líquidos meta-estáveis, fato que pode inclusive induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão. Um exemplo típico é do sal brometo de 1-n-butil-3-metilimidazólio, qual é sólido cristalino que tem um ponto de fusão de 76°C , mas foi inicialmente descrito como sendo líquido viscoso [13]. Nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5. mostra as estruturas dos sais 1-dodecil-3-metilimidazólio.

Figura 3.3: Estrutura $[C_{12}mim][PF_6]$ [10]

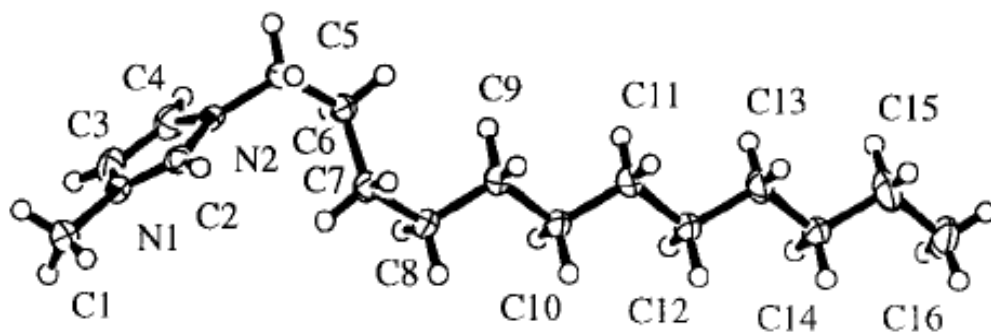


Figura 3.4: Célula unitária $[C_{12}mim][PF_6]$ [10]

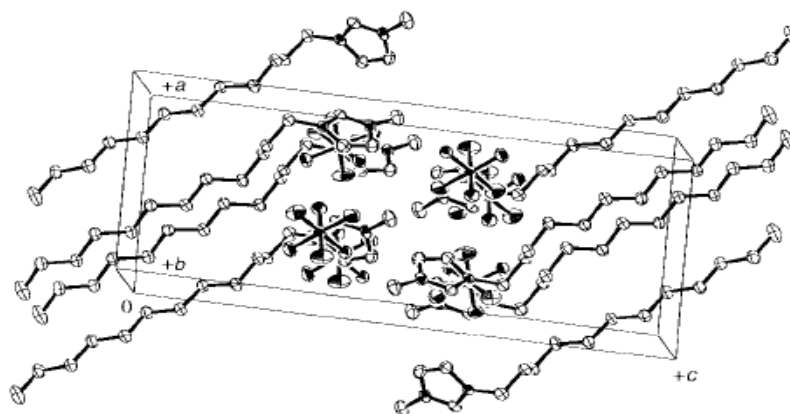
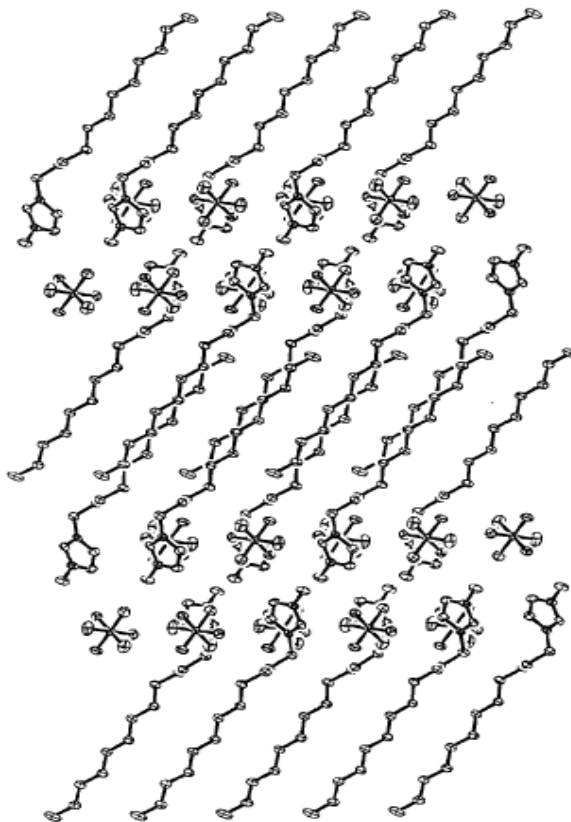


Figura 3.5: Estrutura do $[C_{12}mim][PF_6]$ demonstra a organização das cadeias [10]

A natureza das cadeias laterais presentes no anel imidazólio conduz a interações hidrofóbicas ou hidrofílicas que implicam na solubilidade do líquido iônico em solventes mais ou menos polares. O ânion também influencia no caráter de solubilidade do líquido iônico sendo os constituídos com PF_6^- e NTf_2^- menos solúveis em água. [14].

3.3 Arranjo experimental

Apresentamos nesta secção uma breve descrição dos equipamentos empregados nas medidas de não linearidades ópticas em líquidos iônicos.

Sistema de Detecção

Em nosso experimento foi empregado detector de Si/PIN da New Focus (modelo 2307). Tal detector opera com uma bateria de 9 V ou em uma tensão externa de ± 15 VDC. O detector modelo 2307 possui uma sensibilidade de detecção na faixa de 400-1070 nm. O tempo de resposta de subida (Rise Time) é de 500 ns e a máxima potência por Fotodiodo é de $10 \frac{mW}{mm^2}$. Mais informações podem ser encontrada no site da New Focus [15].

Sistema de Translado

O sistema empregado para deslocar a amostra ao longo do feixe consiste de um motor de passo com resolução 1.5° por passo. Deste modo temos uma precisão muito grande quanto ao posicionamento da amostra. O motor de passo apresenta um torque aliado a uma boa precisão de posicionamento, sendo acoplado à parte mecânica do translador por um sistema de correia dentada. Este sistema mecânico, acoplado ao motor, permite a cada 20 voltas transladar 2,54 cm.

Programas de Aquisição

Os programas foram desenvolvidos pelo Grupo de Optma e executa o translado da amostra a partir da posição inicial até o final. O deslocamento da amostra em intervalos regulares ajustados pelo usuário. O processo era repetido até completar o deslocamento total, cuja extensão é determinada pelo operador. O sinal era detectado por um Amplificador Lockin Model 7265 Dual Phase DSP onde tinha como sinal de referência um OPTICAL CHOPPER modelo SR540. O chopper opera em uma janela de frequência que vai 4 Hz até 400 Hz.

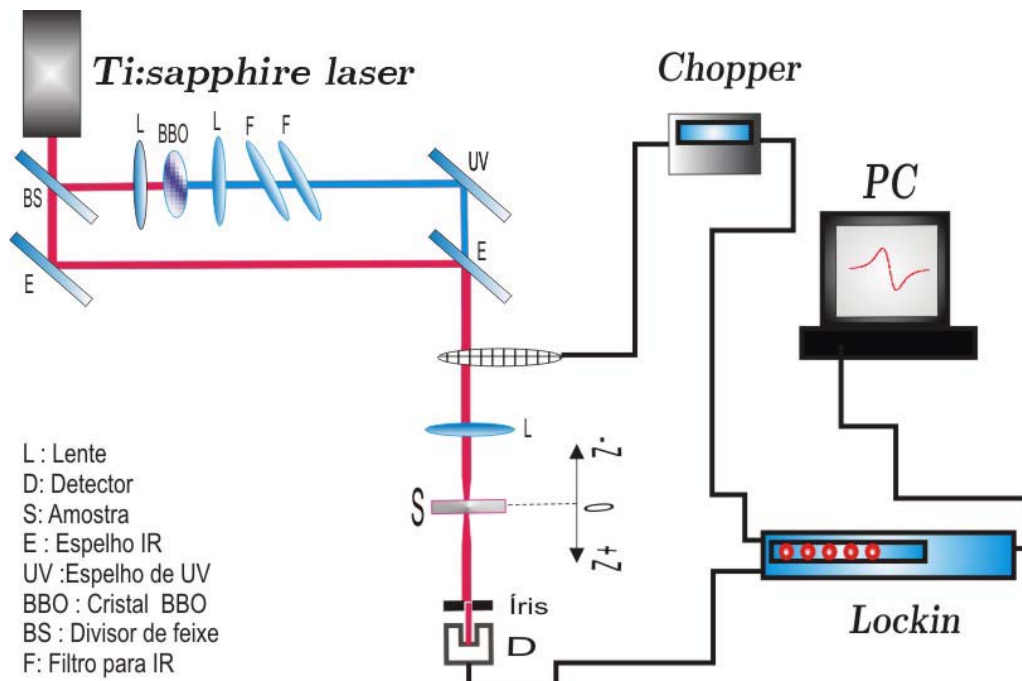
Laser

Empregamos nas medidas laser de Titânio de Safira operando no regime modelocked sintonizado em 810 nm e 410 nm (Geração do Segundo Harmônico), produzindo pulsos de 200fs, numa taxa de repetição de 76MHz. Em ambos os casos, o feixe do laser foi modulado por um chopper e focalizado na amostra por uma lente convergente de 7,5 cm de comprimento focal. Para verificar o perfil gaussiano do feixe, utilizamos uma câmera da PIXELINK [16] de alta performance, com resolução de 6.6 megapixel color-mono.

Montagem Experimental

Na figura 3.6 mostramos a montagem do experimento empregada para realizar a varredura Z.

Figura 3.6: Montagem Experimental empregada para realizar Z-Scan



3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Espectros de Transmissão dos Líquidos Iônicos

As propriedades ópticas, medidas de transmissão foram realizadas, e mostraram que os líquidos iônicos BMI.NTf₂⁻, HMI.NTf₂⁻, OMI.NTf₂⁻, DMI.NTf₂⁻ e dodMI.NTf₂⁻ são transparentes nas regiões do visível e infravermelho próximo, como podemos observar nos espectros das figuras.(3.7), (3.8), (3.9), (3.10) e (3.11). Nestas figuras estão indicados os comprimentos de onda do laser usado em nossos experimentos de investigação das propriedades ópticas não lineares destes Líquidos Iônicos.

Figura 3.7: Espectro de Transmissão BMI.NTf₂⁻

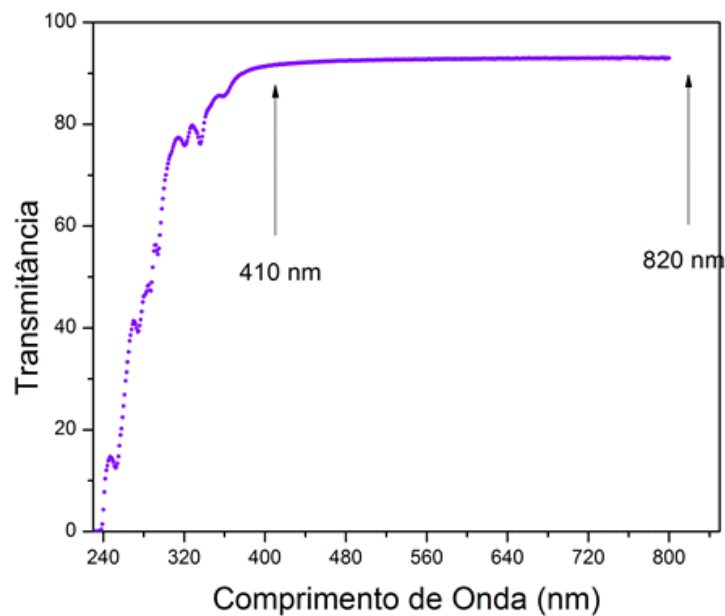


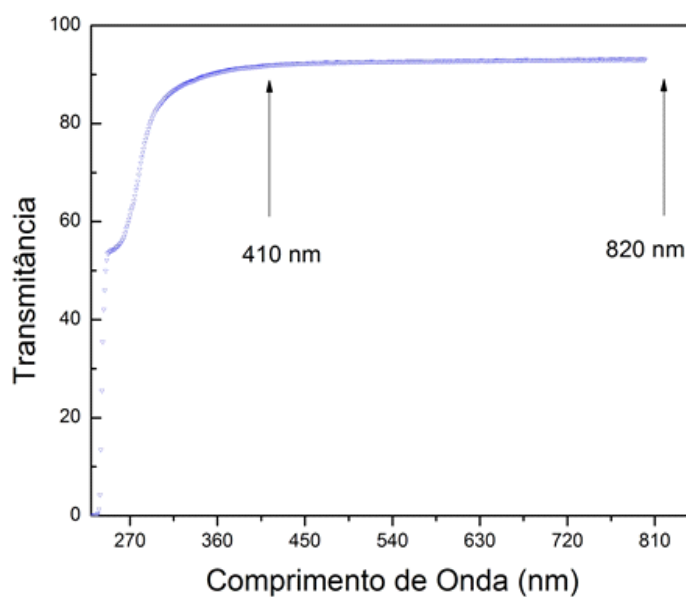
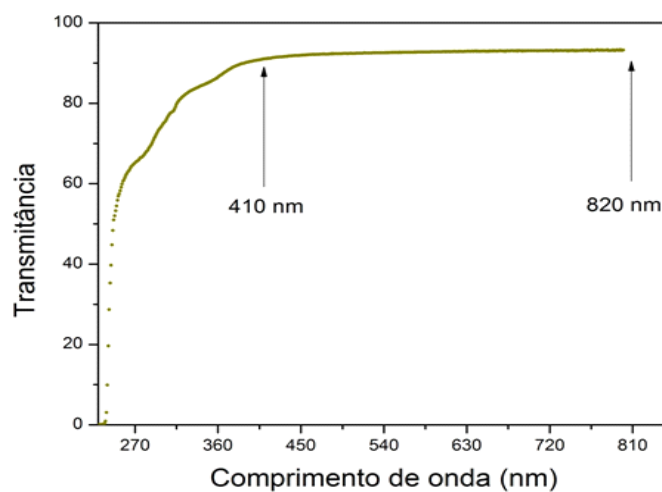
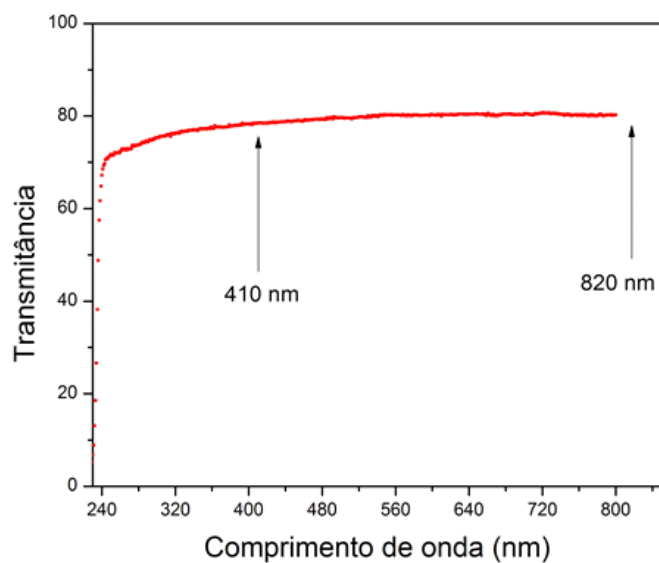
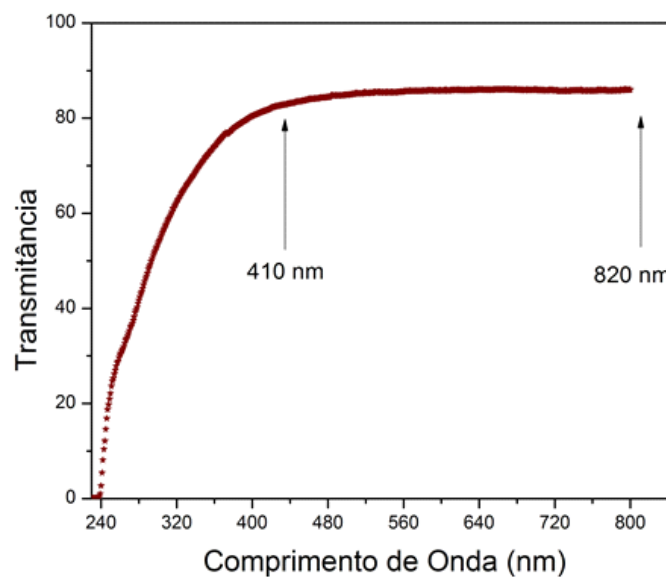
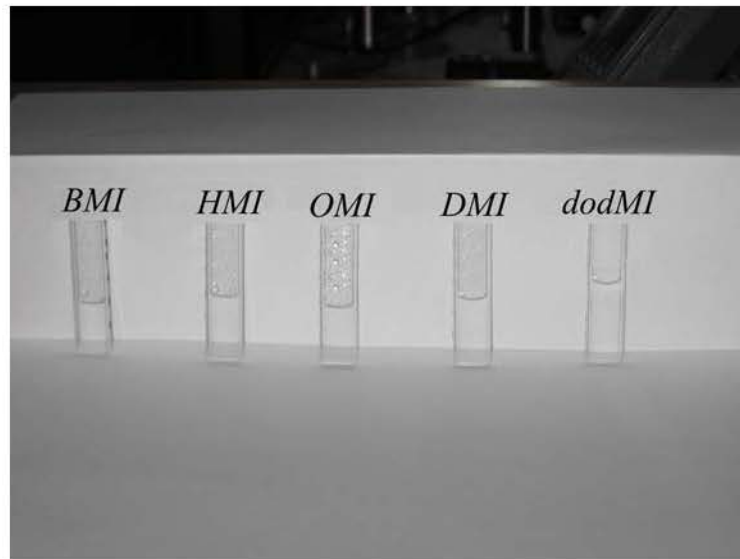
Figura 3.8: Espectro de Transmissão HMI.NTf₂⁻Figura 3.9: Espectro de Transmissão OMI.NTf₂⁻

Figura 3.10: Espectro de Transmissão DMI.NTf₂⁻Figura 3.11: Espectro de Transmissão dodMI.NTf₂⁻

Fotografia dos Líquidos Iônicos

A figura 3.12 mostra como são transparentes os líquidos iônicos.

Figura 3.12: Fotografia dos Líquidos Iônicos



As curvas de varredura Z refrativas obtidas, para ambos os Líquidos Iônicos, com excitação pulsada no comprimento de onda 820 nm e com taxa de repetição de 76 MHz estão apresentadas nas figuras (3.13 - 3.17).

Figura 3.13: Curva de varredura Z para BMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 1.07$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

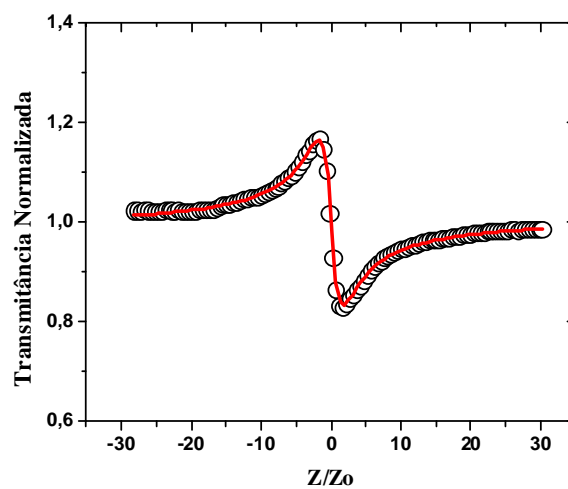


Figura 3.14: Curva de varredura Z para HMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 1.04$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24)

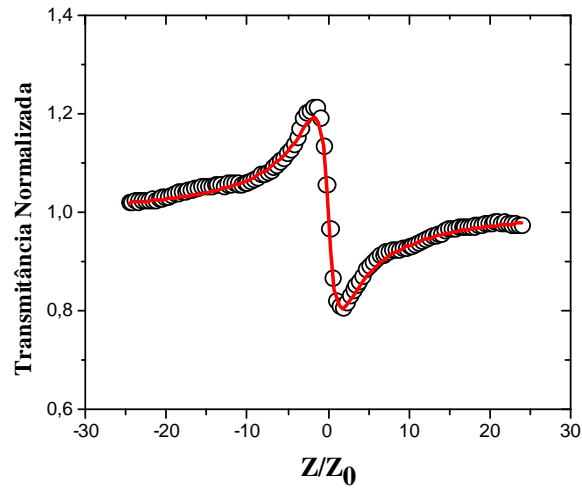


Figura 3.15: Curva de varredura Z para OMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 1.14$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

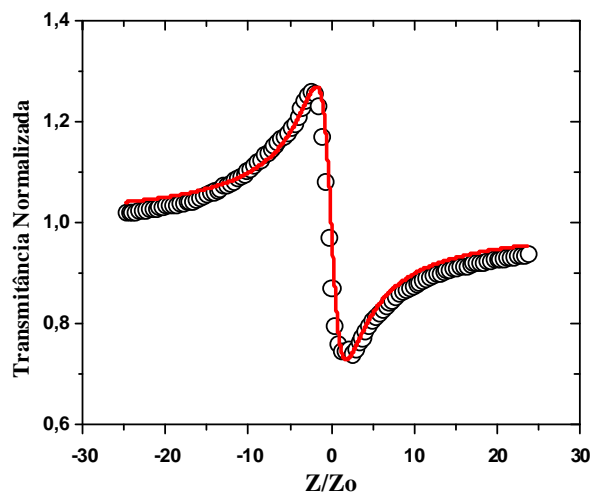


Figura 3.16: Curva de varredura Z para DMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 1.07$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

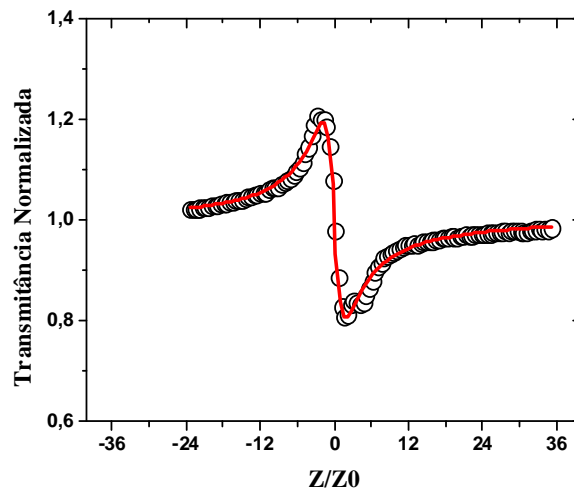


Figura 3.17: Curva de varredura Z para dodMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 820 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 1.11$ W, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

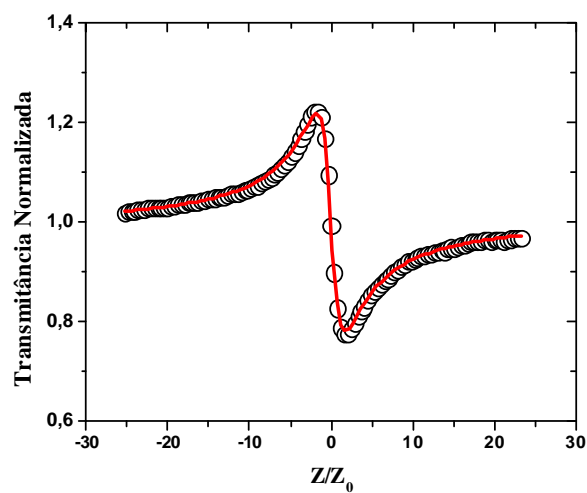


Tabela 3.2: Propriedades ópticas dos líquidos Iônicos para excitação em 820 nm

Material	$\alpha_0(cm^{-1})$	$n_2^t(cm^2/W)$	$\theta(rad)$
BMI.NTf ₂ ⁻	0.0919	- 3.97 x 10 ⁻¹⁰	-0.318
HMI.NTf ₂ ⁻	0.0807	- 5.11 x 10 ⁻¹⁰	-0.373
OMI.NTf ₂ ⁻	0.0805	- 5.77 x 10 ⁻¹⁰	-0.522
DMI.NTf ₂ ⁻	0.0803	- 4.70 x 10 ⁻¹⁰	-0.374
dodMI.NTf ₂ ⁻	0.0791	- 5.03 x 10 ⁻¹⁰	-0.417

Das variações nas transmitâncias (ΔT_{pv}) das curvas medidas das figuras (3.18 - 3.17), os valores do índice de refração não-linear n_2 para excitação sintonizada no comprimento de onda 820 nm, não foram tão expressivas. É importante observar que o aumento de carbonos na cadeia não acrescentou um aumento significativo no valor de n_2 . Os valores de n_2 estão listados na tabela (3.2).

As curvas de varredura Z refrativas obtidas, para ambos os Líquidos Iônicos, com excitação pulsada no comprimento de onda 410 nm e com taxa de repetição de 76 MHz estão apresentadas nas figuras (3.18 - 3.22).

Figura 3.18: Curva de varredura Z para BMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 9.73$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

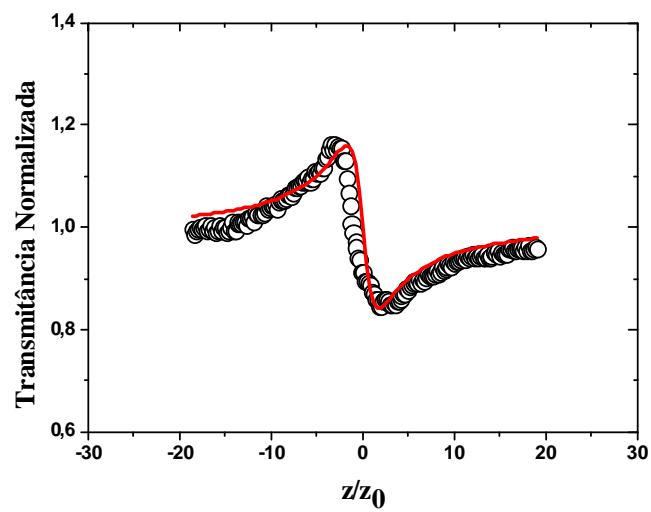


Figura 3.19: Curva de varredura Z para HMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 8.43$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

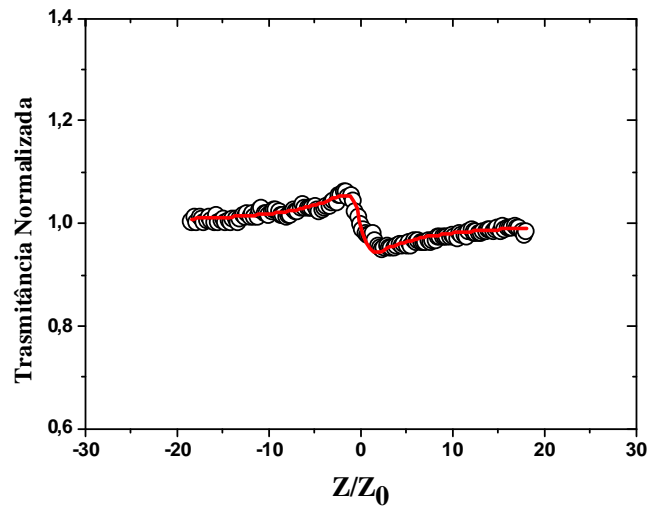


Figura 3.20: Curva de varredura Z para OMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 9.29$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

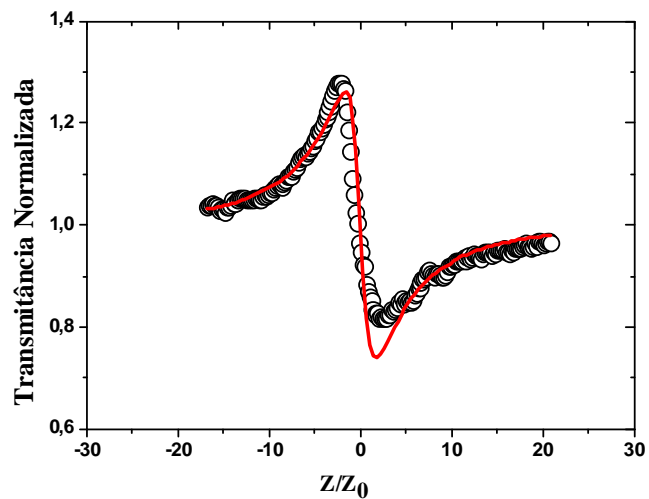


Figura 3.21: Curva de varredura Z para DMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 9.08$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24).

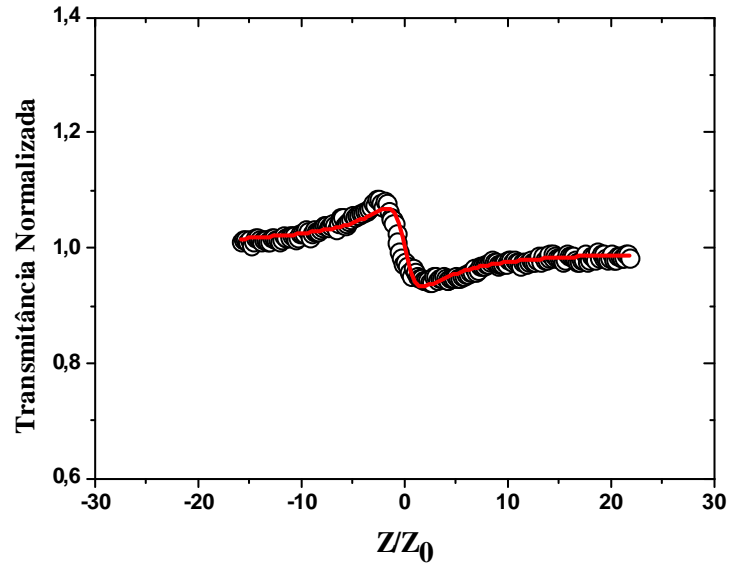


Figura 3.22: Curva de varredura Z para doDMI.NTf₂⁻ para excitação sintonizado em 410 nm, taxa de repetição de pulsos de 76 MHz e $P_{média} = 9.25$ mW, configuração fenda fechada. A curva sólida é o ajuste teórico obtido usando a equação (2.24)

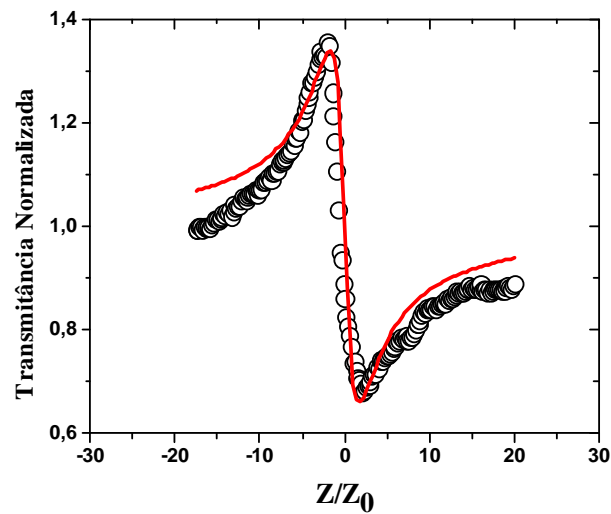
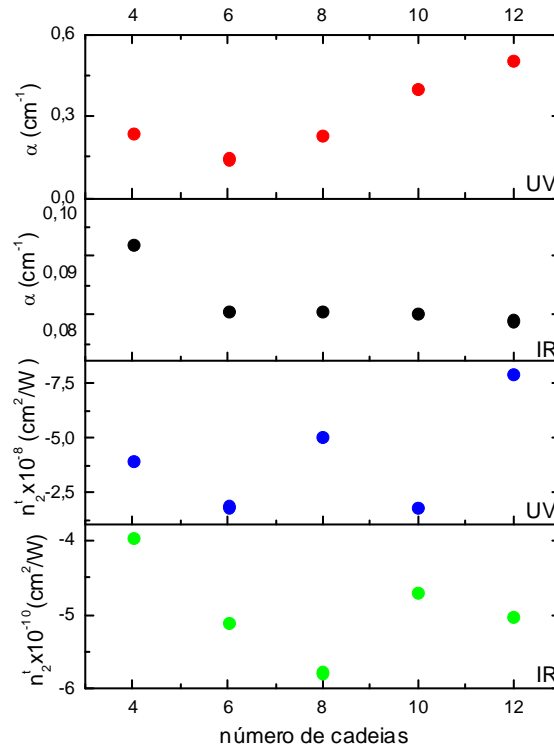


Tabela 3.3: Propriedades ópticas dos líquidos Iônicos para excitação em 410 nm

Material	$\alpha_0(cm^{-1})$	$n_2^t(cm^2/W)$	$\theta(rad)$
BMI.NTf ₂ ⁻	0.2380	-3.93 x 10 ⁻⁸	-0.306
HMI.NTf ₂ ⁻	0.1452	-1.87 x 10 ⁻⁸	-0.106
OMI.NTf ₂ ⁻	0.2316	-5.10 x 10 ⁻⁸	-0.511
DMI.NTf ₂ ⁻	0.4007	-1.79 x 10 ⁻⁸	-0.129
dodMI.NTf ₂ ⁻	0.5023	-7.95 x 10 ⁻⁸	-0.648

Das variações nas transmitâncias (ΔT_{pv}) das curvas medidas das figuras (3.18 - 3.22), os valores do índice de refração não-linear n_2 para excitação sintonizada no comprimento de onda 410 nm, foram ligeiramente diferentes. O Líquido Iônico dodMI.NTf₂⁻ apresentou um comportamento dispersivo mais acentuado para o índice de refração não-linear, tendo sido de $-7.95 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/W$. Os valores de n_2 estão listados na tabela (3.3)..

Na figura (3.23) mostramos os gráfico da correlação de α no UV, α no IR, n_2 no UV, n_2 IR em função do número de carbonos na cadeia. Este gráfico demonstra que não existe um aumento significativo nos valores de n_2 tanto para Infravermelho quanto para ultravioleta em relação o número de carbonos que vai aumentando de dois em dois carbonos na cadeia.

Figura 3.23: Gráfico da correlação de n_2 , α x número de cadeias de carbono.

3.5 Conclusão

Neste capítulo investigamos as propriedades ópticas não lineares dos líquidos iônicos BMI.NTf₂⁻, HMI.NTf₂⁻, OMI.NTf₂⁻, DMI.NTf₂⁻, dodMI.NTf₂⁻. A caracterização das propriedades não lineares deste materiais foi feita utilizando a técnica de varredura Z em dois comprimento de onda de excitação 820 nm e 410 nm no regime pulsado de femtosegundo. Na caracterização no regime pulsado de femtosegundos e em baixa taxa de repetição de pulsos, não foi possível observar curvas de varredura Z refrativas para estes meios, o que indica que estas não linearidades são principalmente devido a efeitos térmicos. Nenhuma absorção não-linear foi observada nas configurações experimentais estudadas. Nossos resultados sugerem que esses Líquidos Iônicos podem ser usados como meios não lineares

para várias aplicações ópticas nas quais respostas rápidas não são essenciais, como na propagação de sólitons espaciais em meios não locais e como solventes nas medidas de coeficientes de absorção de materiais que apresentam pequena absorção linear utilizando experimentos de lente térmica.

Bibliografia

- [1] L.W. Tutt e T.F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* 17, 299 (1993).
- [2] Blomgren, G. E; Jones, S. D, In *Proceedings of the 7th International Symposium on Molten Salts, Physical electrochemistry and high temperature materials division*; Hussey, C. L, Wilkes J. S., Flengas, S. N, Ito, Y Eds, 1990, v 90, p 379.
- [3] S. Sugdem, H. Wilkins, *The parachor and chemical constitution. Part Fused metals and salts*, *J. Chem. Soc.* (1929) 1291-1298.
- [4] Hurley, F. H. Wier, T. P., *J. Electrochem. Soc.* 1951, 98, 203.
- [5] Wilkes, J.S, Levisky, J. A, Wilson, R. A, Hussey, C. L, *Inorg. Chem.* 1982, 2245.
- [6] Crestina S. Consorti, Roberto F. de Souza, *Química Nova*, Vol 24, 6, 830-837 (2001)
- [7] *Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity*. *J. Phys. Org. Chem.* 2005; 18: 275–297
- [8] Freemantle M. *Chem. Eng. News* 1998; 76: 32–37.
- [9] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 965.
- [10] Gordon, G. M; Holbrey, J. D; Kennedy, A. R; Seddon K. R.; *J. Mater. Chem.* 1998, 8, 2627.

-
- [11] Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; J. Chem. Soc., Chem. Commun 1994, 299.
- [12] Jonh S. Wilkes, Green Chem., 2002, 4, 73.
- [13] Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; Inorg. Chem. 1983, 22, 3870
- [14] Mark J. Muldoon, Charles M. Gordon e Ian R. Dunkin, J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2001, 2, 433
- [15] www.newfocus.com
- [16] www.pixelink.com - modelo PL-B781F
- [17] R. F de Souza, Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro, Tese de doutorado, Instituto de Física, UFAL, Maceió, Alagoas, 2008.

Capítulo 4

Conclusões Gerais e Perspectivas de trabalhos

Nesta dissertação, investigamos as propriedades ópticas não lineares de líquidos iônicos listados na tabela (4.1).

- o Não foi observado efeito de refração não linear de terceira ordem de origem eletrônica nestes materiais para os comprimentos de onda de 410 nm e 820 nm.

- o Estes Líquidos Iônicos não apresentaram absorção não-linear nas configurações experimentais estudadas.

- o Os líquidos iônicos apresentaram uma não linearidade auto-desfocalizadora de origem térmica com valores de n_2 ordem de 10^{-10} cm^2/W para comprimento de onda de 820 nm e de 10^{-8} cm^2/W para comprimento de onda de 410 nm.

- o Observamos que a mudança do ânion BF_4^- e PF_6^- estudado por Rogério([17] em sua tese aqui no grupo da Optma) pelo ânion NTf_2^- não apresentou um aumento no valor de n_2 para comprimento de onda de 820 nm. O aumento nas cadeias de carbono não apresentaram um aumento significativo no valor de n_2 , para 820 nm a pequena mudança

Tabela 4.1: Líquidos Iônicos investigados

Material
bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.NTf_2^-)
bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-hexa-3-metilimidazólio (HMI.NTf_2^-)
bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-octo-3-metilimidazólio (OMI.NTf_2^-)
bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-decil-3-metilimidazólio (DMI.NTf_2^-)
bis(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-dodecil-3-metilimidazólio (dodMI.NTf_2^-)

nos valores de n_2 de um líquido para outro está dentro da margem de erro da Técnica de Z-Scan que é de 20%. Já para o comprimento de onda 410 nm houve uma diferença significativa com aumento das cadeias de carbono.

o Foi realizado a medida de absorção linear desses líquidos e observou que eles possuem uma absorção linear muito pequena, devido a eles serem transparentes.

o Estes resultados indicam que os líquidos iônicos podem ser usados como meios não locais para estudo de propagação não linear da luz. Outra possível aplicação para estes materiais consiste no seu uso como solventes ou dispersantes de materiais em medidas de absorção óptica utilizando a técnica de lente térmica.

Quanto às perspectivas de trabalhos Seguindo a mesma linha de pesquisa, podemos investigar as propriedades ópticas de novos materiais:

- (1) Colóides de nanopartículas metálicas de ouro ou prata tendo como meios hos-

pedeiros líquidos iônicos.

(2) Quantum Dots (QDs) de CdSe, CdS, CdTe dispersas em líquidos Iônicos.

(3) Estudar o comportamento óptico linear e não-linear dos líquidos Iônicos variando o cation formador e mudança do ânion visando com isto identificar possíveis candidatos para aplicações em ópticas não-linear, fotônica, nanofotônica e plasmônica.