UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo das propriedades ópticas não lineares
de ferrofluidos e filmes finos de magnetita na
escala de tempo de femtosegundos**

Daniel Humberto Garcia Espinosa

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Orientador), IFUSP
Prof. Dr. Marcelo Martinelli, IFUSP
Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo, IFUSP
Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira, UFAL
Prof. Dr. Lino Misoguti, IFSC - USP

São Paulo
2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Espinosa, Daniel Humberto Garcia

Estudo das propriedades ópticas não lineares de ferrofluidos e filmes finos de magnetita na escala de tempo de femtosegundos. São Paulo, 2017.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Depto. de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Filmes finos; 2. Nanopartículas de magnetita; 3. Varredura-Z; 4. Refração não linear; 5. Absorção de dois fótons.

USP/IF/SBI-021/2017

*Dedico este trabalho à minha querida
esposa Alessandra e ao meu amado
filho Gábor.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao professor Antônio M. Figueiredo Neto, por sua orientação, apoio e ensinamento em todas as fases do desenvolvimento deste trabalho. Seu otimismo e rigor se refletem em vários dos resultados obtidos. Também agradeço ao prof. Antônio e às agências de fomento FAPESP, CAPES, CNPq, INCT-FCx e NAP-FCx pelas instalações dos laboratórios do GFCx e pelo auxílio financeiro.

Agradeço ao professor Cristiano Oliveira e ao pesquisador Dennys Reis, pelo auxílio com a técnica de SAXS e por suas ponderadas sugestões. Agradeço também à pesquisadora Sylvia Carneiro por seu auxílio com a técnica de TEM.

Pelas contribuições nos trabalhos publicados, agradeço aos professores e pesquisadores Sérgio Zílio, Leonardo de Boni, Sarah Alves, Cristiano Oliveira, Diogo Soga, Marco Vivacqua, Louis Carlsson, André Sehnem e Eduardo Gonçalves.

Pelos auxílios, ensinamentos, discussões e sugestões, agradeço às professoras Elisabeth Andreoli e Suhaila Shibli, e aos amigos, colegas e pesquisadores do GFCx: Odair, Arnaldo, Fernando, Igino, Juliana, Ellen, Priscila, Celso, Pedro, Bárbara, Ghadeer, Luiz, e aos demais que porventura não citei. Também aos amigos Ricardo Junqueira, Otávio Oliveira e Christiam Alvarado.

Agradeço à minha mãe Sandra e aos meus pais-avós Anita e Gino, por proporcionarem toda minha educação de base. Também aos meus sogros Elza e Aliseu, pelos auxílios que têm fornecido a mim e a minha esposa.

Por fim, um agradecimento especial à minha esposa Alessandra, que sempre me incentivou, auxiliou, ouviu com paciência e aconselhou durante a realização deste trabalho. Seu carinho me serviu de apoio nos momentos difíceis. E ao meu filho Gábor, que proporcionou momentos divertidos nos intervalos da escrita.

Resumo

As propriedades ópticas não lineares refrativas e absorptivas de ferrofluidos, formados por nanopartículas de magnetita dispersas em óleo ou em água, e de filmes finos feitos a partir dos ferrofluidos são estudadas através da técnica experimental de varredura-z. Um feixe laser Gaussiano pulsado, com cerca de 200 femtosegundos de largura de pulsos e comprimento de onda de 800 nm, é utilizado para a medida do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção de dois fótons β . Apresentamos toda a caracterização do feixe necessária para tais medidas, assim como as caracterizações ópticas e estruturais das amostras. Em particular, os diâmetros das nanopartículas são obtidos pelas técnicas de difratometria de raios X, espalhamentos de raios X a baixos ângulos e microscopia eletrônica de transmissão. Os efeitos ópticos não lineares provenientes do aquecimento da amostra pelo laser são evitados com o emprego, em conjunto, de um obturador eletromecânico e de um modulador eletro-óptico. n_2 e β são medidos em função do diâmetro médio das nanopartículas, e como resultado β diminui com a diminuição do diâmetro médio das nanopartículas. Além disso, a comparação de β para amostras de diferentes concentrações permite a obtenção da seção de choque de absorção de dois fótons σ_{2PA} da magnetita. As absorções e refrações não lineares também são estudadas em função da aplicação de um campo magnético externo sobre os filmes finos e ferrofluidos. Para esses últimos, os valores de β aumentam com a aplicação de campo magnético na mesma direção da polarização da luz, e diminuem com a aplicação de campo perpendicular à polarização. Os possíveis motivos de tal comportamento são discutidos e a determinação de elementos do tensor susceptibilidade óptica de terceira ordem são obtidos a partir desses resultados.

palavras-chave: nanopartículas de magnetita, varredura-z, refração não linear, absorção de dois fótons.

Abstract

The refractive and absorptive nonlinear optical properties of ferrofluids, made with magnetite nanoparticles in water or oil, and of thin films made from the ferrofluids, are investigated by z-scan technique. A Gaussian pulsed laser beam, with pulse width of ~ 200 femtoseconds and wavelength of 800 nm is used in the nonlinear refractive index n_2 and two-photon absorption coefficient β measurements. The beam characterization is detailed, as well as the samples optical and structural characterization. The nanoparticles mean diameters, especially, are achieved by X-ray diffractometry, small angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. An electro-optical modulator and an electromechanical shutter are applied in the setup to avoid the thermal nonlinear optical effects, that could be present due to the sample heating by the beam. n_2 and β are measured as a function of the mean nanoparticles diameters, and as a result, β values decrease when the diameters decrease. Besides, the β values comparison for samples with different concentrations allows the determination of the magnetite two-photon absorption cross section σ_{2PA} . The nonlinear absorption and refraction are also studied as a function of an external magnetic field applied in the thin films and ferrofluids. For the last, β values increase with the field when its direction is parallel to the light polarization, and decrease with field when its direction is perpendicular to the polarization. The possible reasons are discussed, and some elements of the third-order optical susceptibility are obtained from these results.

keywords: magnetite nanoparticles, z-scan, nonlinear refraction, two-photon absorption.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Não linearidades ópticas	1
1.2	Ferrofluidos	3
1.3	Contextualização e motivações	4
1.4	Estrutura deste trabalho	7
2	Fundamentos Teóricos	8
2.1	Conceitos de Óptica Não Linear	8
2.1.1	Efeito Kerr óptico e absorção de dois fótons	10
2.1.2	Relação entre $\chi^{(3)}$, n_2 e β	14
2.2	Estrutura eletrônica da magnetita	16
3	Métodos Experimentais	19
3.1	Amostras	19
3.2	Caracterização estrutural dos materiais	23
3.2.1	Difratometria de raios X	23
3.2.2	Microscopia eletrônica de transmissão	25
3.2.3	Espalhamento de raios X a baixos ângulos	27
3.2.4	Microscopia óptica	28
3.3	Propriedades ópticas lineares	29
3.3.1	Refratometria	29
3.3.2	Espectrofotometria <i>UV-VIS-NIR</i>	30
	Coeficiente de extinção e absorção linear	32

	Determinação do número de unidades de Fe_3O_4 por cm^3	34
	Determinação do <i>gap</i> óptico	34
	Determinação da espessura dos filmes finos	36
3.4	Propriedades ópticas não lineares e varredura-z	38
3.4.1	Arranjo experimental da técnica de varredura-z	38
3.4.2	Caracterização do feixe	42
	Medida da energia do pulso	43
	Medida da largura do pulso	44
	Medida da cintura do feixe	45
	Medida da comprimento de onda	46
3.4.3	Testes de acurácia	47
4	Resultados e Discussões	49
4.1	Efeitos térmicos nos resultados de varredura-z	49
4.2	Influência do diâmetro das nanopartículas nas propriedades ópticas não lineares	55
4.3	Determinação da seção de choque de absorção de dois fótons	58
4.4	Influência da aplicação de campo magnético nas propriedades ópticas não lineares	60
4.4.1	Resultados de microscopia óptica	60
4.4.2	Resultados de <i>SAXS</i>	63
4.4.3	Resultados de <i>UV-VIS-NIR</i>	68
4.4.4	Resultados de varredura-z	70
4.4.5	Interpretação dos resultados	72
5	Conclusões	75
A	Dados experimentais adicionais de <i>UV-VIS-NIR</i>	87
B	Transmitância normalizada para um sistema com dois materiais distintos	89
C	Dados experimentais adicionais de varredura-z	92
D	Trabalhos publicados	95

Lista de Figuras

1.1	Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um ferrofluido. Algumas nanopartículas de magnetita podem ser observadas.	3
1.2	Nanopartículas magnéticas que compõem ferrofluidos surfactados. (a) Partícula revestida por uma camada de surfactante para líquidos portadores apolares. (b) Partículas revestidas com duas camadas de surfactante, para líquidos portadores polares.	4
2.1	Diagramas esquemáticos das transições envolvidas na absorção de dois fóton. (a) sistema de dois níveis, onde ocorre a transição do elétron do nível fundamental f para o nível excitado e . (b) transição entre a banda de valência BV e a banda de condução BC. A energia envolvida nas transições correspondem à energia de dois fóton $2h\nu$, e a reta tracejada corresponde à energia de um fóton $h\nu$	12
2.2	(a) Estrutura atômica da magnetita do tipo espinélio inverso. (b) Ampliação de um sítio tetraédrico e um octaédrico. Fe^{tet} e Fe^{oct} representam os íons de ferro dos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, e O representa os átomos de oxigênio.	16
2.3	Sub-bandas 3d dos íons de ferro da magnetita. As setas para cima e para baixo representam duas direções de polarização dos spins eletrônicos. E_f representa o nível de Fermi. As bandas em cinza representam os níveis ocupados. As duas principais transições referentes a este trabalho estão indicadas.	17

3.1	Células de vidro utilizadas na varredura-z. Amostra com espaçador de $L = 14\text{ }\mu\text{m}$ preenchida com ferrofluido e selada com araldite.	22
3.2	Amostra de filme fino preparada no GFCx, de código FF2.	23
3.3	Difratograma da amostra CA3. O pico 3 corresponde ao plano cristalográfico (311) da magnetita.	24
3.4	Intensidade integrada para o difratograma da amostra CA3, em função do ângulo de difração 2θ . A seta indica o pico correspondente ao padrão (3) da figura 3.3.	24
3.5	Imagem de <i>TEM</i> obtida para a amostra de código CA8.	25
3.6	Distribuição dos diâmetros das partículas das amostras CA1 (a) e CA8 (b). A curva sólida é o ajuste da distribuição log-normal dada pela equação 3.2. .	26
3.7	Diagrama esquemático do arranjo de espalhamento de raios X a baixos ângulos.	28
3.8	Índice de refração linear em função da fração volumétrica para o ferrofluido EMG911. A reta é o ajuste da equação $n_0(\varphi) = A + B\varphi$ aos dados experimentais. Valores para $\lambda = 800\text{ nm}$	30
3.9	Diagrama esquemático do arranjo utilizado para realização de experimentos com a aplicação de campo magnético sobre as amostras.	31
3.10	Imagem do arranjo experimental de espectrofotometria <i>UV-VIS-NIR</i> com a aplicação de um campo magnético sobre a amostra de ferrofluido. Escala: o diâmetro do magneto (a) é 12 cm.	32
3.11	Espectro de absorbância medido por <i>UV-VIS-NIR</i> (pontos) e estimativa do espalhamento Rayleigh (curva sólida), apresentados em escala logarítmica (a) e linear (b). Medidas da amostra CA3.	33
3.12	Gráficos de $(\alpha_0 h\nu)^2$ (a) e $(\alpha_0 h\nu)^{1/2}$ (b) em função da energia do fóton, para a determinação dos valores do <i>gap</i> óptico direto e indireto, respectivamente, para a amostra CA3. <i>Inset</i> em (a) apresenta a dependência de α_0 com o comprimento de onda obtido através da equação 3.5. Como as nanopartículas são altamente absorptivas, para a obtenção desses resultados a amostra CA3 foi diluída até a concentração $\varphi = 0,0005\%$ e disposta em cubeta de quartzo de 10 mm.	35

3.13	Gráfico do espectro de absorbância medido por <i>UV-VIS-NIR</i> para a amostra FF2, onde pode-se observar picos e vales de interferência de Fabry-Pérot. . .	37
3.14	Inverso do comprimento de onda onde ocorrem os máximos de absorbância em função do número do máximo m , contado a partir do máximo central ($\lambda_0 = 790 \text{ nm}$). Dados da amostra FF2.	38
3.15	Diagrama do arranjo de varredura- z utilizado neste trabalho.	39
3.16	Diagrama esquemático apresentando os trens de pulsos da saída do laser (a), do modulador eletro-óptico (b) e do obturador eletromecânico (c).	40
3.17	Relação entre a amplitude do sinal elétrico do detector (ΔV), medida pelo osciloscópio, e a energia do pulso (E_p), medida com o <i>power meter</i> . <i>Inset</i> : relação entre os valores normalizados de ΔV e E_p	44
3.18	Largura do pulso medida por autocorrelação óptica em função do comprimento de onda do laser Chameleon.	45
3.19	Medida da cintura do feixe pelo ajuste da equação 3.17 aos valores de $w^2(z^2)$ medidos com a câmera <i>CMOS</i>	46
3.20	Comprimentos de onda selecionados no controlador do laser Chameleon (λ_{NOMINAL}) versus comprimento de onda medido por espectrometria (λ_{MEDIDO}).	47
3.21	Resultados de varredura- z para verificação da acurácia do arranjo. (a) geometria CA e ajuste com a equação 3.10 nos dados experimentais para a amostra de CS_2 . (b) geometria OA e ajuste com a equação 3.11 para a amostra de ZnSe	48
4.1	Parâmetros n_2^* e β^* calculados pelos ajustes das equações 3.10 e 3.11 aos dados experimentais de varredura- z nas configurações CA (a) e OA (b), respectivamente, realizados com diferentes frequências de pulso. Experimentos realizados com a amostra CO3.	50
4.2	Evolução temporal da transmitância normalizada T_N . (a) com frequência de pulsos 10^6 Hz em posições z fixas: para geometria OA, $z = 0 \text{ mm}$; para geometria CA, $z = -7 \text{ mm}$ e $z = 5 \text{ mm}$. (b) Na posição $z = 0 \text{ mm}$ para geometria OA com frequência de pulsos de 10^6 Hz e 10^2 Hz	52

4.3	Transmitância normalizada em função da posição da amostra z com (○) e sem (■) a utilização do obturador eletromecânico. (a) e (b) apresentam os resultados da varredura- z CA e OA, respectivamente, para a amostra CO2. Os insets apresentam os dados (○) em outra escala. (c) e (d) apresentam os resultados da varredura- z CA e OA, respectivamente, para a amostra FF2. As curvas sólidas são os ajustes com a equação 3.10 para CA e com 3.11 para OA.	54
4.4	Medidas do índice de refração não linear n_2 (a) e do coeficiente de absorção não linear β (b) em função do diâmetro das partículas D_{XRD} . As amostras são: ● CA1, ■ CA2, ◇ CA3, △ CA4, ▲ CA5, ◆ CA6, □ CA7 e ○ CA8. . . .	56
4.5	Medidas da parte real (a) e da parte imaginária (b) de $\chi_{xxxx}^{(3)}$ em função do diâmetro das partículas D_{XRD} . As amostras são: ● CA1, ■ CA2, ◇ CA3, △ CA4, ▲ CA5, ◆ CA6, □ CA7 e ○ CA8.	57
4.6	Índice de refração não linear n_2 (a) e coeficiente de absorção de dois fótons β (b) em função do número de unidade de Fe_3O_4 por cm^3 , para as amostras: ● CO1, ○ CO2, ■ CO3, ▲ FF1, ▽ FF2, e para amostras de: ◇ óleo de éster sintético, ◆ óleo isoparafínico e ▷ água (ou o vidro da lâmina de microscópio). A linha sólida é o ajuste da equação 2.12 aos pontos.	59
4.7	Imagens de microscopia óptica para a amostra CA8 sob aplicação de um campo de $H = 300 \text{ Oe}$. (a) e (b) cerca de 1 s após a aplicação do campo. (c) e (d) cerca de 5 min após a aplicação do campo. As imagens (b) e (d) são resultantes da rotina de contagens de cadeias micrométricas executada com o programa ImageJ.	61
4.8	Comprimento médio dos aglomerados de nanopartículas em forma de cadeias empacotadas.	62
4.9	Imagens obtidas pelo detector Pilatus correspondentes às intensidades de espalhamento de raios X a baixos ângulos, para o ferrofluido APG512A na ausência de campo magnético (a) e sob o campo horizontal de $H = 1000 \text{ Oe}$ (b). A escala na lateral da figura corresponde à quantidade de fótons que atingem o detector durante o intervalo de tempo de medida.	63

4.10	Resultados de <i>SAXS</i> para o ferrofluido APG512A na ausência e sob aplicação de campo magnético. (a) e (b): padrões de intensidade de espalhamento em função de q para $H = 0$ e $H = 1000$ Oe, respectivamente. Em (b), os dados foram integrados em uma faixa de 20° em ϕ nas direções horizontal ($\circ$) e vertical ($\bullet$). As linhas sólidas em (a) e (b) são ajustes da equação 4.4 aos dados. (c) intensidade integrada ao longo de q para $H = 0$ ($\circ$) e $H = 1000$ Oe ($\bullet$), apresentada em função de ϕ	65
4.11	Modelo para os agregado das nanopartículas com raio R e raio de giro R_G . .	66
4.12	Distribuição $D(R)$ dos raios das nanopartículas R dada pela equação 4.5 com base nos resultados de <i>SAXS</i> para os ferrofluidos EMG911 e APG512A, na ausência de campo magnético.	68
4.13	Modelo de agregado de nanopartículas, a partir dos resultados de <i>SAXS</i> , para descrever as estruturas que se formam com aplicação do campo magnético $H = 1000$ Oe.	68
4.14	Espectro de absorbância para a amostra CO1. Curva superior (azul): amostra sob campo de $H = 2700$ Oe paralelo à polarização da luz. Curva inferior (vermelha): amostra sob campo de mesmo módulo, perpendicular à polarização da luz. Curva intermediária (preta): amostra na ausência de campo magnético.	69
4.15	Valores de n_2 (a) e β (b) em função do campo magnético aplicado na direção horizontal. Amostra CO1: ($\circ$) polarização horizontal; ($\blacksquare$) polarização vertical; ($\bullet$) polarização horizontal sem campo, após aplicação de 2700 Oe. ($\blacklozenge$) amostra FF2, polarização horizontal. Para a amostra FF2, os valores de n_2 e β foram normalizados pela concentração da amostra CO1.	71
4.16	Variações máximas da transmitância normalizada em função do campo aplicado, para as medidas de varredura-z CA (a) e OA (b), em função do campo magnético aplicado na direção horizontal. ($\circ$) polarização horizontal; ($\blacksquare$) polarização vertical; ($\bullet$) polarização horizontal sem campo, após aplicação de 2700 Oe. Amostra CO1.	72

A.1	Absorbância espectral medida por <i>UV-VIS-NIR</i> para as amostras CA1 a CA8. A contribuição do espalhamento Rayleigh foi removida segundo procedimento detalhado no capítulo 3.	87
A.2	Absorbância espectral medida por <i>UV-VIS-NIR</i> para as amostras CO1 a CO3, FF1 e FF2, sem remoção da contribuição do espalhamento Rayleigh.	88
B.1	(a) transmitância da energia de pulso através de um sistema composto por nanopartículas (em marrom) dispersas em óleo (em amarelo). (b) transmi- tância de energia para dois sistemas em série: óleo (amarelo) e nanopartículas (marrom). E_i , $E_c(z)$ e $E_o(z)$ é energia do pulso incidente sobre a amostra, transmitida através do colóide e transmitida através do óleo, respectivamente.	90
C.1	Medidas de varredura-z CA (a) e OA (b) para células de $L = 50 \mu\text{m}$ preen- chidas com óleo isoparafínico (■) e óleo sintético de éster (○).	93
C.2	Medidas de varredura-z CA (a) e OA (b) para lâmina de vidro com $L =$ 1 mm. As curvas são estimativa dos valores máximos de n_2 e β utilizando-se as equações 3.10 e 3.11, respectivamente.	94
C.3	Medidas de varredura-z para a amostra CS_2 , com (○) e sem (■) utilização do obturador eletromecânico.	94

Lista de Tabelas

2.1	Energias de transições eletrônicas na magnetita devidas à absorção óptica entre 0,5 e 5,0 eV*.	18
3.1	Características das amostras utilizadas neste trabalho: ferrofluidos de base aquosa “CA” e base oleosa “CO” e filmes finos “FF”.	21
3.2	Comparação entre os diâmetros medidos por <i>XRD</i> e <i>TEM</i>	27
3.3	Características do arranjo de varredura-z utilizado neste trabalho.	43
4.1	Resultados obtidos através do ajuste da equação 4.4 ao dados de <i>SAXS</i> para os casos com e sem a aplicação de campo magnético.	67

Introdução

Este trabalho visa o estudo experimental das propriedades ópticas não lineares de terceira ordem, refrativas e absorptivas, de ferrofluidos, colóides magnéticos feitos de nanopartículas de magnetita dispersas em meio aquoso ou oleoso, e de filmes finos feitos a partir dos ferrofluidos. Primeiramente, estudam-se as condições experimentais necessárias para se obter tais propriedades para os ferrofluidos. Nessa etapa, a comparação dos experimentos realizados em colóides com os realizados em filmes finos será importante para evidenciar efeitos provenientes da mobilidade maior das partículas nos colóides. Após isso, o efeito do tamanho das nanopartículas nas não linearidades ópticas dos colóides foi investigado utilizando-se amostras com diâmetros médios diferentes. Por fim, foi feito um estudo experimental sobre como a aplicação de campos magnéticos de diferentes magnitudes nas amostras modificam suas propriedades ópticas não lineares.

A seguir, com o intuito de melhor elucidar o tema deste trabalho, serão apresentadas uma breve introdução às propriedades ópticas não lineares e aos ferrofluidos, bem como a contextualização deste trabalho e suas motivações.

1.1 Não linearidades ópticas

As propriedades ópticas não lineares de materiais são mensuráveis e podem ser utilizadas em aplicações práticas quando a intensidade da luz incidente sobre o material é alta o suficiente para que suas propriedades ópticas passem a depender dessa intensidade. Isso ocorre tipicamente quando lasers são utilizados como fontes de luz [1, 2, 3].

Para materiais dielétricos isotrópicos e homogêneos, a magnitude da polarização elétrica P do material, causada pelo campo elétrico da luz incidente E , pode ser expressa através da equação 1.1 [1]:

$$P = \epsilon_0(\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots), \quad (1.1)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(m)}$ é a susceptibilidade óptica de m -ésima ordem. Essa equação é uma simplificação de uma relação mais geral entre P e E , que leva em consideração seus caracteres vetoriais e o caráter tensorial de $\chi^{(m)}$. A equação mais geral será mostrada no capítulo 2 deste trabalho.

Os termos dependentes de $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são os responsáveis pelas propriedades ópticas lineares, não lineares de segunda ordem e não lineares de terceira ordem, respectivamente. As não linearidades de terceira ordem estudadas neste trabalho são o índice de refração não linear (n_2) e o coeficiente de absorção não linear (β), relacionados ao índice de refração (n) e coeficiente de absorção (α) através das equações 1.2 e 1.3 [1, 4]:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.2)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (1.3)$$

onde n_0 e α_0 são o índice de refração e coeficiente de absorção lineares, respectivamente, e I é a intensidade da luz incidente. As relações entre n_2 e β e a susceptibilidade óptica de terceira ordem também serão detalhadas no capítulo 2 deste trabalho.

Dentre as técnicas experimentais disponíveis para o estudo de óptica não linear, a técnica de varredura- z , proposta por Mansoor Sheik-Bahae, Eric Van Stryland e colaboradores no período entre 1989 e 1990 [5, 6], é particularmente interessante, por sua simplicidade experimental e pela possibilidade de medida de propriedades não lineares absorptivas e refrativas simultaneamente. Nessa técnica, a amostra é deslocada ao longo do eixo de propagação (eixo z) de um feixe Gaussiano focalizado, enquanto a transmitância da luz é medida no campo distante. Nas regiões próximas ao ponto focal, a intensidade de luz é alta o suficiente para que o material deixe de se comportar opticamente de forma linear, e sua não linearidade óp-

tica passa a afetar a transmitância da luz de forma detectável. Neste trabalho, são realizados experimentos de varredura-z com um laser pulsado, cuja largura de pulsos é ~ 200 fs. O trabalho com pulsos ultrarrápidos como esses, possibilita a obtenção de picos de intensidades luminosas da ordem de dezenas de GW/cm^2 , na região focal. O capítulo 3 apresentará os detalhes desta técnica.

1.2 Ferrofluidos

Ferrofluidos são colóides magnéticos, compostos de nanopartículas magnéticas dispersas em um meio líquido, chamado de líquido portador (*carrier*). As nanopartículas possuem diâmetros médios típicos da ordem de 10 nm, conforme ilustra-se na imagem de microscopia eletrônica de transmissão da figura 1.1. Geralmente são feitas de monocristais de magnetita ou ferrites de cobalto, níquel ou zinco, podendo também apresentar uma camada superficial de maghemita [7, 8, 9, 10, 11].

Figura 1.1: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão para um ferrofluido. Algumas nanopartículas de magnetita podem ser observadas.

Como as nanopartículas são magnéticas, elas tendem a se aglomerar pela força atrativas magnética e de van der Waals e, em consequência disso, sedimentar. Para evitar a aglomeração, as mesmas devem possuir algum mecanismo de repulsão quando muito próximas. Geralmente são utilizados dois métodos para se criar essa repulsão: as superfícies das partículas são carregadas eletricamente (ferrofluidos iônicos) ou as partículas são revestidas com surfactantes (ferrofluidos surfactados) [7, 8]. O método para a obtenção da estabilidade co-

loidal depende do meio onde as partículas estão suspensas. Se o líquido portador for apolar, como óleos vegetais ou sintéticos, ou como o tolueno, por exemplo, a parte apolar da molécula surfactante fica exposta ao líquido, enquanto a parte polar fica presa à superfície da partículas, como é mostrado na figura 1.2(a). Se o líquido portador for polar, como a água, por exemplo, são necessárias duas camadas de moléculas do surfactante, de forma a expor sua parte polar (hidrofílica) ao líquido, conforme é mostrado na figura 1.2(b). Já para os ferrofluidos iônicos, as superfícies das nanopartículas podem ser carregadas positivamente (ferrofluido catiônico) ou negativamente (ferrofluido aniônico). Nesse caso, deve-se encontrar um pH adequado para o colóide, de forma que a distribuição de cargas nas superfícies mantenham o colóide estável [12].

Figura 1.2: Nanopartículas magnéticas que compõem ferrofluidos surfactados. (a) Partícula revestida por uma camada de surfactante para líquidos portadores apolares. (b) Partículas revestidas com duas camadas de surfactante, para líquidos portadores polares.

1.3 Contextualização e motivações

Desde sua invenção no ano de 1963, pela Agência Espacial Norte Americana (*NASA*) [13], os ferrofluidos têm sido aplicados em diversas áreas tecnológicas e científicas, desde dispositivos eletro-eletrônicos, por exemplo, para a selagem do disco mecânico existente nos discos rígidos dos computadores, para a dissipação de calor em alto-falantes e para o amortecimento de vibrações em motores de passo, até em aplicações na área da saúde, na técnica de tratamento do câncer por hipertermia, como contraste nas imagens de ressonância magnética, e na administração localizada de medicamentos, guiados magneticamente (*drug delivery*) [8].

Uma área tecnológica emergente que vem se beneficiando das propriedades dos ferrofluidos é a Optofluídica, junção da Fotônica com a Microfluídica, que combina propriedades ópticas de materiais com as propriedades de transporte de massa dos fluidos para a criação de dispositivos miniaturizados e integrados [14, 15, 16, 17]. Alguns exemplos de dispositivos optofluídicos com ferrofluidos já foram propostos e implementados. Por exemplo, fibras ópticas com núcleo preenchido com ferrofluido são empregadas na construção de moduladores magneto-ópticos, que controlam, com um campo magnético, a intensidade da luz transmitida [18, 19]. Também já foram reportados magnetômetros [20], uma chave óptica paralela, multimodal e reconfigurável [21] e um atenuador óptico variável [22]. Outros componentes ópticos já foram propostos e demonstrados experimentalmente [23], como um cristal fotônico controlado magneticamente [24] e uma microlente líquida adaptativa [25].

Nesse contexto, as medidas de n_2 e β dos ferrofluidos auxiliam no projeto e desenvolvimento de dispositivos fotônicos e optofluídicos ao fornecer aos pesquisadores e engenheiros destas áreas as características ópticas não lineares desses colóides. Por exemplo, o funcionamento de chaves totalmente ópticas (*all optical-switching*) é baseado no índice de refração não linear do material com o qual ela é construída [26, 27, 28], e limitadores ópticos utilizam as características do coeficiente de absorção não linear de um material para seu princípio de funcionamento [29]. Outros dispositivos optofluídicos, mais sofisticados, poderão ser construídos no futuro ao se conhecer adequadamente as propriedades ópticas não lineares dos fluidos magnéticos.

Além da motivação tecnológica, a absorção linear e não linear da luz por um material estão relacionadas com sua estrutura eletrônica. Por isso, estudar a óptica de colóides é interessante também do ponto de vista fundamental. Neles, o material está confinado em forma de nanopartículas, e portanto, possui dimensões da ordem de dezenas de nanômetros. Por isso, suas propriedades podem ser muito diferentes das propriedades do mesmo material em volume (*bulk*). Esses efeitos causados pelo confinamento de dimensões nanométricas, chamados de efeitos nanométricos (*nanosize effects*), dependem do tipo de material do qual as nanopartículas são feitas, e também do diâmetro médio das mesmas. Por exemplo, pontos quânticos (*QD* - *quantum dots*) coloidais de seleneto de cádmio (CdSe) e telureto de cádmio (CdTe) apresentam valores de β que diminuem quando o tamanho dos *QDs* diminui [30, 31,

32], e o mesmo ocorre com os valores de n_2 e β dos nanocristais de seleneto de zinco (ZnSe) dopados com manganês e dos QDs de silício [33, 34]. Porém, os valores de β dos QDs de sulfeto de chumbo (PbS) aumentam com a diminuição no tamanho das nanopartículas [35].

Existem poucos trabalhos até o momento sobre não linearidades ópticas de terceira-ordem em ferrofluidos ou filmes finos de magnetita. Tadanori Hashimoto e colaboradores, no ano de 1996, utilizaram técnica de geração de terceiro harmônico para medir $\chi^{(3)}$ de filmes finos de magnetita e maghemita no comprimento de onda de 1900 nm [36]. Baolong Yu e colaboradores, no ano de 1997, utilizaram a varredura-z para medir n_2 e β de nanopartículas de Fe_2O_3 em 1600 nm com pulsos de nanosegundos [37]. Nair Swapna e colaboradores utilizaram varredura-z em ferrofluidos de magnetita no ano de 2008, com pulsos de femtosegundos em 800 nm, mas não informaram como lidaram com os efeitos térmicos das medidas [38]. No Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da USP, onde este trabalho foi desenvolvido, houve alguns trabalhos anteriores de varredura-z em ferrofluidos iônicos de $CoFe_2O_4$, mas ainda não estavam claras as influências térmicas nas medidas feitas com pulsos de femtosegundos [39, 40]. Há de se observar que não foram encontrados trabalhos na literatura científica, até o momento, sobre a utilização da técnica de varredura-z na escala de tempo de femtosegundos para o estudo de n_2 e β de ferrofluidos feitos com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) de diferentes diâmetros e revestimentos, como é feito neste trabalho. Portanto, este trabalho contribui para a geração de conhecimento sobre efeitos nanométricos em óptica não linear de ferrofluidos de magnetita.

É também importante citar um fenômeno típico que ocorre em ferrofluidos sob ação de um campo magnético externo: a formação de aglomerados de nanopartículas em forma de cadeias, devidos ao alinhamento dos seus momentos magnéticos [41]. Esses aglomerados podem possuir tamanhos nanométricos e ser formados por fileiras de comprimento nanométrico e com a espessura da ordem de uma única nanopartícula (cadeias de nanopartículas), ou várias cadeias podem se aglomerar até atingirem dimensões (espessura e comprimento) micrométricas. O tipo de aglomerado que se formará depende de fatores como a magnitude do campo magnético aplicado, a fração volumétrica de nanopartículas, o tamanho das nanopartículas e/ou a viscosidade do líquido portador [41, 42, 43, 44, 45]. Alguns estudos sobre o efeito desses aglomerados nas propriedades ópticas lineares e nas propriedades magneto-ópticas dos

colóides magnéticos já foram feitos [42, 43, 45, 46, 47, 48], mas não foram encontrados na literatura estudos sobre o efeito da aplicação de campo magnético no índice de refração e coeficiente de absorção não lineares, apesar de seu apelo tecnológico.

1.4 Estrutura deste trabalho

O capítulo 2 apresenta alguns conceitos teóricos de Óptica Não Linear, principalmente aqueles relacionados com a técnica experimental de varredura-z: refração não linear, absorção de dois fótons e susceptibilidade óptica de terceira ordem. Apresenta-se também o modelo de estrutura de bandas da magnetita, utilizado neste trabalho para explicar sua absorção óptica no espectro de radiação eletromagnética visível. No capítulo 3, primeiramente, as amostras utilizadas neste trabalho são descritas e sua caracterização fornecida. A seguir, as técnicas e métodos experimentais utilizados para a caracterização das amostras serão detalhados. A técnica de varredura-z, por ser a parte experimental central deste trabalho, será descrita com mais detalhes, e toda a caracterização do arranjo experimental será apresentada, assim como os testes que validam sua acurácia. Por fim, os resultados experimentais mais importantes deste trabalho, suas interpretações e modelos gerados a partir deles são descritos no capítulo 4. Nesse capítulo serão discutidos os efeitos térmicos e a possibilidade de sua eliminação das medidas, a influência do tamanho das nanopartículas nas propriedades ópticas não lineares e o efeito da aplicação de campo magnéticos na amostra em tais propriedades.

Fundamentos Teóricos

2.1 Conceitos de Óptica Não Linear

O estudo teórico das propriedades ópticas não lineares em materiais geralmente é realizado considerando-se a polarização elétrica no material $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ devida ao campo elétrico da luz que o iluminou, também chamado de campo óptico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Como o laser é altamente direcional, seu campo óptico possui uma direção preferencial de propagação, que convencionou-se chamar de direção z . O mesmo pode ser descrito pela equação 2.1 [2]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{e}A(\mathbf{r}, t) \exp[i(kz - \omega t)] + \text{c.c.}, \quad (2.1)$$

onde c.c. representa o complexo conjugado, de tal forma que $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ seja uma grandeza real, k é módulo do vetor de onda e ω é a frequência angular da luz. A amplitude $A(\mathbf{r}, t)$ varia no tempo e espaço de forma muito mais lenta do que as rápidas oscilações de período $2\pi/\omega$, e o vetor unitário $\hat{e}$ indica a direção da polarização da luz.

A polarização elétrica $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ do material, cuja simplificação para materiais homogêneos e isotrópicos foi dada pela equação 1.1, é descrita, de forma mais geral, através da equação 2.2:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}^{(3)}(\mathbf{r}, t) + \dots, \quad (2.2)$$

onde $\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{r}, t)$ é a polarização relacionada aos fenômenos ópticos lineares, e $\mathbf{P}^{(m)}(\mathbf{r}, t)$ são as polarizações relacionadas aos fenômenos ópticos não lineares de ordem m , com $m > 1$. Quando fenômenos não-locais são estudados, para simplificar as análises, as transformadas de Fourier do campo e da polarização são tomadas e essas grandezas são representadas no domínio da frequência angular [2]. Nesse caso, a equação 2.2 é re-escrita como:

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \dots, \quad (2.3)$$

A polarização linear é relacionada ao campo óptico de acordo com a equação 2.4 [2]:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega), \quad (2.4)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\boldsymbol{\chi}^{(1)}(\omega)$ é a susceptibilidade óptica de primeira-ordem, um tensor de ordem 2, com 9 componentes. Observa-se que cada componente i da polarização na equação 2.4 pode ser escrita como: $P_i^{(1)}(\omega) = \epsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega)$.

As componentes i do termo $\mathbf{P}^{(2)}$ da equação 2.3 são escritas, em sua forma mais geral, através da equação 2.5 [2]:

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \epsilon_0 D^{(2)} \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2), \quad (2.5)$$

onde $\chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_1, \omega_2)$ é a susceptibilidade óptica de segunda-ordem, um tensor complexo de ordem 3, com 27 componentes, e $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, ou seja, os campos ópticos envolvidos podem ter mais de uma frequência (ω_1 , ω_2 e suas combinações ω_3). O termo de degenerescência tem os valores $D^{(2)} = 1$ para $\omega_1 = \omega_2$ e $D^{(2)} = 2$ para $\omega_1 \neq \omega_2$. Alguns fenômenos ópticos não lineares de segunda-ordem descritos pela equação 2.5 são: geração de segundo harmônico (*second harmonic generation* - *SHG*), geração de soma de frequências (*sum-frequency generation* - *SFG*), geração de diferença de frequências (*difference-frequency generation* - *DFG*), oscilação paramétrica óptica (*optical parametric oscillation* - *OPO*) e amplificação paramétrica óptica (*optical parametric amplification* - *OPA*).

As componentes i do termo $\mathbf{P}^{(3)}$ da equação 2.3, são expressas, em sua forma mais geral, através da equação 2.6 [2]:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \epsilon_0 D^{(3)} \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3). \quad (2.6)$$

Nesse caso, $\chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ é a susceptibilidade óptica de terceira-ordem, um tensor complexo de ordem 4, com 81 componentes, e $\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$. O termo de degenerescência tem os valores $D^{(3)} = 1$ para $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, $D^{(3)} = 3$ para duas frequências iguais e $D^{(3)} = 6$ para $\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$. Os fenômenos de ópticos não lineares de terceira-ordem que podem ser descritos pelo formalismo da equação 2.6 são: efeito Kerr óptico (*optical Kerr effect* - *OKE*), absorção de dois fótons (*two-photon absorption* - *TPA*), geração de terceiro harmônico (*third harmonic generation* - *THG*), mistura de quatro ondas (*four-wave mixing* - *FWM*), espalhamento Raman estimulado (*stimulated Raman scattering* - *SRS*) e espalhamento Brillouin estimulado (*stimulated Brillouin scattering* - *SBS*) [1, 2].

Alguns fenômenos estudados quando se trabalha em Óptica Não Linear, como absorção saturada, absorção saturada reversa, lente térmica e efeitos de termodifusão de partículas, embora possam ser descritos em termos de uma susceptibilidade de terceira-ordem efetiva, estão relacionados a processos em cascata envolvendo a susceptibilidade de primeira-ordem, ou seja, $\chi^{(1)} : \chi^{(1)}$. Por exemplo, na lente térmica, a absorção linear da luz (processo envolvendo $\chi^{(1)}$) altera o perfil de temperatura local, mudando, localmente, os valores de $\chi^{(1)}$ relacionados à refração linear [49].

Os fenômenos ópticos não lineares estudados neste trabalho são o efeito Kerr óptico e a absorção de dois fótons, e portanto estão relacionados ao termo $\mathbf{P}^{(3)}$ da equação 2.3. Eles dependem, respectivamente, dos valores de n_2 e β dos materiais estudados.

2.1.1 Efeito Kerr óptico e absorção de dois fótons

Considerando-se o campo elétrico da onda de um único feixe laser monocromático, de frequência angular ω , a intensidade do mesmo é calculada por: $I = \frac{1}{2} \epsilon_0 n_0 c \langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) \rangle = \epsilon_0 n_0 c |E(\omega)|^2$, onde $\langle \rangle$ denota média temporal, o campo elétrico e a intensidade são dados em unidades do sistema internacional (SI), c é a velocidade da luz no vácuo e n_0 é o índice

de refração linear. Alguns autores definem $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ de tal forma que $\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) \rangle = \frac{1}{4}|E(\omega)|^2$. Outros utilizam $\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) \rangle = |E(\omega)|^2$, e ainda outros, utilizam $\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) \rangle = 2|E(\omega)|^2$. Essas definições dependem de como a amplitude do campo é descrita em números complexos [1, 2]. Neste trabalho, utilizou-se a mesma definição para $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ de Mansoor Sheik-Bahae nas referências [5, 6], de tal forma que $\langle \mathbf{E}^2(\mathbf{r}, t) \rangle = 2|E(\omega)|^2$. As demais equações deste trabalho, em especial as equações 2.21, 2.24 e 2.25, também adotam essa definição.

O efeito Kerr óptico é definido como a mudança no índice de refração do material proporcional ao quadrado do campo óptico, um caso particular do efeito Kerr eletro-óptico. Este último envolve mudança no índice de refração de um material de forma proporcional ao quadrado do campo elétrico externo aplicado ao mesmo. Enquanto o índice de refração linear é relacionado às oscilações da polarização elétrica dos átomos do material $P^{(1)}$, que não variam com a intensidade da luz incidente no mesmo, no caso do efeito Kerr óptico, as oscilações da polarização elétrica dependem da intensidade luminosa, e envolvem o termo $P^{(3)}$ da equação 2.3. Neste caso, a mudança no índice de refração é descrita pela equação 2.7:

$$\Delta n(I) = n(I) - n_0 = n_2 \epsilon_0 n_0 c |E(\omega)|^2 = n_2 I. \quad (2.7)$$

Utilizando tanto n_2 quanto I em unidades do SI, Δn é uma grandeza adimensional. Quando o fenômeno descrito pela equação 2.7 é o efeito Kerr óptico, o índice de refração não linear n_2 também é chamado de coeficiente Kerr óptico.

A absorção de dois fótons ocorre quando o material é iluminado por um feixe intenso, cuja energia dos fótons não seja suficiente para promover uma transição eletrônica (ou seja, não há absorção linear), mas a energia somada de dois fótons promove a transição eletrônica. Ocorre, portanto, a absorção simultânea de dois fótons durante tal transição. As figuras 2.1(a) e (b) representam esquematicamente os diagramas de energia para um sistema de dois níveis eletrônicos e para um sistema de duas bandas de energia, respectivamente. A energia de um fóton é dada por $E_f = h\nu = \hbar\omega$, onde h é a constante de Planck, $\hbar = h/(2\pi)$ e ν é a frequência da radiação eletromagnética incidente, relacionada ao seu comprimento de onda λ por $\nu = c/\lambda$.

Figura 2.1: Diagramas esquemáticos das transições envolvidas na absorção de dois fóton. (a) sistema de dois níveis, onde ocorre a transição do elétron do nível fundamental f para o nível excitado e . (b) transição entre a banda de valência BV e a banda de condução BC. A energia envolvida nas transições correspondem à energia de dois fóton $2h\nu$, e a reta tracejada corresponde à energia de um fóton $h\nu$.

A absorção de dois fótons altera o coeficiente de absorção do material de forma proporcional à intensidade do feixe que o ilumina, semelhantemente ao que ocorre com o índice de refração no efeito Kerr óptico. A variação no coeficiente de absorção é descrita pela equação 2.8:

$$\Delta\alpha(I) = \alpha(I) - \alpha_0 = \beta\epsilon_0 n_0 c |E(\omega)|^2 = \beta I. \quad (2.8)$$

Expressando β e I em unidades do SI, $\Delta\alpha$ terá a mesma dimensão de α_0 : m^{-1} . Quando se sabe que o coeficiente de absorção não linear β é proveniente do mecanismo de absorção de dois fótons, o mesmo é chamado de coeficiente de absorção de dois fótons.

Microscopicamente, o coeficiente de absorção linear é relacionado à taxa de transições eletrônicas entre dois níveis (ou entre bandas), causadas pela absorção de um fóton, através da equação 2.9 [50]:

$$\alpha_0(\omega) = \frac{\hbar\omega}{I} W_T^{(1)}(\omega), \quad (2.9)$$

onde $W_T^{(1)}(\omega)$ é a taxa total de transição eletrônica por unidade de volume, que é calculada através da matriz de probabilidade de transição entre os níveis de energia, para um sistema de dois níveis, ou pela integral de todas as transições possíveis na primeira zona de Brillouin, levando em consideração todas as possíveis bandas, para um sistema de bandas como um sólido, por exemplo.

De forma semelhante, o coeficiente de absorção de dois fótons é relacionado através da equação 2.10 à taxa de transições eletrônicas, causadas pela absorção de dois fótons, entre dois níveis (ou entre bandas) [50]:

$$\beta(\omega)I = \frac{2\hbar\omega}{I}W_T^{(2)}(\omega), \quad (2.10)$$

onde $W_T^{(2)}(\omega)$ é a taxa total de transições eletrônicas por unidade de volume devidas à absorção de dois fótons. Nesse caso, considera-se que o elétron faça uma primeira transição devida à absorção de um fóton para um nível intermediário (linhas pontilhadas na figura 2.1). Esta transição conserva o momento, mas não a energia, e por esse motivo o elétron precisa absorver mais um fóton dentro de um intervalo de tempo dado pelo princípio da incerteza, levando-se em consideração a diferença de energia entre esse nível intermediário e o nível final. Desse modo, a probabilidade de absorção de dois fótons depende da taxa de chegada do segundo fóton, o que torna a absorção de dois fótons dependente de I [50].

Um sistema onde há mais átomos ou moléculas por unidade de volume, participantes do processo de absorção de um ou dois fótons, possuirá um valor de α_0 ou β maior, se comparado a um sistema com poucos absorvedores. Ou seja, esses coeficientes são dependentes da concentração das unidades absorvedoras dos fótons. Uma forma de evidenciar essa dependência é separá-la da parte independente do número de absorvedores: a seção de choque de absorção. A seção de choque de absorção linear, também chamada de seção de choque de absorção de um fóton, σ_{1PA} , é definida pela equação 2.11 [2]:

$$\alpha_0(\omega) = \sigma_{1PA}(\omega)N, \quad (2.11)$$

onde N é o número de absorvedores por unidade de volume. Já a seção de choque de absorção de dois fótons, σ_{2PA} , é definida pela equação 2.12 [2]:

$$\beta(\omega) = \frac{\sigma_{2PA}(\omega)}{\hbar\omega}N. \quad (2.12)$$

A seção de choque de absorção de dois fótons usualmente é fornecida em unidades de Göppert-Mayer ($1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s fóton}^{-1}$), em homenagem à Maria Göppert-Mayer, pioneira na determinação teórica da probabilidade de absorção de dois fótons em 1931 [51].

2.1.2 Relação entre $\chi^{(3)}$, n_2 e β

Considerando a propagação de um feixe com frequência angular ω , e utilizando a relação $E_l(-\omega) = E_l^*(\omega)$ na equação 2.6, chega-se à equação 2.13:

$$P_i^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega). \quad (2.13)$$

Os principais livros texto em Óptica Não Linear consideram que as frequências angulares ω e $-\omega$ são diferentes. A frequência angular negativa $-\omega$ é, por convenção, associada termo complexo conjugado do campo óptico. Nesse caso, o termo de degenerescência deve ser $D^{(3)} = 3$ [1, 2]. Entretanto, adotou-se o termo $D^{(3)} = 1$ na equação 2.13, para ser coerente com as equações de Sheik-Bahae *et. al.* [5, 6], que relacionam $\chi^{(3)}$ com n_2 e β (equações 2.24 e 2.25).

Levando-se em consideração as geometrias de um meio isotrópico, dos 81 termos de $\chi_{ijkl}^{(3)}$, sobram 21 termos não nulos, dos quais apenas 4 são diferentes e 3 independentes, segundo as relações [1, 2]:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} \quad (2.14)$$

$$\chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} \quad (2.15)$$

$$\chi_{xyxy}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} \quad (2.16)$$

$$\chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{yzzz}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} \quad (2.17)$$

$$\chi_{iiii}^{(3)} = \chi_{iijj}^{(3)} + \chi_{ijij}^{(3)} + \chi_{ijji}^{(3)} \quad (2.18)$$

Considerando-se agora uma onda linearmente polarizada na direção x ($E_y(\omega) = E_z(\omega) = 0$), por exemplo, a partir da equação 2.13 chega-se à equação 2.19:

$$P_x^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} E_x(\omega) |E_x(\omega)|^2. \quad (2.19)$$

Para obter a relação entre $\chi_{xxxx}^{(3)}$ e n_2 , primeiramente, observa-se que todos os termos de $\chi_{ij}^{(2)}$ são nulos para um meio isotrópico [1, 2], e a polarização devida à onda linearmente polarizada, até a terceira-ordem, torna-se:

$$P_x(\omega) = P_x^{(1)}(\omega) + P_x^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi_{ef} E_x(\omega), \quad (2.20)$$

com $\chi_{ef} = \chi_x^{(1)} + \chi_{xxxx}^{(3)} |E_x(\omega)|^2$. Com a generalização da relação $\chi = n^2 - 1$ [1] para $\chi_x^{(1)} = n_0^2 - 1$ e $\chi_{ef} = n^2(I) - 1 = (n_0 + n_2 I)^2 - 1$, chega-se à equação 2.21:

$$(n_0 + n_2 I)^2 = n_0^2 + \chi_{xxxx}^{(3)} |E_x(\omega)|^2. \quad (2.21)$$

Por fim, despreza-se na equação 2.21 o termo quadrático de $n_2 I$, ou seja, considera-se $(n_2 I)^2 \ll 2n_0 n_2 I$, e sendo $I = \epsilon_0 n_0 c |E_x(\omega)|^2$, chega-se à equação 2.22:

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2. \quad (2.22)$$

Para os casos onde a absorção não linear é nula, o termo $\chi_{xxxx}^{(3)}$ da equação 2.22 é uma grandeza real. Já para os casos onde a absorção não linear não é desprezível, considera-se o índice de refração não linear como uma grandeza complexa: $\tilde{n}_2 = n_2 + i(c/\omega)(\beta/2)$, à semelhança do que é feito com o índice de refração e coeficiente de absorção lineares: $\tilde{n}_0 = n_0 + i(c/\omega)(\alpha_0/2)$ [1]. Nesse caso, a susceptibilidade de terceira-ordem é complexa com $\chi_{xxxx}^{(3)} = \text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)} + i \text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)}$, e a equação 2.22 se torna:

$$\text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)} + i \text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c (\text{Re } \tilde{n}_2 + i \text{Im } \tilde{n}_2), \quad (2.23)$$

a partir de onde se escrevem as equações 2.24 e 2.25:

$$\text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2, \quad (2.24)$$

$$\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = (n_0^2 \epsilon_0 c^2 / \omega) \beta. \quad (2.25)$$

Portanto, através da determinação experimental de n_2 , β , n_0 e ω , obtêm-se $\text{Re} \chi_{xxxx}^{(3)}$ e $\text{Im} \chi_{xxxx}^{(3)}$ através das equações 2.24 e 2.25, respectivamente.

2.2 Estrutura eletrônica da magnetita

Na magnetita à temperatura ambiente e pressão atmosférica, os átomos estão arranjados em uma estrutura do tipo espinélio inverso, em uma rede cúbica de face centrada. Alguns íons de ferro ocupam sítios tetraédricos, enquanto outros ocupam sítios octaédricos, conforme mostrado na figura 2.2. A fórmula estrutural da magnetita é $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, onde os parênteses indicam os íons de ferro presentes nos sítios tetraédricos e os colchetes indicam os íons presentes nos sítios octaédricos [52, 53].

Figura 2.2: (a) Estrutura atômica da magnetita do tipo espinélio inverso. (b) Ampliação de um sítio tetraédrico e um octaédrico. Fe^{tet} e Fe^{oct} representam os íons de ferro dos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, e O representa os átomos de oxigênio.

Figura adaptada de [52].

Os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} possuem momento magnético de spin resultante igual a 4 e 5 magnetons de Bohr, respectivamente, enquanto os íons O^{2-} são magneticamente neutros. Há um acoplamento de spin antiparalelo entre os íons de ferro, como acontece em materiais anti-ferromagnéticos. Para a magnetita, entretanto, o momento magnético do íon Fe^{3+} do sítio octaédrico se cancela com o do íon Fe^{3+} do sítio tetraédrico, para cada unidade de Fe_3O_4 , e o momento do Fe^{2+} permanece sem cancelamento. Por esse motivo a magnetita é classificada como um material ferrimagnético, com 4 magnetons de Bohr por unidade de Fe_3O_4 [54].

O átomo de ferro possui configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. A absorção óptica na faixa de comprimentos de onda do visível ao infravermelho próximo ocorre através

da transição eletrônica entre os níveis de energia presentes nas sub-bandas 3d dos íons de ferro, influenciadas pelos campos cristalinos t_{2g} , e_g , t_2 e e [55, 56, 57]. Por esse motivo, se representa apenas a estrutura dessa sub-bandas para a interpretação da absorção óptica, conforme mostrado na figura 2.3.

Os elétrons dos íons de ferro possuem o spin polarizado em duas orientações, reversas uma em relação à outra. Na estrutura de banda dos elétrons com uma determinada orientação de spin, o nível de Fermi está localizado no nível de bandas parcialmente preenchidas, como ocorre com os metais (veja bandas representadas com seta para baixo na figura 2.3). Entretanto, para os elétrons com spin na orientação reversa, o nível de Fermi se encontra no intervalo de energia entre os estados ocupados e desocupados, como ocorre com os isolantes (veja bandas representadas com seta para cima na figura 2.3). Isso leva a magnetita a ser classificada como semimetal [52].

Figura 2.3: Sub-bandas 3d dos íons de ferro da magnetita. As setas para cima e para baixo representam duas direções de polarização dos spins eletrônicos. E_f representa o nível de Fermi. As bandas em cinza representam os níveis ocupados. As duas principais transições referentes a este trabalho estão indicadas.

Figura adaptada de [55].

Conforme será discutido com maiores detalhes no capítulo 3, as principais transições eletrônicas envolvidas neste trabalho estão representadas na figura 2.3. Os trabalhos de P. J. van der Zaag, W. F. J. Fontijn e colaboradores [55, 56, 57] fornecem as principais transições eletrônicas envolvidas na absorção óptica do visível e infravermelho próximo. A tabela 2.1 reproduz seus principais resultados para a magnetita [56]. Algumas transições

são interpretadas como transferência de cargas intervalência (*intervalence charge transfer* - *IVCT*), que ocorre quando um elétron de um íon é transferido a outro íon vizinho. Quando a *IVCT* ocorre entre íons Fe^{3+} de sítios tetraédricos para octaédricos e vice-versa, as mesmas também são chamadas de transferência de cargas intersubrede (*intersublattice charge transfer* - *ISCT*).

Tabela 2.1: Energias de transições eletrônicas na magnetita devidas à absorção óptica entre 0,5 e 5,0 eV*.

λ (nm)	Energia (eV)	Largura de banda (eV)	Transição ^a	Tipo
2214	0,56	0,21	$[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{t2g}$	IVCT
639	1,94	0,45	$[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{eg}$	IVCT
475	2,61	0,20	$(\text{Fe}^{3+})_{t2} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{t2g}$	ISCT
399	3,11	0,61	$[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_e$	IVCT
358	3,46	0,42	$[\text{Fe}^{3+}]_{eg} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_{t2}$	ISCT
316	3,93	0,37	$[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_{t2}$	IVCT
315	3,94	0,51	$(\text{Fe}^{3+})_{t2} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}]_{eg}$	ISCT

^a Nessa representação, diminui-se 1 unidade na carga do íon destino.

* Os valores da tabela são provenientes dos resultados de [56].

Métodos Experimentais

Neste capítulo, primeiramente, as amostras serão descritas e os dados de sua caracterização apresentados. A seguir, serão detalhados os métodos e técnicas experimentais utilizados para cada caracterização: Microscopia Eletrônica de Transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - *TEM*), Difratomia de Raios X (*X-Ray Diffractometry* - *XRD*) e Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (*Small Angle X-Ray Scattering* - *SAXS*), para medidas de tamanho das nanopartículas e de seus agregados; Microscopia Óptica, para verificação de estruturas micrométricas; Espectrofotometria *UV-VIS-NIR* e Refratometria, para medida das propriedades ópticas lineares; e Varredura-z, para medidas de propriedades ópticas não lineares na escala de tempo de femtosegundos. Todas as medidas foram feitas nos laboratórios do Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da USP (GFCx - IFUSP), exceto a microscopia eletrônica de transmissão, que foi realizada no Instituto Butantan.

3.1 Amostras

Foram utilizadas neste trabalho, amostras comerciais de ferrofluidos feitos de nanopartículas de magnetita monocristalinas, dispersas em óleo (chamados de ferrofluidos de base oleosa) ou em água (chamados de ferrofluido base aquosa).

Para o estudo da influência do diâmetro médio das partículas nas propriedades ópticas não lineares dos colóides, foram utilizadas as amostras de base aquosa fornecidas pela empresa Chemicell. O motivo inicial desta escolha foi o fato desta empresa fornecer ferrofluidos com nanopartículas de diferentes tipos de revestimento. Mas, quando esses materiais foram

caracterizados, evidenciou-se que as diferentes amostras possuem nanopartículas de diâmetros médios diferentes, e por esse motivo foram utilizados nesse tipo de estudo. Para os experimentos feitos com os filmes finos e com os colóides sob ação do campo magnético, foram utilizadas amostras de base oleosa, fornecidas pela empresa Ferrotec. Isso porque com elas é possível a produção de filmes finos mais espessos e estáveis comparados com os das amostras base água, e no óleo o tamanho das cadeias de nanopartículas ficam menores do que na água, para um mesmo valor de campo magnético, o que será discutido com mais detalhes no capítulo 4.

A tabela 3.1 apresenta a relação das amostras investigadas através da técnica de varredura-z. O código das amostras se inicia com “CA” para os colóides de base aquosa, “CO” para os colóides de base oleosa e “FF” para os filmes finos. As frações volumétricas das amostras, $\varphi = (\text{volume de magnetita} / \text{volume total do ferrofluido}) \times 100\%$, foram obtidas pelas informações fornecidas pelos fabricantes e também através de medidas do coeficiente de extinção via espectrofotometria *UV-VIS-NIR*. Os diâmetros médios das nanopartículas D foram medidos por *TEM* e *XRD* para as amostras CA1-CA8 e por *SAXS* para as amostras CO1-3 e FF1-2. As espessuras das amostras L foram medidas com micrômetro e por meio da microscopia óptica, para as amostras coloidais, e por meio da espectrofotometria *UV-VIS-NIR* e microscopia óptica para os filmes finos. Os índices de refração e coeficientes de absorção lineares, n_0 e α_0 , foram medidos por meio da refratometria e espectrofotometria *UV-VIS-NIR*, respectivamente. Essas técnicas de caracterização das amostras e os métodos para a obtenção dos valores presentes nessa tabela serão detalhados em seguida.

Para as medidas de varredura-z, as amostras coloidais foram acondicionadas em células feitas com pedaços de lâminas de vidro para microscopia óptica, da marca Bioslides, de dimensões $20 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ e um espaçador de espessura L foi colocado entre eles, conforme mostrado na figura 3.1. Após o preenchimento com o colóide, as extremidades foram seladas com cola epóxi Araldite®. Para as demais técnicas experimentais, as seções que as descrevem também informam como as amostras foram acondicionadas.

Tabela 3.1: Características das amostras utilizadas neste trabalho: ferrofluidos de base aquosa “CA” e base oleosa “CO” e filmes finos “FF”.

Código	Código Comercial	Revestimento	Líquido Portador	φ (%)	D (nm)	L (μm)	n_0^a	α_0^a (cm^{-1})
CA1	fluidMAG-DXS	sulfato de dextrano	água	1,8	$7,6 \pm 0,6^b$	100 ± 5	$1,351 \pm 0,008$	$2,8 \pm 0,6$
CA2	fluidMAG-DX	dextrano	água	1,8	$8,3 \pm 0,7^b$	100 ± 5	$1,355 \pm 0,008$	$5,5 \pm 1,1$
CA3	fluidMAG-UCA	cargas negativas	água	1,8	$8,6 \pm 0,7^b$	100 ± 5	$1,356 \pm 0,008$	$2,2 \pm 0,4$
CA4	fluidMAG-Lipid	fosfatidilcolina	água	1,8	$10,3 \pm 0,8^b$	100 ± 5	$1,353 \pm 0,008$	$2,5 \pm 0,5$
CA5	fluidMAG-CT	ácido cítrico	água	1,8	$10,9 \pm 0,9^b$	100 ± 5	$1,355 \pm 0,008$	$3,0 \pm 0,6$
CA6	fluidMAG-Amine	aminosilana	água	1,8	$11,6 \pm 0,9^b$	100 ± 5	$1,355 \pm 0,008$	$2,5 \pm 0,5$
CA7	fluidMAG-Chitosan	quitosana	água	1,8	$15,7 \pm 1,3^b$	100 ± 5	$1,355 \pm 0,008$	$3,5 \pm 0,7$
CA8	fluidMAG-OS	ácido oleico	água	1,8	$16,1 \pm 1,3^b$	100 ± 5	$1,355 \pm 0,008$	$4,1 \pm 0,8$
CO1	APG512A	éster de fostato	óleo de éster sintético	5,4	$6,1 \pm 0,2^c$	50 ± 2	$1,569 \pm 0,008$	92 ± 4
CO2	APG512A	éster de fostato	óleo de éster sintético	7,2	$6,1 \pm 0,2^c$	14 ± 2	$1,598 \pm 0,008$	123 ± 15
CO3	EMG911	ácido gorduroso ^d	óleo isoparafínico	0,36 ^e	$6,8 \pm 0,2^c$	50 ± 2	$1,462 \pm 0,008$	$2,3 \pm 1,0$
FF1	APG512A	éster de fostato	—	8,4	$6,1 \pm 0,2^c$	10 ± 1	$1,617 \pm 0,008$	143 ± 11
FF2	EMG911	ácido gorduroso ^d	—	13,1	$6,8 \pm 0,2^c$	$9,3 \pm 0,6$	$1,691 \pm 0,008$	500 ± 8

^a para $\lambda = 800 \text{ nm}$

^b medido por *XRD*

^c medido por *SAXS*

^d o fabricante não fornece mais detalhes. Possivelmente ácido oleico.

^e o EMG911 vem do fornecedor na concentração de 1,7%. Foi diluído com uma solução de óleo e surfactante fornecida pelo fabricante.

Figura 3.1: Células de vidro utilizadas na varredura-z. Amostra com espaçador de $L = 14\,\mu\text{m}$ preenchida com ferrofluido e selada com araldite.

Os filmes finos foram preparados no Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da USP (GFCx-IFUSP), a partir da evaporação dos líquidos portadores dos ferrofluidos comerciais EMG911 e APG512A. Os colóides foram despejados sobre lâminas de vidro para microscopia, e deixadas em uma estufa com controle de temperatura e pressão. As lâminas inicialmente são alinhadas na posição horizontal através de uma plataforma com ajustes de inclinação, o que é muito importante para a obtenção do filme o mais homogêneo possível. Para a mostra FF1, a lâmina foi deixada por 2 dias na estufa a $90\,^{\circ}\text{C}$ e $25\,\text{kPa}$, mas como o óleo não evaporou completamente, dois pedaços da lâmina foram cortados e pressionados um contra o outro para a obtenção de um filme homogêneo entre os vidros. Para a amostra FF2, a lâmina foi deixada por 18 h na estufa a uma temperatura de $28\,^{\circ}\text{C}$ e sob uma pressão de $25\,\text{kPa}$. Essa última amostra foi a utilizada no estudo com a aplicação com o campo magnético, pois, para essa amostra, houve melhor evaporação do líquido portador do que para a amostra FF1. A figura 3.2 apresenta uma imagem dessa amostra. Uma região homogênea do filme foi escolhida para a realização de todos os experimentos. A escolha da região homogênea se deu através de espectroscopia *UV-VIS-NIR*. O feixe de luz foi deslocado em torno de regiões do filme de cerca de $5\,\text{mm}^2$ de área, enquanto a absorbância era medida. A região sem mudança na absorbância foi considerada homogênea. Após isso, essa região foi também observada no microscópio óptico, sem apresentar irregularidades.

As técnica de *spin coating* e *dip coating* também foram testadas nas tentativas de produção de filmes finos homogêneos, mas os resultados não foram satisfatórios. Embora uma

Figura 3.2: Amostra de filme fino preparada no GFCx, de código FF2.

camada do filme ficasse bastante homogêneo com essa técnicas, sua espessura era muito pequena e não foram observados resultados de varredura-z nesses filmes, devido aos limites de detecção de nosso arranjo. As tentativas de fazer várias camadas de filme por essa técnicas também não prosperaram, pois as camadas posteriores deixavam de ser homogêneas.

3.2 Caracterização estrutural dos materiais

3.2.1 Difratometria de raios X

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados no difratômetro CN4037A1, fabricado pela Rigaku Corporation, e o feixe difratado foi gravado em placas de imagem próprias para esse fim. Foi utilizada a configuração na geometria de Laue e a distância entre a amostra e a placa de imagem foi de 36 mm. As amostras foram acondicionadas em capilares de borosilicato de diâmetro externo de 1,5 mm, com espessura das paredes de 0,01 mm. O feixe de raios X possui comprimento de onda de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, e foram utilizadas as seguintes condições de operação: de corrente 30 mA e tensão 40 kV, e duração da exposição de 8 horas e 20 minutos.

A figura 3.3 apresenta um difratograma obtido após a revelação da placa de imagem para a amostra CA3. Nele, é possível observar alguns padrões de difração, indicados por (1), (2), (3) e (4) na figura. O padrão (3) corresponde ao plano cristalográfico (311) da magnetita,

obtido através da lei de Bragg $m\lambda = 2d\sin\theta$, com os seguintes parâmetros: $d = 2,48\text{\AA}$ e $2\theta = 35,41^\circ$ [58], onde d é a distância interplanar e 2θ é o ângulo de espalhamento.

Figura 3.3: Difratoograma da amostra CA3. O pico 3 corresponde ao plano cristalográfico (311) da magnetita.

O programa fit2D, versão 18.002, foi utilizado para realizar a integração azimutal da intensidade da imagem para a obtenção da intensidade integrada apresentada na figura 3.4. Após extrair o fundo dessa distribuição de intensidades através do ajuste de um polinômio de grau 19, foi realizado o ajuste de uma curva Lorentziana no pico que corresponde ao padrão (3) da figura 3.3.

Figura 3.4: Intensidade integrada para o difratograma da amostra CA3, em função do ângulo de difração 2θ . A seta indica o pico correspondente ao padrão (3) da figura 3.3.

O diâmetro da nanopartícula de magnetita D_{XRD} foi então obtido através equação de Scherrer [59, 60, 61] (equação 3.1):

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{l\sin\theta}, \quad (3.1)$$

onde k é uma constante que depende da forma da partícula ($k = 0,94$ para partículas esféricas) e l é a largura a meia altura do pico, obtida através da curva Lorentziana.

3.2.2 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de *TEM* foram obtidas no microscópio modelo LEO906E, fabricado pela Carl Zeiss, utilizando uma tensão de operação de 100 kV. Para a aquisição da imagem foi colocada uma gota de cada amostra sobre uma grade de cobre recoberta com um filme-fino de carbono-parlódio, na fração volumétrica de 1,8%, e após isso as grades foram deixadas à temperatura ambiente por cerca de 1 hora para secagem do líquido portador, antes da realização das medidas. A figura 3.5 apresenta um exemplo de imagem obtida através dessa técnica, para a amostra de código CA8.

Figura 3.5: Imagem de *TEM* obtida para a amostra de código CA8.

Foram obtidas algumas imagens para cada amostra, e o com o auxílio do programa de domínio público ImageJ, versão 1.48k, foram medidos os diâmetros de cerca de 900 partículas para cada amostra e preparados os histograma de suas distribuições. Os histogramas para as amostras CA1 e CA8 estão apresentados na figura 3.6(a) e (b), respectivamente.

É esperado que os diâmetros das nanopartículas de ferrofluido D possuam uma distribuição log-normal [7, 8, 62], ou seja, a variável $y = \ln(D)$ tem distribuição normal com média μ_y e desvio padrão σ_y . Com essa premissa em vista, foi ajustada a curva log-normal dada pela equação 3.2 [8, 62] à frequência de contagem $f(D)$ dos diâmetros nos histogramas de

TEM. O passo do histograma foi escolhido como sendo o valor que possibilitava o melhor ajuste da curva log-normal aos dados.

$$f(D) = 100 \times \frac{1}{D\sigma_y\sqrt{2\pi}} \exp \left[\frac{-\ln^2(D/D_0)}{2\sigma_y^2} \right], \quad (3.2)$$

onde $D_0 = \exp(\mu_y)$ representa a mediana da log-normal.

Figura 3.6: Distribuição dos diâmetros das partículas das amostras CA1 (a) e CA8 (b). A curva sólida é o ajuste da distribuição log-normal dada pela equação 3.2.

Os diâmetros medianos obtidos por *TEM* (D_0) podem ser comparados aos diâmetros medidos por *XRD* (D_{XRD}) através da relação $D_{XRD}/[D_0\exp(2,5\sigma_y^2)] \approx 1$ [62]. Os diâmetros medidos por essas técnicas concordam com essa equação dentro de um erro máximo de 30%. A tabela 3.2 apresenta os diâmetros encontrados por *XRD* e os valores D_0 e σ_y obtidos por *TEM*, assim como a comparação entre esses valores.

Os valores dos diâmetros devem ser comparados com cuidado, pois ambas as técnicas não fornecem exatamente a mesma informação: enquanto a *XRD* apresenta um diâmetro médio da parte de magnetita cristalina da nanopartícula, a análise através do ajuste da curva log-normal aos dados do *TEM* apresenta o diâmetro com maior ocorrência. Além disso, a quantidade de partículas medidas pelo *TEM* só é bem representativa de toda a população

Tabela 3.2: Comparação entre os diâmetros medidos por *XRD* e *TEM*.

Amostra	D_{XRD} (nm)	D_0 (nm)	σ_y	$D_{XRD}/[D_0 \exp(2,5\sigma_y^2)]$
CA1	$7,6 \pm 0,6$	8,2	0,3	$0,74 \pm 0,06$
CA2	$8,3 \pm 0,7$	9,5	0,3	$0,70 \pm 0,06$
CA3	$8,6 \pm 0,7$	8,5	0,4	$0,70 \pm 0,06$
CA4	$10,3 \pm 0,8$	9,6	0,3	$0,86 \pm 0,07$
CA5	$10,9 \pm 0,9$	11,2	0,3	$0,78 \pm 0,06$
CA6	$11,6 \pm 0,9$	10,2	0,4	$0,76 \pm 0,06$
CA7	$15,7 \pm 1,3$	10,6	0,3	$1,1 \pm 0,1$
CA8	$16,1 \pm 1,3$	10,7	0,3	$1,2 \pm 0,1$

de nanopartículas se o ferrofluido for muito bem homogêneo, o que pode não ocorrer na prática. E também deve-se considerar que as nanopartículas se agregam durante o processo de secagem, após serem depositadas sobre o filme-fino de carbono-parlódio. Por esses motivos, escolheu-se adotar os diâmetros obtidos através do *XRD* como mais representativos para o diâmetro médio das nanopartículas, e são esses os valores apresentados na tabela 3.1.

3.2.3 Espalhamento de raios X a baixos ângulos

Para as medidas de *SAXS*, foi utilizado o arranjo experimental Xeuss, da Xenocs. Conforme indicado na figura 3.7, o feixe proveniente da fonte de raios X de anodo de cobre Genix, com comprimento de onda de $\lambda = 1,5411 \text{ \AA}$, é colimada por duas fendas e incide sobre a amostra com uma seção quadrada de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. O feixe proveniente da fonte e os feixes direto e espalhado são mantidos em câmara de vácuo para evitar o espalhamento pelo ar. Na figura 3.7, $\vec{k}_0$, $\vec{k}_d$ e $\vec{k}_e$ representam os vetores de onda dos feixes incidente, direto e espalhado, respectivamente, e o ângulo de espalhamento é representado por 2θ . A intensidade espalhada geralmente é expressa em função do vetor de espalhamento, dado por $\vec{q} = \vec{k}_e - \vec{k}_d$. Como o espalhamento é elástico, $|\vec{k}_e| = |\vec{k}_d| = |\vec{k}_0|$ e, utilizando a lei dos cossenos, chega-se a $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$.

As amostras foram acondicionadas nos mesmos tipos de capilares cilíndricos utilizados na difratometria de raios X, com seu eixo principal dispostos na posição vertical, conforme a figura 3.7. Para os experimentos realizados com a amostra sob campo magnético, foi utilizado um par de magnetos de neodímio fornecendo um campo de $H = 1000 \text{ Oe}$ na posição da amostra, na direção horizontal, perpendicular ao eixo do capilar e à direção de propagação

Figura 3.7: Diagrama esquemático do arranjo de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

do feixe. Os padrões de espalhamento bidimensionais foram registrados pelo detector Pilatus 300 K 20 Hz, fabricado pela Dectris, e as imagens dos padrões, geradas após 1 hora de exposição, foram analisadas com o programa fit2D, versão 18.002.

O tratamento dos dados de *SAXS* envolve associar ao resultado do espalhamento um modelo para o sistema analisado, o que foi feito com e sem a aplicação de um campo magnético. Como essa modelagem também faz parte da interpretação dos resultados experimentais de varredura-z, seus detalhes serão mostrados no capítulo 4.

3.2.4 Microscopia óptica

Foi utilizado o microscópio óptico fabricado pela Leitz, com lente objetiva de 10x ou de 50x de aumento. Um suporte foi adaptado para a fixação de dois magnetos de magnetita, que por sua vez são presos a um trilho que possibilita a alteração de sua posição horizontalmente e verticalmente, e desse modo, o campo magnético sobre a amostra pode variar de 50 a 900 Oe. As imagens foram obtidas com o acoplamento de uma câmera digital *CMOS* ao microscópio, e analisadas com o programa de domínio público ImageJ, versão 1.48k. Com magnetos adicionais de neodímio, o campo magnético na amostra pode chegar a 2700 Oe.

A microscopia óptica também foi utilizada para a medida da espessura dos filmes finos e dos espaçadores dos porta-amostras. Para isso, utilizou-se uma lente objetiva de 50x de aumento, e focalizou-se o microscópio na superfície inferior do filme (ou do espaçador). O deslocamento vertical micrométrico da objetiva é registrado pelo micrômetro do microscópio,

de tal forma que, ao se deslocar a lente para cima até a focalização da superfície superior do filme, o deslocamento marcado no micrômetro corresponde à espessura do filme.

3.3 Propriedades ópticas lineares

3.3.1 Refratometria

Para a medida do índice de refração linear, foi utilizado o refratômetro de Abbe fabricado pela ATAGO, modelo RX-5000i. Nessa técnica, uma fina camada da amostra é colocada entre um prisma de iluminação e um prisma de refração. A luz utilizada no experimento é da linha D do sódio, de comprimento de onda de 589,29 nm. A técnica se baseia na medida do ângulo crítico (ângulo a partir do qual ocorre a reflexão total da luz incidente) para a determinação do índice de refração. A superfície do prisma de iluminação é rugosa (como a dos vidros jateados), fazendo com que a luz entre na amostra em todos os possíveis ângulos. A luz é refratada em todos ângulos inferiores ao ângulo crítico, e um telescópio coleta a luz refratada. Através da óptica do telescópio, é possível observar uma região iluminada, correspondente aos feixes refratados em ângulos inferiores ao crítico, uma região escura. Desse modo, a fronteira entre essas regiões corresponde ao ângulo crítico. Amostras com diferentes índices de refração produzem diferentes ângulos críticos e, conseqüentemente, a posição relativa da linha de fronteira é calibrada para informar o índice de refração medido. No modelo de refratômetro utilizado, o ângulo crítico é encontrado automaticamente pelo equipamento, que fornece o valor do índice de refração em seu *display*.

Como n_0 é medido em $\lambda = 589,29$ nm, os valores de n_0 em 800 nm foram calculados através do modelo de dispersão do índice de refração apresentado em [39]: $n_0(\lambda) = 0,1 \exp(-\lambda/589,29) + F$, onde $F = n_0(589,29 \text{ nm}) - 0,1 \exp(-589,29/257)$. Para a amostra CO1, por exemplo, $n_0(589,29 \text{ nm}) = 1,554(8)$, e com os cálculos descritos, obtêm-se $n_0(800 \text{ nm}) = 1,569(8)$.

Além disso, como o refratômetro utilizado só mede fluidos, o índice de refração linear para as amostras FF1 e FF2 foi estimado através do seguinte procedimento: primeiramente, faz-se um gráfico do índice de refração do colóide do qual o filme é feito em função de sua fração

volumétrica; a seguir, ajusta-se a equação $n_0(\varphi) = A + B\varphi$ aos dados; por fim, utilizam-se os parâmetros A e B dessa equação para calcular o valor do índice de refração na fração volumétrica dos filmes finos. Os dados de n_0 em função de φ e o ajuste da reta, para o ferrofluido EMG911, são apresentados na figura 3.8.

Figura 3.8: Índice de refração linear em função da fração volumétrica para o ferrofluido EMG911. A reta é o ajuste da equação $n_0(\varphi) = A + B\varphi$ aos dados experimentais. Valores para $\lambda = 800$ nm.

3.3.2 Espectrofotometria *UV-VIS-NIR*

Na técnica de espectrofotometria, a fonte de luz é formada pelas lâmpadas de deutério e tungstênio-halogênio modelo DH-2000-BAL, de fabricação da Mikropack GmbH, e o espectro composto por ambas compreende a faixa de comprimentos de onda de cerca de 220 nm a 1100 nm. Essa faixa do espectro da radiação eletromagnética vai do ultravioleta, passando pelo visível até o infravermelho próximo (*ultraviolet-visible-near infrared* - *UV-VIS-NIR*). A luz é direcionada até a amostra por uma fibra óptica multimodal, e a parte da luz transmitida através da amostra é coletada por outra fibra óptica multimodal, que direciona a luz ao espectrômetro USB4000, fabricado pela Ocean Optics. No espectrômetro, a dispersão do espectro luminoso em suas componentes é feita através de uma grade de difração. A conversão da intensidade de cada componente em sinal elétrico é realizada através de um sensor *CCD* (*charge-coupled device*). Os dados do espectrômetro são coletados por um microcomputador

com o programa SpectraSuite, versão 2.0.162, desenvolvido pela Ocean Optics, e através deles é obtido o espectro de absorção da amostra.

Para os experimentos de espectrofotometria *UV-VIS-NIR* com a amostra sob campo magnético externo, dois pares de magnetos de neodímio-ferro-boro de 12 cm de diâmetro foram presos em suportes sobre trilhos. Assim, a distância entre os pares de magnetos pode ser alterada para obtenção de campo na magnitude de 0 a 2700 Oe na região da amostra, conforme esquematicamente mostrado na figura 3.9. Com apenas um par desses magnetos, é possível a obtenção de campos de 0 a 1600 Oe. Esses valores de campo magnético foram medidos com um gaussímetro e sensores de efeito Hall. Como o gaussímetro mede o módulo da indução magnética $\mathbf{B}$ em gauss (G), optou-se por expressar todos os valores de campo H em oersted (Oe) ao invés dos ampères por metro (A/m) do Sistema Internacional, pois numericamente $1 \text{ Oe} = 1 \text{ G}$ para as medidas feitas no ar. Isso facilita a interpretação dos dados deste trabalho por outros pesquisadores que utilizam gaussímetro para medir campos.

Para a realização de experimentos com a luz polarizada, foi utilizado um polarizador antes do porta-amostras, que possibilita polarização da luz na direção horizontal (paralela à direção do campo magnético) ou vertical (perpendicular à direção do campo).

Figura 3.9: Diagrama esquemático do arranjo utilizado para realização de experimentos com a aplicação de campo magnético sobre as amostras.

A figura 3.10 mostra uma imagem do arranjo experimental, onde é possível observar um par de magnetos (a), o trilho (b), a fibra óptica que emite (c) e coleta (d) a luz, o polarizador (e) e o compartimento da amostra (f).

Figura 3.10: Imagem do arranjo experimental de espectrofotometria *UV-VIS-NIR* com a aplicação de um campo magnético sobre a amostra de ferrofluido. Escala: o diâmetro do magneto (a) é 12 cm.

Coeficiente de extinção e absorção linear

O espectrofotômetro mede a transmitância linear da luz T utilizando a equação 3.3:

$$T(\lambda) = \frac{I_a(\lambda) - I_f(\lambda)}{I_r(\lambda) - I_f(\lambda)}, \quad (3.3)$$

onde I_a , I_r e I_f são as intensidades, medidas pelo espectrômetro, da luz transmitida através da amostra, da luz transmitida através da referência e com a iluminação apagada (corrente de fundo), respectivamente. A referência se constitui de um porta-amostras preenchido com água ou óleo, para os colóides, ou uma lâmina de vidro, para os filmes finos. A absorbância A é então calculada por $A(\lambda) = -\log[T(\lambda)]$, e como $T = 10^{-A} = \exp(-\epsilon L)$ [54, 63], obtém-se o coeficiente de extinção ϵ pela equação 3.4:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{A(\lambda)\ln(10)}{L}, \quad (3.4)$$

onde L é a espessura da amostra.

A absorbância é composta de uma parte devida à absorção da luz pelo material, e uma parte devida ao espalhamento Rayleigh pelas nanopartículas, $A_{\text{esp}}(\lambda)$. Essa última varia de forma inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda [63], e foi esti-

mada através do ajuste de $A_{\text{esp}}(\lambda) = a\lambda^{-4}$, com a sendo um parâmetro de ajuste, à região do espectro de absorbância onde a absorção é mínima. Supõe-se que a absorbância é dominada pelo espalhamento nessa região, que no caso das amostras coloidais são os comprimentos de onda entre 650 nm e 750 nm, conforme pode-se observar na figura 3.11(a).

Após isso, $A_{\text{esp}}(\lambda)$ é extrapolada para outros comprimentos de onda para se obter a curva de espalhamento em toda a faixa de medida do espectrofotômetro. A figura 3.11 apresenta os dados experimentais da absorbância e a curva do espalhamento em escala logarítmica (a) e linear (b) para a amostra CA3. Os resultados de *UV-VIS-NIR* para todas as amostras estão apresentados no apêndice A.

Figura 3.11: Espectro de absorbância medido por *UV-VIS-NIR* (pontos) e estimativa do espalhamento Rayleigh (curva sólida), apresentados em escala logarítmica (a) e linear (b). Medidas da amostra CA3.

O coeficiente de absorção linear, então, foi calculado pela equação 3.5:

$$\alpha_0(\lambda) = \frac{[A(\lambda) - A_{\text{esp}}(\lambda)]\ln(10)}{L}, \quad (3.5)$$

Observa-se nessa equação que, para amostras onde não há espalhamento, $\alpha_0(\lambda) = \epsilon(\lambda)$.

Determinação do número de unidades de Fe_3O_4 por cm^3

Para a determinação do valor de N , foram primeiramente utilizados os colóides cujas informações de fração volumétrica foram fornecidas pelos fabricantes (EMG911 e APG512A). O número de unidades de Fe_3O_4 foi então calculado para eles através da equação 3.6:

$$N = \frac{\rho N_A}{M} \varphi, \quad (3.6)$$

onde ρ é a densidade de massa da magnetita ($5,18 \text{ g/cm}^3$), N_A é o número de Avogadro, M é a massa de uma unidade de Fe_3O_4 ($231,54 \text{ g/mol}$) e φ é a fração volumétrica (do material sólido no ferrofluido ($\varphi = 1$ or 100% para o material sólido volumétrico)). Após isso, a seção de choque de extinção linear, σ_{ext} , foi calculada para essas amostras através da equação 3.7 [2, 63]:

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = \epsilon(\lambda)/N, \quad (3.7)$$

onde ϵ é o coeficiente de extinção obtido através dos dados de *UV-VIS-NIR* e da equação 3.4. O comprimento de onda de 600 nm foi escolhido pois nele foi possível obter dados de *UV-VIS-NIR* dentro dos limites de detecção experimental para todas amostras.

Para as amostras de filmes finos, onde houve evaporação do líquido portador, espera-se que N tenha aumentado. Para sua determinação, utilizou-se novamente a equação 3.7, mas agora com o valor de σ_{ext} encontrado para os colóides e com o valor de ϵ medido para aos filmes. As incertezas nos valores de N são provenientes das incertezas de L . Por fim, os valores de φ para os filmes finos foram então calculados pela equação 3.6.

Determinação do *gap* óptico

Experimentalmente, o *gap*¹ óptico das amostras de ferrofluido é o valor de energia de transição eletrônica abaixo do qual a absorção óptica é muito pequena. Sua determinação foi realizada utilizando-se os dados de espectrofotometria *UV-VIS-NIR*. A adoção de um modelo

¹A palavra *gap* vem da expressão em Inglês *band gap*, utilizada em livros de Física de Semicondutores, onde a tradução de *band gap* é “banda proibida”. Para o *gap* óptico, a tradução poderia ser algo como “intervalo (de energia) óptico” ou “banda proibida óptica”. Para melhor clareza de qual grandeza se trata, manteve-se neste trabalho a palavra estrangeira em itálico, como também é feito nos principais livros textos de Física de Materiais.

de bandas parabólicas para a estrutura eletrônica das partículas do ferrofluido permite a determinação do seu *gap* óptico (E_g) através da equação 3.8 [64, 65, 66, 67]:

$$[\alpha_0 h\nu]^p = C(h\nu - E_g), \quad (3.8)$$

onde α_0 é dado em função da energia do fóton, $h\nu = 1240/\lambda$ (eV) é a energia do fóton, C é uma constante, $p = 2$ para transições diretas e $p = 1/2$ para transições indiretas.

As figuras 3.12(a) e (b) apresentam a medida de $[\alpha_0 h\nu]^p$ como função da energia do fóton para transições diretas e indiretas, respectivamente. Através da análise da equação 3.8, é possível observar que a extrapolação da região linear mais próxima de zero dos gráficos da figura 3.12 para $[\alpha_0 h\nu]^p = 0$ permite a determinação de E_g [64, 65, 66].

Figura 3.12: Gráficos de $(\alpha_0 h\nu)^2$ (a) e $(\alpha_0 h\nu)^{1/2}$ (b) em função da energia do fóton, para a determinação dos valores do *gap* óptico direto e indireto, respectivamente, para a amostra CA3. *Inset* em (a) apresenta a dependência de α_0 com o comprimento de onda obtido através da equação 3.5. Como as nanopartículas são altamente absorptivas, para a obtenção desses resultados a amostra CA3 foi diluída até a concentração $\varphi = 0,0005\%$ e disposta em cubeta de quartzo de 10 mm.

Esse método foi utilizado para a medida do *gap* óptico direto e indireto de todas as amostras, e seus valores coincidem entre si, dentro das incertezas experimentais de tal método: $E_g = 3,0(1)$ eV e $E_g = 2,0(1)$ eV para transições diretas e indiretas, respectivamente.

Observa-se que o comprimento de onda escolhido para as medidas de varredura-z ($\lambda = 800$ nm), possui energia de fótons de 1,55 eV, e portanto abaixo dos valores de *gap* óptico direto e indireto. Isso também fica evidente ao se observar o espectro do coeficiente de absorção linear, conforme é apresentado no *inset* da figura 3.12(a). Entretanto, a energia de dois fótons de 800 nm, 3,10 eV, é suficiente para ultrapassar o *gap* direto e indireto, e corresponde à energia de um foton de 400 nm, onde há absorção considerável (veja *inset* da figura 3.12(a)).

Esse estudo do espectro de absorção em conjunto com o fato de ser utilizado um laser com pulsos ultrarrápidos na varredura-z são indicativos que levam à interpretação da absorção não linear em 800 nm neste trabalho como sendo um fenômeno de absorção de dois fótons.

Além disso, os valores obtidos para o *gap* coincidem com duas importantes energias de transição da magnetita encontradas por P. Van der Zaag, W. Fonijn e colaboradores [57, 55, 56]. O *gap* óptico indireto coincide com a transição por transferência de cargas intervalência (*IVCT*) $t_{2g} \rightarrow e_g$, dos íons Fe^{2+} para o Fe^{3+} , ambos nos sítios octaédricos, cujo pico de energia de transição é 1,94 eV com largura de 0,45 eV. Já o *gap* óptico direto, coincide com a transição *IVCT* $t_{2g} \rightarrow e$ dos íons Fe^{2+} no sítios octaédricos para os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédricos, cujo pico de energia de transição é 3,11 eV com largura de 0,6 eV [55, 56]. Os detalhes do modelo da estrutura de bandas da magnetita estão apresentados no capítulo 2 (veja, por exemplo, a figura 2.3).

Determinação da espessura dos filmes finos

Para as amostras de filme fino, os valores da absorbância apresentam oscilações em função do comprimento de onda, conforme mostrado na figura 3.13, provenientes das franjas de interferência de Fabry-Pérot. As reflexões múltiplas da luz pelas interfaces entre vidro e filme e entre o filme e ar sofrem interferência entre si, e os máximos (ou mínimos) da transmitância ocorrem nos comprimentos de onda de interferência construtiva (ou destrutiva) dados pela equação de Bragg: $m\lambda_m = 2n_0L\sin\theta$ [68]. Considerando incidência e reflexões aproximada-

mente perpendiculares à superfície da amostra ($\theta = 90^\circ$) e utilizando a equação de Bragg para a diferença entre o comprimento de onda do máximo de absorbância índice 0 (λ_0) e do máximo índice m (λ_m), obtêm-se a equação 3.9:

$$\frac{1}{\lambda_m} = m \frac{1}{2n_0L} + \frac{1}{\lambda_0}, \quad (3.9)$$

onde n_0 é o índice de refração da amostra, e L sua espessura.

Figura 3.13: Gráfico do espectro de absorbância medido por *UV-VIS-NIR* para a amostra FF2, onde pode-se observar picos e vales de interferência de Fabry-Pérot.

A figura 3.14 apresenta o inverso dos comprimentos de onda dos máximos da absorbância em função do número do máximo m , onde escolheu-se o índice 0 como o máximo que ocorre na região central do espectro. O ajuste da equação 3.9 aos dados experimentais fornece o valor de $1/(2n_0L)$, que é o coeficiente angular da reta. Foi desconsiderada a dispersão de n_0 para dos diferentes comprimentos de onda. Entretanto, ao se comparar tal medida com as medidas de espessura via microscopia óptica, os resultados coincidem, dentro das incertezas experimentais.

Figura 3.14: Inverso do comprimento de onda onde ocorrem os máximos de absorbância em função do número do máximo m , contado a partir do máximo central ($\lambda_0 = 790$ nm). Dados da amostra FF2.

3.4 Propriedades ópticas não lineares e varredura-z

Para a realização das medidas de n_2 e β , foi utilizado o arranjo de varredura-z do GFCx-IFUSP, cuja descrição e caracterização será apresentada em detalhes a seguir.

3.4.1 Arranjo experimental da técnica de varredura-z

O diagrama do arranjo de varredura-z é apresentado na figura 3.15, onde estão destacadas as conexões elétricas e o caminho do feixe óptico. A função do modulador eletro-óptico e do obturador eletromecânico serão aqui brevemente descritas, mas a necessidade de sua inclusão foram resultados da pesquisa realizada durante o desenvolvimento deste trabalho, e por esse motivo, será detalhada no capítulo 4. Segue a análise desse diagrama:

I) A fonte de luz é o laser de titânio:safira Chameleon Ultra II, de fabricação da Coherent, com largura de pulsos τ da ordem de 200 fs e comprimentos de onda que podem variar de 680 nm a 1050 nm. Nos experimentos realizados neste trabalho, fixou-se o comprimento de onda em 800 nm, pois essa é uma região onde a absorção linear das amostra é mínima, mas cuja energia de dois fótons está acima do *gap* óptico, conforme discutido na seção 3.3.

Figura 3.15: Diagrama do arranjo de varredura-z utilizado neste trabalho.

II) O laser é emitido em uma frequência de 80 MHz (80×10^6 pulsos/segundo), frequência essa que pode causar não linearidades ópticas de efeito térmico nas amostras, como também será discutido no capítulo 4. Para evitá-las, a frequência é diminuída para a faixa entre 80 Hz a 1 kHz, com a utilização de um modulador eletro-óptico modelo 305, de fabricação da Conoptics, construído com célula Pockels, polarizadores e eletrônica apropriada. A célula Pockels rotaciona a polarização dos pulsos na frequência selecionada, e com o ajuste do polarizador de saída do modulador apenas a frequência de pulsos desejada prossegue na linha do feixe. Os pulsos rejeitados são desviados e bloqueados. O trem de pulsos na saída do laser e na saída do modulador é esquematicamente mostrado nas figuras 3.16(a) e (b), respectivamente. O modulador também é utilizado para se escolher a polarização do feixe em sua saída, que no caso deste trabalho, foi horizontal e vertical.

III) Cada pulso rejeitado pelo modulador tem sua energia diminuída em cerca de 99,8 %, mas os 0,2 % restantes, em uma frequência de cerca de 80 MHz (ver figura 3.16(b)), são suficientes para causar efeitos térmicos indesejados no sinal da varredura-z. Por esse motivo, o obturador eletro-mecânico (*shutter*) é utilizado para a formação de janelas de iluminação de 10 ms entre janelas fechadas de 2 s, conforme indicado na figura 3.16(c). Após o período de janela fechada, os efeitos térmicos se relaxam completamente, então abre-se a janela e utiliza-se para a medida o primeiro pulso após sua abertura, antes da nova formação dos efeitos térmicos.

IV) O feixe proveniente do obturador é focalizado pela lente convergente L1, e a amostra é deslocada ao longo do eixo-z pelo microdeslocador, enquanto os sinais dos detectores D1

Figura 3.16: Diagrama esquemático apresentando os trens de pulsos da saída do laser (a), do modulador eletro-óptico (b) e do obturador eletromecânico (c).

e D2 são medidos pelo osciloscópio, que por sua vez, transfere os dados medidos ao micro-computador. O programa `zscan_pulso_new`, versão 3.1, desenvolvido pelo GFCx-IFUSP, é utilizado para fazer o controle do deslocamento da amostra, da abertura do obturador mecânicos e para a coleta dos dados do osciloscópio. D1 e D2 são fotodetectores de silício, de modelo SV2-FC, fabricados pela THORLABS.

V) Após ser transmitido pela amostra, o feixe é dividido em duas partes pelo divisor de feixes DF. A íris é utilizada para permitir apenas a passagem dos feixes paraxiais pela entrada de D1, na geometria *closed aperture* (CA), que é sensível às não linearidades refrativas e absortivas. Neste trabalho, a íris representa o orifício de abertura do detector D1, de 0,4 mm de diâmetro. Para medir apenas não linearidades absortivas, é utilizada a geometria *open aperture* (OA), onde a lente L2 é utilizada para focalizar todo feixe na entrada de D2.

Segundo o modelo proposto por M. Sheik-Bahae, E. W. van Stryland e colaboradores [5, 6], a transmitância normalizada para as geometrias CA e OA são descritas pelas equações 3.10 e 3.11, respectivamente:

$$T_N^{\text{CA}}(z) = 1 + \frac{8\pi}{\lambda} \frac{n_2 I_0 L_e (z/z_0)}{[(z/z_0)^2 + 9][(z/z_0)^2 + 1]}, \quad (3.10)$$

$$T_N^{\text{OA}}(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-\beta I_0 L_e / (1 + (z/z_0)^2)]^m}{(m+1)^{3/2}}, \quad (3.11)$$

onde $L_e = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ é a espessura efetiva da amostra, e I_0 , z_0 e λ são características do feixe, discutidas a seguir. Essas equações são válidas para valores de transmitâncias normalizadas entre 0,8 e 1,2 e para amostras finas ($L \ll z_0$). O ajuste das equações 3.10 e 3.11 aos dados experimentais da varredura- z permitem a determinação dos parâmetros n_2 e β , respectivamente. As incertezas nos valores de n_2 e β obtidos por esse método são provenientes da propagação das incertezas principalmente de I_0 , z_0 , L_e e das incertezas dos ajustes.

Experimentalmente, a transmitância normalizada é calculada no computador a partir dos dados coletados do osciloscópio, através da equação 3.12:

$$T_N(z) = \Delta V(z)/\Delta V(z_{\text{longe}}) = E_p(z)/E_p(z_{\text{longe}}), \quad (3.12)$$

onde $E_p(z)$ e $E_p(z_{\text{longe}})$ são as energias de um pulso transmitido pela amostra quando a mesma se encontra na posição z e na posição z_{longe} , respectivamente, e ΔV a amplitude do sinal elétrico provenientes dos detectores. A posição z_{longe} foi tomada como aquela onde a amostra estava longe da região focal, sendo $z = 0$ a posição focal.

Para a geometria CA, os valores de E_p desta equação representam a energia transmitida pela amostra e pela abertura da íris. Como o modelo que fornece $T_N^{\text{CA}}(z)$ é válido apenas para não linearidades refrativas, utiliza-se o procedimento [6] de divisão dos dados provenientes de D1 (CA) pelos de D2 (OA) antes do cálculo da equação 3.12, e desta forma obter um sinal dependente apenas da refração não linear. O apêndice B apresenta um modelo para justificar a operação de divisão (ou multiplicação) dos dados de transmitâncias para correções, ao invés de subtração (ou soma).

Há de se observar que os sinais medidos pelo osciloscópio são pulsos de tensão elétrica provenientes dos detectores D1 e D2. Eles são fotodetectores de avalanche, e geram um pulso elétrico para cada pulso luminoso recebido. Portanto, para a equação 3.12, a amplitude do sinal elétrico do detector foi considerada proporcional à energia do pulso, o que foi verificado experimentalmente, conforme descrito a seguir.

3.4.2 Caracterização do feixe

O feixe utilizado no arranjo possui perfil espacial Gaussiano, e variação temporal secante hiperbólica quadrada. Sua intensidade, na posição da amostra z , se comporta segundo a equação 3.13 [69]:

$$I(z, r, t) = I_0 \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp \left[\frac{-2r^2}{w^2(z)} \right] \operatorname{sech}^2 \left(\frac{1,76t}{\tau} \right), \quad (3.13)$$

onde I_0 é a intensidade máxima ($t = 0$) no foco ($z = 0$) e no eixo ($r = 0$), $w(z)$ é o raio do feixe e o fator 1,76 foi informado pelo fabricante do laser.

O raio do feixe, por sua vez, é dado pela equação 3.14 [69, 70]:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + z^2/z_0^2}, \quad (3.14)$$

onde w_0 é o raio do feixe na posição focal, também chamado de cintura do feixe, e z_0 é o intervalo de Rayleigh, dado por $z_0 = \pi w_0^2/\lambda$. Como pode-se deduzir a partir da equação 3.14, o intervalo de Rayleigh é o intervalo no qual o raio do feixe passa de w_0 a $\sqrt{2}w_0$.

A energia dos pulsos não depende da posição do feixe, e pode ser calculada a partir da intensidade no foco, $I(0, r, t)$, através da equação:

$$E_p = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(0, r, t) r \, dr \, d\theta \, dt = \frac{\pi w_0^2}{2} I_0 \tau \left(\frac{2}{1,76} \right). \quad (3.15)$$

O fator multiplicativo $(2/1,76) = 1,1364$ é o único parâmetro que muda na equação 3.15 quando se trabalha com feixes de perfil temporal Gaussiano ou quadrado. Nesses casos, esse fator se torna 1,0650 e 1,0000, respectivamente.

Quatro características referentes ao feixe laser utilizado na técnica de varredura-z precisam ser medidas de forma independente: a largura do pulso τ , a energia do pulso E_p , a cintura do feixe w_0 (ou o intervalo de Rayleigh z_0) e o comprimento de onda λ . A intensidade máxima no foco e no eixo I_0 é calculada a partir de E_p , τ e w_0 através da equação 3.15.

As medidas de n_2 e β para amostras com diâmetros médios das partículas diferentes foram feitas em um momento diferente das medidas que comparam colóides com filmes finos e das medidas em função do campo magnético, e algumas características do feixe mudaram nesse intervalo de tempo. A tabela 3.3 apresenta as características do arranjo utilizado para cada série de experimentos, identificados pelas amostras com as quais se trabalhou. Os métodos utilizados para a caracterização do arranjo serão descritos a seguir.

Tabela 3.3: Características do arranjo de varredura-z utilizado neste trabalho.

Amostras	E_p (nJ)	τ (fs)	w_0 (μm)	z_0 (mm)	λ (nm)	I_0 (GW/cm ²)
CA1-CA8	27 ± 1	196 ± 3	$25,0 \pm 1,2$	$2,45 \pm 0,25$	800 ± 5	12 ± 1
CO1-CO3, FF1, FF2	23 ± 1	196 ± 3	$20,2 \pm 0,3$	$1,60 \pm 0,05$	800 ± 5	16 ± 1

Medida da energia do pulso

A energia de pulso foi medida com um medidor de potência laser (*power meter*) acoplado a um sensor de termopilha, na posição da amostra com o obturador aberto. A medida foi realizada a uma frequência de pulsos na faixa entre 1 MHz e 80 MHz, onde o sensor funciona de forma adequada. A energia de cada pulso é dada pela divisão da energia total que chega no sensor (E_T) pelo número de pulsos (N_p), em um certo intervalo de tempo Δt , como a equação 3.16 descreve:

$$E_p = \frac{E_T}{N_p} = \frac{\int_t^{t+\Delta t} P(t) dt}{f_p \Delta t} = \frac{\langle P(t) \rangle}{f_p}, \quad (3.16)$$

onde $\langle P(t) \rangle$ é a média temporal da potência em Δt , e f_p é a frequência de pulsos. O aquecimento do sensor de termopilha é proporcional à energia luminosa que o mesmo absorveu, e portanto, o *power meter* mede a potência média do feixe $\langle P(t) \rangle$. Se, além da potência dos pulsos, há no feixe também uma potência de fundo devida aos pulsos não rejeitados completamente (veja discussão da figura 3.16(b)), então:

- i) Mede-se a potência à frequência f_p , P_{f_p} ;

ii) Mede-se a potência à frequência $f_p = 0$, P_{fundo} , configurando-se o modulador eletro-óptico para rejeitar todos os pulsos;

iii) Calcula-se $\langle P(t) \rangle = P_{f_p} - P_{\text{fundo}}$;

iv) Calcula-se a energia de pulsos pela equação 3.16.

Em seguida, atenuadores foram colocados na linha do feixe para diminuir a energia de pulso, e a cada energia, foi medida a amplitude do sinal elétrico dos detectores D1 e D2 no osciloscópio. Como resultado, a figura 3.17 mostra que a amplitude do sinal elétrico é proporcional à energia de pulso, e, portanto, a equação 3.12 é válida.

Figura 3.17: Relação entre a amplitude do sinal elétrico do detector (ΔV), medida pelo osciloscópio, e a energia do pulso (E_p), medida com o *power meter*. *Inset*: relação entre os valores normalizados de ΔV e E_p .

Medida da largura do pulso

A dependência temporal de um pulso é simétrica com relação ao máximo de sua intensidade. A envoltória temporal de lasers pulsados geralmente possuem a forma Gaussiana ou secante hiperbólica quadrada, como é o caso do laser utilizado neste trabalho [69]. A largura do pulso é definida como a largura temporal dessa envoltória à meia altura (*FWHM - Full Width at Half Maximum*).

Para a obtenção da largura de pulso na escala de femtosegundos foi utilizada a técnica de autocorrelação óptica: um trem de pulsos incidente no autocorrelacionador é dividido em dois feixes, e um atraso temporal conhecido e variável é aplicado a um deles (ou a ambos).

Os feixes são então recombinados dentro de um cristal não linear de geração de segundo harmônico. A eficiência da geração do segundo harmônico depende da sobreposição dos pulsos dentro do cristal, e é máxima quando ambos pulsos se sobrepõem completamente (atraso temporal nulo). A sobreposição dos pulsos varia com a alteração do atraso temporal entre eles. Ao se correlacionar o atraso temporal com a intensidade de geração do segundo harmônico, obtêm-se a largura do pulso.

A largura do pulso foi medida para vários comprimentos de onda do laser Chameleon, a fim de caracterizá-lo e possibilitar experimentos futuros em outros comprimentos de onda. Como os pulsos do Chameleon não passam por etapas de compressão, sua largura não é constante com o comprimento de onda. Os resultados estão apresentados na figura 3.18, onde os erros correspondem à incerteza da técnica de autocorrelação para 1 medida. Para o comprimento de onda de 800 nm, foram realizadas cinco medidas e a incerteza apresentada na tabela 3.3 foi calculada como o desvio padrão das medidas.

Figura 3.18: Largura do pulso medida por autocorrelação óptica em função do comprimento de onda do laser Chameleon.

Medida da cintura do feixe

As medidas de w em cada posição z foram realizadas com a utilização de uma câmera *CMOS* e do programa Beam View Analyser, versão 2.1, ambos fornecidos pela Coherent. Nas medidas realizadas, foi possível observar que o feixe possui perfil Gaussiano TEM_{00} e é praticamente circular, com circularidade de 0,984, mas adotou-se o procedimento de

considerá-lo como elíptico e tomar w como a média dos dois semieixos da elipse. Ao se utilizar a relação $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ na equação 3.14, chega-se à equação 3.17:

$$w^2(z^2) = w_0^2 + \frac{1}{w_0^2} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^2 z^2. \quad (3.17)$$

A cintura do feixe é obtida como parâmetro de ajuste da equação 3.17 aos dados experimentais, conforme mostrado na figura 3.19, onde $\lambda = 800 \text{ nm}$ foi considerada constante.

Figura 3.19: Medida da cintura do feixe pelo ajuste da equação 3.17 aos valores de $w^2(z^2)$ medidos com a câmera *CMOS*.

Medida da comprimento de onda

O comprimento de onda do laser foi medido com um espectrômetro USB4000, da Ocean Optics, integrado ao laser durante sua fabricação. Parte do feixe é direcionada ao espectrômetro antes do orifício de saída do laser, e a saída elétrica do espectrômetro é conecta a um computador. O comprimento de onda é medido com o auxílio do programa SpectraSuite versão 2.0.162, desenvolvido pela Ocean Optics. Embora o controlador do laser permita a

escolha de λ de uma em uma unidade, o feixe de saída possui uma distribuição, simétrica em torno de um pico, de comprimentos de onda. A figura 3.20 apresenta os valores de λ selecionados no controlador (λ_{NOMINAL}) versus os valores de pico da distribuição (λ_{MEDIDO}). As incertezas correspondem à largura da distribuição à meia altura. O valor da incerteza no comprimento de onda de ± 5 nm, apresentado na tabela 3.3, corresponde à metade da largura da distribuição à meia altura, medida com o espectrofotômetro USB4000.

Figura 3.20: Comprimentos de onda selecionados no controlador do laser Chameleon (λ_{NOMINAL}) versus comprimento de onda medido por espectrometria (λ_{MEDIDO}).

3.4.3 Testes de acurácia

Para a verificação da confiabilidade dos resultados da varredura-z do arranjo utilizado neste trabalho, foram efetuadas nele medidas para uma amostra padrão sólida e policristalina de seleneto de zinco (ZnSe), com 2 mm de espessura. Os valores medidos com o arranjo foram $n_2 = 2,2(6) \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\beta = 3,8(5) \text{ cm/GW}$. Esses valores estão coerentes com valores encontrados na literatura [71], para o comprimento de onda de 800 nm, utilizado nessas medidas. Além disso, foram feitas medidas de n_2 para uma amostra líquida de dissulfeto de carbono (CS_2), e obtivemos o valor de $n_2 = 3,2(3) \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$, também de acordo

com a literatura [72]. Para o CS_2 , os experimentos com ou sem a utilização do obturador eletromecânico apresentam o mesmo resultado, conforme é discutido no apêndice C.

As figuras 3.21(a) e (b) apresentam os resultados das medidas de n_z para o CS_2 e β para o ZnSe , respectivamente. Os valores de w_0 e z_0 utilizados são os mesmos medidos com a câmera *CMOS*. Esses resultados mostram que o arranjo experimental está devidamente caracterizado e os métodos experimentais estão adequados pois reproduzem medidas já realizadas em outros laboratórios com acurácia.

Figura 3.21: Resultados de varredura-z para verificação da acurácia do arranjo. (a) geometria CA e ajuste com a equação 3.10 nos dados experimentais para a amostra de CS_2 . (b) geometria OA e ajuste com a equação 3.11 para a amostra de ZnSe .

Resultados e Discussões

Neste capítulo, primeiramente serão mostrados os resultados que evidenciam efeitos de origem térmica nas amostras coloidais em sinais de varredura-z, e também a importância do modulador eletro-óptico e do obturador eletromecânico para eliminá-los ou minimizá-los, e dessa forma obter sinais de origem puramente eletrônica. Após isso, serão abordados os efeitos que o tamanho das nanopartículas produzem nas medidas das propriedades ópticas não lineares. Também será discutida a influência, nos resultados, da aplicação de campo magnético na amostra. Finalmente, os resultados de várias medidas de não linearidades absorptivas serão combinados para a obtenção da seção de choque de absorção de dois fótons da magnetita.

4.1 Efeitos térmicos nos resultados de varredura-z

Um laser pulsado em femtosegundos, como o utilizado neste trabalho, pode em princípio aquecer a amostra localmente, isto é, na região iluminada da mesma. Poderá ocorrer uma mudança local de temperatura da amostra se a parte da energia do pulso absorvida pela mesma for convertida em calor, e se o intervalo entre os pulsos não for suficiente para a difusão deste calor. Nesse caso, os dados da varredura-z serão provenientes, pelo menos em parte, de fenômenos ópticos não lineares de origem térmica.

Para investigar se tais efeitos também ocorrem na medidas realizadas com feixe pulsado no arranjo de varredura-z, no comprimento de onda de 800 nm, foram realizados experimentos de varredura-z variando-se, com a utilização do modulador eletro-óptico, a frequência dos

pulsos, o que equivale a alterar o intervalo de tempo entre eles. Nessas experiências, o obturador eletromecânico não foi utilizado. A figura 4.1 apresenta o resultado dos valores de n_2^* e β^* , obtidos pelo ajuste das equações 3.10 e 3.11 aos dados de varredura-z CA e OA, respectivamente, para cada frequência de pulso. O símbolo * foi colocado para que não se confunda esses valores com o coeficiente Kerr óptico n_2 , nem com o coeficiente de absorção de dois fótons β . Pela figura 4.1(a), pode-se observar que n_2^* aumenta para frequências maiores que 10 kHz (intervalo entre pulsos menores que 0,1 ms) e o mesmo ocorre com β^* na figura 4.1(b). Como n_2 e β de origem eletrônica não dependem da frequência dos pulsos, as mudanças nos sinais de varredura-z com a frequência podem ter origem térmica.

Figura 4.1: Parâmetros n_2^* e β^* calculados pelos ajustes das equações 3.10 e 3.11 aos dados experimentais de varredura-z nas configurações CA (a) e OA (b), respectivamente, realizados com diferentes frequências de pulso. Experimentos realizados com a amostra CO3.

Resultados anteriores já demonstraram dois efeitos que ocorrem em ferrofluidos quando é realizada a varredura-z com laser de perfil Gaussiano e potência contínua (*Continuous Wave - CW*) [39, 73, 74, 75]. O primeiro é o chamado efeito de lente térmica [76, 77]: o gradiente local de temperatura na região iluminada do material cria um gradiente de índice de refração, levando o feixe transmitido pela amostra nesta região a convergir (ou divergir).

Diz-se, nesses casos, que a amostra se tornou uma lente térmica convergente (ou divergente). O caráter de lente convergente ou divergente depende principalmente do tipo de material que compõe a amostra. O segundo efeito é o chamado efeito Soret [75, 78]: termodifusão das nanopartículas em direção à região iluminada da amostra ou se movendo para fora da região iluminada, o que depende também das características do material que compõe a amostra. O gradiente de concentração de partículas também leva o feixe a convergir (ou divergir), e nesse caso diz-se que a amostra se tornou uma lente de matéria. O efeito Soret também causa mudanças na transmitância da luz através da amostra, por haver uma concentração maior ou menor de nanopartículas na região iluminada.

Tais efeitos também produzem sinais ópticos não lineares, de origem térmica, nos experimentos de varredura- z . No caso da lente térmica, o índice de refração se altera proporcionalmente ao gradiente de temperatura ΔT , produzindo uma curva típica de refração não linear no sinal de varredura- z CA. No caso do efeito Soret, além da mudança no índice de refração por causa do gradiente de concentração ΔC , que produz curvas típicas de refração não linear na varredura- z CA, há também uma mudança de concentração na região iluminada da amostra mais acentuada quando ela se encontra na região próxima do foco (região de intensidade maior). Isso causa uma mudança na absorção da luz pela amostra que depende da posição z e produz curvas típicas de absorção não linear na varredura- z OA.

Para investigar a origem da mudança dos sinais de varredura- z com a frequência, foi realizado um experimento onde a amostra foi fixada em algumas posições z enquanto a transmitância através da amostra foi medida em função do tempo. A figura 4.2 apresenta os resultados dessas medidas para as configurações CA e OA.

Para a geometria CA (figura 4.2(a)), ao se analisar T_N para frequência de pulsos de 10^6 Hz nas posições anterior ($z = -7$ mm) e posterior ($z = 5$ mm) ao foco, correspondentes ao vale e ao pico da curva de varredura- z , respectivamente, nota-se que seu valor evolui entre a escala de tempo de unidades a centenas de milissegundos. Essa escala de tempo corresponde aos efeitos de lente térmica e também o início do efeito Soret [74, 75, 79]. Esse resultado claramente mostra que o aumento no módulo de n_2^* da figura 4.1(a) ocorreu devido a esses efeitos, por causa de sua escala de tempo típica.

Figura 4.2: Evolução temporal da transmitância normalizada T_N . (a) com frequência de pulsos 10^6 Hz em posições z fixas: para geometria OA, $z = 0$ mm; para geometria CA, $z = -7$ mm e $z = 5$ mm. (b) Na posição $z = 0$ mm para geometria OA com frequência de pulsos de 10^6 Hz e 10^2 Hz.

Para a geometria OA (figura 4.2(a) e (b)), ao se analisar T_N para frequência de pulsos de 10^6 Hz na posição focal ($z = 0$ mm), observa-se que não há evolução considerável na escala de milissegundos, mas seu valor se altera bastante durante dezenas a centenas de segundos. Quando, após iluminar a amostra por cerca de 700 s a 10^6 Hz, diminui-se a frequência de pulsos para 10^2 Hz, o valor de T_N voltou ao seu valor inicial após cerca de 300 s. Essas escalas de tempo são típicas do fenômeno de termodifusão (efeito Soret) para ferrofluidos, o que também evidencia que este é o fenômeno responsável pelo aumento do módulo de β^* da figura 4.1(b).

Como uma corrida de varredura- z pode demorar de minutos a horas, dependendo da quantidade de dados adquiridos por posição z e do sistema de deslocamento da amostra, os resultados medidos correspondem a uma média da evolução temporal de T_N . Esses resultados mostram que deve-se trabalhar a baixas frequências de pulsos para se evitar os efeitos de lente térmica e Soret nos resultados da varredura- z com lasers pulsados. O principal motivo para a utilização do modulador eletro-óptico no arranjo de varredura- z , portanto, é diminuir

a frequência dos pulsos. O valor mínimo da frequência dependerá da amostra utilizada. Para a amostra CO3, frequências abaixo de 10 kHz são suficientes. Alguns trabalhos na literatura foram feitos sem esse cuidado, e indicam valores de n_2 e β muitas ordens de grandeza diferentes entre si [40, 80, 81, 82]. Tais valores não podem ser interpretados como provenientes de efeitos puramente eletrônicos, como o Kerr óptico e a absorção de dois fótons.

O próximo passo para a minimização dos efeitos não lineares de origem térmica foi a utilização do obturador eletromecânico. Para a amostra coloidal, o sinal de varredura-z sem o uso do obturador é maior e mais assimétrico do que o sinal com o obturador, tanto para a geometria CA quanto para a OA, conforme é mostrado nas figuras 4.3(a) e (b). Além disso, as equações 3.10 e 3.11 se ajustam bem aos dados obtidos com o obturador, mas não aos dados obtidos sem ele. Para a amostra de filme fino, entretanto, os sinais de varredura-z com e sem a utilização do obturador coincidem, dentro das incertezas experimentais, e os ajustes com as equações 3.10 e 3.11 são razoáveis, conforme é mostrado nas figuras 4.3(c) e (d).

Como está detalhado no capítulo 3 (veja figura 3.16), sem a utilização do obturador, uma pequena parte do pulsos rejeitados pelo modulador eletro-óptico durante a diminuição da frequência de 80 MHz para 1 kHz ainda permanece no feixe, e conjuntamente produzem uma potência de fundo de cerca de 4 mW. Essa energia é suficiente para produzir os efeitos de lente térmica e termodifusão das partículas no sinal de varredura-z. Nesse caso, também observou-se uma evolução temporal do sinal nas escalas de milisegundos e de segundos, de forma semelhante à observada na figura 4.2. Já para a amostra de filme fino, o efeito de lente térmica diminuiu, além das partículas serem impedidas de sofrer termodifusão por estarem “imobilizadas” na estrutura do filme.

Para as medidas com o obturador, mede-se o sinal elétrico no detector causado pelo primeiro pulso transmitido pela amostra após a abertura da janela do obturador. Antes disso, a janela estava fechada e os efeitos térmicos relaxaram. O tempo para a abertura completa da janela do obturador é cerca de $700 \mu\text{s}$, intervalo esse insuficiente para a formação do efeito de termodifusão, e, se existe algum efeito de lente térmica, o mesmo está ainda em seu início, fornecendo uma contribuição pequena ao sinal de varredura-z CA. Portanto, o procedimento com a medida do primeiro pulso após a abertura do obturador minimiza os efeitos de origem térmica no sinal de varredura-z.

Figura 4.3: Transmitância normalizada em função da posição da amostra z com (○) e sem (■) a utilização do obturador eletromecânico. (a) e (b) apresentam os resultados da varredura- z CA e OA, respectivamente, para a amostra CO2. Os insets apresentam os dados (○) em outra escala. (c) e (d) apresentam os resultados da varredura- z CA e OA, respectivamente, para a amostra FF2. As curvas sólidas são os ajustes com a equação 3.10 para CA e com 3.11 para OA.

O uso do obturador no arranjo, para amostras sem efeito térmico, foi validado com medidas de varredura- z na geometria CA com amostra de CS_2 . Nelas, as transmitâncias normalizadas com e sem a utilização do obturador são as mesmas, pois o CS_2 sofre menos influência de efeitos térmicos do que os colóides. Os resultados estão apresentados no apêndice C.

4.2 Influência do diâmetro das nanopartículas nas propriedades ópticas não lineares

Esta parte do presente trabalho foi realizada com as amostras CA1 a CA8, nas condições experimentais da varredura-z descritas na tabela 3.3 do capítulo 3. Através do ajuste das equações 3.10 e 3.11 aos dados de varredura-z, obtivemos os valores de n_2 e β para cada amostra. As incertezas nessas medidas foram calculadas a partir da propagação das incertezas da energia do pulso, cintura do feixe, largura do pulso e incertezas do ajuste. Os valores de n_2 e β para essas amostras estão apresentados em função do diâmetro das nanopartículas (medidos por *XRD*) na figura 4.4(a) e (b), respectivamente.

Observa-se que o valor de β diminui quando o diâmetro da partícula diminui, mas é independente do revestimento da nanopartícula, dentro das incertezas experimentais. Entretanto, para o índice de refração não linear n_2 , não se observa uma tendência clara. Seus valores são menores para as partículas de tamanhos intermediários.

As partes real e imaginária da susceptibilidade óptica de terceira ordem $\chi^{(3)}$ são obtidas através das equações 2.24 e 2.25, respectivamente. Seus valores são apresentados em função dos diâmetros das nanopartículas (medidos por *XRD*) na figura 4.5. Como era de se esperar, o comportamento segue o mesmo padrão da figura 4.4, pois há uma relação linear entre n_2 e $\text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)}$ e entre β e $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)}$. Nota-se que, como o colóide é isotrópico, os valores calculados correspondem aos seus elementos da susceptibilidade $\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)}$, conforme discussão feita no capítulo 2. Entretanto, as coordenadas x , y e z , neste caso, dizem respeito às direções ao longo da largura, altura e espessura da célula da amostra, respectivamente, e não dizem respeito a nenhuma orientação específica dos planos cristalográficos da magnetita, já que cada nanopartícula está orientada em uma direção diferente. Nesse caso, $\chi_{xxxx}^{(3)}$ corresponde a uma média do $\chi^{(3)}$ da magnetita de todas as orientações possíveis.

Para investigar uma eventual resposta óptica não linear das moléculas de surfactantes sozinhas, ou seja, sem a magnetita, foram feitos experimentos de varredura-z com soluções aquosas saturadas de ácido cítrico, dextrano, e fosfatidilcolina; soluções saturadas de quitosana em ácido acético e óleo oleico puro. As condições experimentais foram as mesmas

Figura 4.4: Medidas do índice de refração não linear n_2 (a) e do coeficiente de absorção não linear β (b) em função do diâmetro das partículas D_{XRD} . As amostras são: • CA1, ■ CA2, ◇ CA3, △ CA4, ▲ CA5, ◆ CA6, □ CA7 e ○ CA8.

utilizadas nas medidas das amostras CA1-CA8. Nenhuma dessas soluções apresentou índice de refração ou coeficiente de absorção não lineares detectáveis no arranjo utilizado. Pela relação sinal-ruído mínima do arranjo, estimou-se que a n_2 e β dessas soluções são, pelo menos, 20 e 10 vezes menores, respectivamente, do que as medidas com os ferrofluidos. Além disso, as concentrações dessas moléculas nos ferrofluidos são muito menores do que as concentrações das soluções saturadas, de onde se conclui que as propriedades ópticas não lineares dos ferrofluidos provêm da magnetita presente no núcleo das nanopartículas.

O mecanismo da absorção não linear é atribuído, neste trabalho, à absorção de dois fótons. O comprimento de onda do feixe, 800(5) nm, corresponde à energia de fóton de 1,55(2) eV, o que faz com que a energia de transição pela absorção de dois fótons esteja na faixa entre 3,06 e 3,14 eV, correspondente à transição eletrônica $[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_e$, do tipo *IVCT* (veja a tabela 2.1 e a discussão sobre a estrutura eletrônica da magnetita no capítulo

Figura 4.5: Medidas da parte real (a) e da parte imaginária (b) de $\chi_{xxx}^{(3)}$ em função do diâmetro das partículas D_{XRD} . As amostras são: • CA1, ■ CA2, ◇ CA3, △ CA4, ▲ CA5, ◆ CA6, □ CA7 e ○ CA8.

2). Além disso, a energia de transição de dois fótons também corresponde ao *gap* óptico de 3,0(1) eV, determinado por *UV-VIS-NIR*, e a energia de transição de um fóton está abaixo do *gap* óptico de 2,0(1) eV, conforme apresentado no capítulo 3.

Alguns mecanismos possíveis para a interpretação do comportamento decrescente do valor de β com o diâmetro das nanopartículas serão fornecidos a seguir. Primeiramente, mudanças na energia da transição $[\text{Fe}^{2+}]_{t2g} \rightarrow (\text{Fe}^{2+})_e$ ou na estrutura das sub-bandas envolvidas nessa transição poderiam explicar tais comportamentos. Os valores medidos para o *gap* óptico das amostras não mudam com o tamanho das nanopartículas, dentro de uma incerteza de cerca de 3,5%, dando suporte à ideia de que a energia dessa transição não se altera consideravelmente, e restando a hipótese de mudança na estrutura das sub-bandas. Em segundo lugar, é conhecido que a superfície das nanopartículas de magnetita possui uma camada de spins desorientados, diferentemente do interior das mesmas, que possui orientação

de spins [83, 84]. Como a fração volumétrica de unidades de Fe_3O_4 é a mesma para as amostras CA1 a CA8, ao se modificar o diâmetro das partículas, apenas se distribui o volume da magnetita em mais partículas pequenas ou em menos partículas grandes. A diminuição no diâmetro das nanopartículas por um fator 2 leva a um aumento na relação superfície-volume também por um fator 2. Se o núcleo e a superfície das nanopartículas possuem diferentes estruturas de banda, eles podem absorver a luz de forma diferente. Nesse caso, para as nanopartículas menores, a contribuição da camada de spins desorientados na absorção óptica pode ser maior, diminuindo o valor de β .

4.3 Determinação da seção de choque de absorção de dois fótons

Para a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons, foi necessário trabalhar com amostras mais concentradas, ou seja, as amostras CO1 a CO3, FF1 e FF2. O uso do obturador eletromecânico foi de fundamental importância para a eliminação dos efeitos térmicos, conforme descrito na seção 4.1. Os valores de n_2 e β para cada amostra foram obtidos através do ajuste das equações 3.10 e 3.11 aos dados de varredura-z.

A figura 4.6 apresenta os resultados obtidos para as diferentes amostras, em função do número de unidades de Fe_3O_4 por cm^3 , N , determinado conforme procedimento descrito no capítulo 3 (veja equações 3.4, 3.6 e 3.7). Nesta figura também são apresentados os valores de n_2 e β do óleo isoparafínico, óleo de éster sintético, medidos por meio da varredura-z nas mesmas condições das amostras, em porta-amostras de $50\ \mu\text{m}$. Além disso, porta-amostras com água e a própria lâmina de microscópio foram estudados separadamente, mas apresentam valores de absorção e refração não lineares abaixo dos limites de detecção do arranjo. Seus dados de transmitância normalizada apresentam dispersão de pontos em torno do valor constante $T_N(z) = 1.000$. Mesmo assim, pode-se ajustar as equações 3.10 e 3.11 em torno da dispersão de dados para estimar os valores máximos dos parâmetros ópticos não lineares do vidro e da água. Esse procedimento levou à estimativa de valores pelos menos duas ordens de grandeza inferiores aos valores das amostras de ferrofluido, ou seja, $n_2 < 0,03 \times 10^{-14}\ \text{cm}^2/\text{W}$

and $\beta < 0,01 \text{ cm/GW}$ para a água ou o vidro. Portanto, a contribuição deles nos resultados obtidos é desprezível. O apêndice C apresenta os dados dessas medidas.

Figura 4.6: Índice de refração não linear n_2 (a) e coeficiente de absorção de dois fótons β (b) em função do número de unidade de Fe_3O_4 por cm^3 , para as amostras: $\bullet$ CO1, $\circ$ CO2, $\blacksquare$ CO3, $\blacktriangle$ FF1, ∇ FF2, e para amostras de: $\diamond$ óleo de éster sintético, $\blacklozenge$ óleo isoparafínico e $\triangleright$ água (ou o vidro da lâmina de microscópio). A linha sólida é o ajuste da equação 2.12 aos pontos.

É possível observar, pela figura 4.6(a), que o índice de refração não linear obtido para a amostra de baixa concentração é próximo ao dos óleos, indicando uma possível contribuição dos mesmos nos sinais de varredura-z CA. Ao se aumentar a concentração para $N = 7,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o valor de n_2 aumenta em módulo para cerca de $-15 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, e depois diminui com N até cerca de $-8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$. Há algumas possibilidades para explicar o comportamento dos valores de n_2 . Primeiramente, a contribuição do óleo não deve ser desprezada. Além disso, as nanopartículas em baixa ou alta concentração apresentam valores de n_2 diferentes pois o mesmo é proporcional à densidade de unidades polarizáveis por

volume. Há também a consideração de que a forma da polarização não linear se alterar quando as partículas estão em forma de filme ou em colóide pela mudança no meio onde estão inseridas. Por fim, os efeitos térmicos, principalmente o efeito de lente térmica, podem não ter sido completamente eliminados com o procedimento de utilização do obturador mecânico: como o intervalo de tempo para a abertura completa da janela do mesmo é de cerca de $700\ \mu\text{s}$, pode ser que o fenômeno de lente térmica já apresente seu início neste intervalo de tempo. Investigar cada uma dessas possibilidades sobre o comportamento de n_2 envolve estudos específicos, que podem ser alvos de trabalhos futuros.

A figura 4.6(b) mostra um comportamento linear de β com N . Primeiramente, há de se observar que os óleos e o efeito de lente térmica não afetam os valores de absorção de dois fótons. Além disso, é esperado que β seja proporcional à N , com a constante de proporcionalidade sendo a seção de choque de absorção de dois fótons dividida pela energia do fóton, $\sigma_{2\text{PA}}/(\hbar\omega)$, conforme foi exposto no capítulo 2, através da equação 2.12. O ajuste desta equação aos dados da figura 4.6(b) possibilita a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons da magnetita, no comprimento de onda de 800 nm. Foi obtido o valor $\sigma_{2\text{PA}} = 50(2)\ \text{GM}$, sendo ($1\ \text{GM} = 10^{-50}\ \text{cm}^4\ \text{s}\ \text{fóton}^{-1}$). Não foram encontrados outros trabalhos na literatura com a determinação de tal grandeza para Fe_3O_4 anteriores a este trabalho.

4.4 Influência da aplicação de campo magnético nas propriedades ópticas não lineares

4.4.1 Resultados de microscopia óptica

A figura 4.7 apresenta imagens de microscopia óptica obtidas após a aplicação do campo de 300 Oe na amostra de base aquosa CA8. Após a aquisição de quatro imagens por minuto, foi executada, via programa ImageJ, uma rotina para a contagem das microestruturas em forma de cadeias que se formam na direção do campo aplicado, bem como para o cálculo do comprimento médio dessas estruturas. Cerca de um segundo após a aplicação do campo, não é possível visualizar a formação de estruturas nessas imagens, conforme figuras 4.7(a)

e (b). Após alguns minutos, já se observa a formação de algumas cadeias micrométricas na direção do campo magnético, conforme figuras 4.7(c) e (d).

Figura 4.7: Imagens de microscopia óptica para a amostra CA8 sob aplicação de um campo de $H = 300$ Oe. (a) e (b) cerca de 1 s após a aplicação do campo. (c) e (d) cerca de 5 min após a aplicação do campo. As imagens (b) e (d) são resultantes da rotina de contagens de cadeias micrométricas executada com o programa ImageJ.

O resultado da medida do comprimento médio das microestruturas é apresentado na figura 4.8. Observa-se que o tamanho aumenta até cerca de 10 min após a aplicação do campo, e depois se estabiliza no comprimento médio de $39 \mu\text{m}$. A espessura dessas microestruturas não puderam ser medidas pela microscopia, pois estão em sua faixa mínima de resolução, de cerca de unidades de micrometros. Esse comprimento médio indica que os aglomerados são formados por empacotamento de várias cadeias de nanopartículas, que aumenta e se estabiliza na escala de tempo de minutos.

A dinâmica da formação dessas estruturas micrométricas já é conhecida na literatura [41, 42, 43, 44, 45], mas o estudo destas amostras na varredura-z apresentou curvas de transmitância normalizada cujos valores variavam mais de 200 %, principalmente na região focal, sem uma clara dependência com a posição da amostra. Ao se colocar um anteparo na frente dos detectores, observou-se nele a formação aleatória de pontos de luminosidade mais intensos e de manchas escuras, que evoluíam com o tempo. Tais efeitos são provenientes de espalhamento de luz, e seu caráter dinâmico e intenso impossibilitou a medida de n_2 e β com

Figura 4.8: Comprimento médio dos aglomerados de nanopartículas em forma de cadeias empacotadas.

o arranjo de varredura-z deste trabalho. Para valores inferiores de campo magnético (cerca de 30 Oe), onde o espalhamento não ocorreu, também não se observaram mudanças no sinal de varredura-z com relação aos estudos sem campo.

Optou-se então, por trabalhar com a amostra de base oleosa CO1 e com o filme fino FF2, ao invés de alguma amostra de série CA1 a CA8. Para CO1 e FF2, as medidas de microscopia óptica não apresentaram formação de microestruturas, pois suas imagens ficaram semelhantes às das figuras 4.7(a) e (b), mesmo com a amostra sob um campo de 2700 Oe durante mais de duas horas. Para a amostra FF2, as estruturas não se formam por causa da imobilização das nanopartículas. Para a amostra CO1, como o óleo é mais viscoso que a água, o mesmo dificulta a formação dos aglomerados maiores de cadeias de nanopartículas. Se as cadeias se formaram com a aplicação do campo nestas amostras, as mesmas possuem dimensões inferiores a unidades de micrometros. Nesse caso, elas não podem ser observadas por microscopia óptica por possuírem dimensões inferiores à resolução do microscópio óptico. Entretanto, essas amostras foram passíveis de estudo via *SAXS*, *UV-VIS-NIR* e varredura-z, conforme discutido a seguir.

A escolha da amostra CO1 dentre a série CO1 a CO3, para os experimentos com aplicação de campo, foi devida a esta amostra apresentar melhor relação sinal-ruído nas curvas de

varredura-z. Já a escolha da amostra FF2, ao invés da FF1, foi devida à melhor evaporação do solvente na FF2. Há de se observar que o diâmetro médio das nanopartículas é aproximadamente o mesmo para CO1 ou FF2, e o material do qual elas são compostas é o mesmo (magnetita).

4.4.2 Resultados de *SAXS*

As imagens de espalhamento de raios X a baixos ângulos para o ferrofluido APG512A, do qual são feitas as amostras CO1, CO2 e FF1, apresentam intensidade constante ao longo do ângulo azimutal ϕ , para um módulo de vetor de espalhamento q fixo, quando a amostra não está sob campo magnético, conforme pode-se observar na figura 4.9(a). Isso é um indicativo de que a amostra é isotrópica. Entretanto, ao se aplicar na amostra um campo $H = 1000$ Oe, segundo a direção horizontal, a imagem de *SAXS* qualitativamente apresenta anisotropia. A intensidade de espalhamento é maior na direção vertical, conforme pode-se observar na figura 4.9(b). O espalhamento preferencialmente vertical indica a presença de estruturas horizontais na amostra, que se formaram com a aplicação do campo. Os experimentos de *SAXS* sem aplicação de campo magnético foram também realizados com o ferrofluido EMG911, do qual são feitas as amostras CO3 e FF2. Os resultados indicam que esse ferrofluido também é isotrópico na ausência de campo.

Figura 4.9: Imagens obtidas pelo detector Pilatus correspondentes às intensidades de espalhamento de raios X a baixos ângulos, para o ferrofluido APG512A na ausência de campo magnético (a) e sob o campo horizontal de $H = 1000$ Oe (b). A escala na lateral da figura corresponde à quantidade de fótons que atingem o detector durante o intervalo de tempo de medida.

Para uma análise quantitativa, a intensidade de raios X em cada ponto da imagem bi-dimensional que se forma no detector, $I(q, \phi)$, é obtida através da leitura dos níveis de intensidade dos pixels desses pontos. $I(q, \phi)$ é denotada apenas como $I(q)$ ou $I(\phi)$ quando ela é integrada ao longo de ϕ ou q , respectivamente. Para o estudo do espalhamento anisotrópico, $I(q, \phi)$ foi integrada em faixas de 20° no ângulo ϕ , nas direções horizontal e vertical. Essas integrações são aqui chamadas de corte horizontal e corte vertical, respectivamente.

Para a amostra na ausência de campo magnético, $I(q)$ nos cortes horizontal e vertical apresentam o mesmo comportamento entre si, e também o mesmo comportamento da integração de $I(q, \phi)$ ao longo de 360° em ϕ . O resultado dessa última integração é apresentada na figura 4.10(a). Já para a amostra sob campo magnético horizontal, o comportamento de $I(q)$ nos cortes horizontal e vertical são claramente distintos, conforme é mostrado na figura 4.10(b).

Além disso, as direções de maior espalhamento podem ser obtidas através do gráfico de $I(q, \phi)$ integrado ao longo de q na região de maior espalhamento anisotrópico. Na figura 4.10(c), a intensidade integrada em q é apresentada em função de ϕ . Na ausência de campo, a intensidade é aproximadamente constante com o ângulo ϕ , indicando que se trata de uma amostra isotrópica. Com a aplicação de campo magnético, há picos de espalhamento em $\phi \approx 90^\circ$ e $\phi \approx 270^\circ$, compatível com espalhamento por estruturas horizontais.

A intensidade de espalhamento pode depender do formato das nanopartículas, da interação entre elas e da formação de agregados. O formato das partículas geralmente é modelado como um fator de forma no cálculo de $I(q)$, enquanto a contribuição dos agregados e da interação entre as partículas é modelado como fatores de estrutura no cálculo de $I(q)$, conforme descrito em detalhes a seguir.

Utilizando um modelo de partículas esféricas homogêneas de raio R , a amplitude do fator de forma, $F(q, R)$, é dada pela equação 4.1 [85]:

$$F(q, R) = \left(\frac{4\pi R^3}{3} \right) \frac{3[\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^3}. \quad (4.1)$$

Além disso, dependendo da concentração de nanopartículas do sistema espalhador, as intensidades espalhadas pelas diferentes partículas podem sofrer interferência entre si. Para

Figura 4.10: Resultados de *SAXS* para o ferrofluido APG512A na ausência e sob aplicação de campo magnético. (a) e (b): padrões de intensidade de espalhamento em função de q para $H = 0$ e $H = 1000$ Oe, respectivamente. Em (b), os dados foram integrados em uma faixa de 20° em ϕ nas direções horizontal ($\circ$) e vertical ($\bullet$). As linhas sólidas em (a) e (b) são ajustes da equação 4.4 aos dados. (c) intensidade integrada ao longo de q para $H = 0$ ($\circ$) e $H = 1000$ Oe ($\bullet$), apresentada em função de ϕ .

descrever esse comportamento, atribui-se um fator de estrutura, que contém também informações sobre a interação entre as partículas. Utilizamos o modelo desenvolvido por David Kinning e Edwin Thomas no ano de 1984 [86]. Seu modelo descreve o fator de estrutura S_{HS} como função do raio de esferas rígidas interagentes R_{HS} e da fração volumétrica das esferas φ_{HS} , através da equação 4.2 [85, 86]. O subscrito HS se refere à esfera rígida (*Hard-Sphere*).

$$S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \varphi_{\text{HS}}, q) = \frac{1}{1 + 24\varphi_{\text{HS}}G(2R_{\text{HS}}q)/(2R_{\text{HS}}q)}, \quad (4.2)$$

onde $\varphi_{\text{HS}} = 4\pi R_{\text{HS}}^3 n_p / 3$, sendo n_p o número de esferas rígidas por centímetro cúbico e

$$G(A) = \frac{\alpha_{\text{HS}}(\sin A - A \cos A)}{A^2} + \frac{\beta_{\text{HS}}[2A \sin A + (2 - A^2)\cos A - 2]}{A^3} + \frac{\gamma_{\text{HS}}\{-A^4 \cos A + 4[(3A^2 - 6)\cos A + (A^3 - 6A)\sin A + 6]\}}{A^5},$$

com

$$\alpha_{\text{HS}} = \frac{(1 + 2\varphi_{\text{HS}})^2}{(1 - \varphi_{\text{HS}})^4}, \quad \beta_{\text{HS}} = \frac{-6\varphi_{\text{HS}}(1 + \varphi_{\text{HS}}/2)^2}{(1 - \varphi_{\text{HS}})^4}, \quad \text{e} \quad \gamma_{\text{HS}} = \frac{\varphi_{\text{HS}}\alpha_{\text{HS}}}{2}.$$

A contribuição dos agregados formados na amostra, com a aplicação de campo magnético, no comportamento de $I(q)$, foi modelada através de um fator de estrutura adicional $S_G(R_G, q)$ apresentado na equação 4.3 [87]. Ele leva em conta o giro dos agregados em torno do eixo mostrado na figura 4.11, com o raio de giro total R_G .

$$S_G(R_G, q) = 1 + S_{CG} \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right), \quad (4.3)$$

onde a constante S_{CG} representa um fator de escala.

Figura 4.11: Modelo para os agregado das nanopartículas com raio R e raio de giro R_G .

O modelo final, portanto, foi o do espalhamento por um sistema de esferas rígidas interagentes de raio R , com polidispersidade σ , que podem formar agregados com raio de giro R_G e cujo raio médio de interação é R_{HS} . Esse modelo é descrito pela equação 4.4:

$$I(q) = S_c \left(\int_0^\infty D(R) F^2(q, R) dR \right) S_{HS}(R_{HS}, \varphi_{HS}, q) S_G(R_G, q) + I_F, \quad (4.4)$$

onde as constantes I_F e S_c representam a intensidade de fundo e o fator de escala, respectivamente. $D(R)$ é a distribuição numérica dos raios das esferas. Para descrevê-la, foi utilizada a distribuição de Schulz-Zimm da equação 4.5, com raio central R_0 , e com o parâmetro x relacionado com a polidispersidade relativa σ_R/R_0 através de $x = (\sigma_R/R_0)^{-2} - 1$:

$$D(R) = \left(\frac{x+1}{R_0} \right) \frac{R^x}{\Gamma(x+1)} \exp \left[-(x+1) \frac{R}{R_0} \right], \quad (4.5)$$

onde $\Gamma(x+1) = \int_0^\infty e^{-t} t^x dt$ é a função gama.

Para o ajuste da equação 4.4 nos dados experimentais que descrevem $I(q)$ do ferrofluido EMG911, fixou-se $S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \varphi_{\text{HS}}, q) = 1$, pois, como a amostra não é muito concentrada, não se considerou a interação entre as partículas. Já para o ferrofluido APG512A, que é cerca de três vezes mais concentrado que o EMG911, utilizou-se $S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \varphi_{\text{HS}}, q)$ descrito pela equação 4.2 durante o ajuste da equação 4.4 nos dados experimentais da figura 4.10(a). Além disso, sem aplicação de campo, o fator de estrutura para os aglomerados é fixado como $S_{\text{G}}(R_{\text{G}}, q) = 1$. Com aplicação do campo, como há uma tendência de orientação dos aglomerados na direção horizontal, utiliza-se $S_{\text{G}}(R_{\text{G}}, q)$ dado pela equação 4.3 para o ajuste da equação 4.4 nos dados experimentais de $I(q)$ do corte horizontal (figura 4.10(b) (o)).

Os resultados dos ajustes da equação 4.4 nos dados experimentais de *SAXS* estão apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos através do ajuste da equação 4.4 ao dados de *SAXS* para os casos com e sem a aplicação de campo magnético.

Amostra	Parâmetro	$H = 0$	$H = 1000 \text{ Oe}$	
		Circunferência completa	Corte Horizontal	Corte Vertical
EMG911	R_0 (nm)	$3,4 \pm 0,1$	—	—
	σ_R (nm)	$1,4 \pm 0,1$	—	—
APG512A	R_0 (nm)	$3,03 \pm 0,09$	$2,45 \pm 0,24$	$3,49 \pm 0,10$
	σ_R (nm)	$1,39 \pm 0,04$	$1,35 \pm 0,04$	$1,38 \pm 0,06$
	φ_{HS} (%)	$8,1 \pm 0,5$	$8,1 \pm 0,7$	$7,9 \pm 0,9$
	R_{HS} (nm)	$6,26 \pm 0,15$	$6,49 \pm 0,29$	$6,06 \pm 0,22$
	R_{G} (nm)	—	$18,2 \pm 1,5$	—

A figura 4.12 apresenta a distribuição dos raios das nanopartículas, descrita pela equação 4.5, com os valores de R_0 e σ_R da tabela 4.1, para os ferrofluidos EMG911 e APG512A na ausência de campo magnético. Observa-se que a maior parte da distribuição de raios é comum entre esses ferrofluidos, e portanto, suas propriedades ópticas não lineares podem ser comparadas desprezando-se o efeito do tamanho das nanopartículas.

O raio médio de interação de esferas rígidas R_{HS} é maior do que o raio R_0 . Isso porque o primeiro corresponde a uma distância média de interação, maior que o tamanho da nanopartícula. Já o segundo representa o valor central da distribuição de raios das partículas, considerando-as esféricas. De forma semelhante, a fração volumétrica das esferas rígidas interagentes ($\varphi_{\text{HS}} \sim 8,1 \%$) é um pouco maior que a fração volumétrica das nanopartículas de magnetita ($\varphi \sim 5,4 \%$), apresentada na tabela 3.1 do capítulo 3.

Figura 4.12: Distribuição $D(R)$ dos raios das nanopartículas R dada pela equação 4.5 com base nos resultados de *SAXS* para os ferrofluidos EMG911 e APG512A, na ausência de campo magnético.

Um possível modelo para os agregados formados quando o campo é aplicado, a partir dos resultados de *SAXS*, é uma cadeia com aproximadamente 36 nm de comprimento ($2R_G$) por 7 nm de largura ($2R_0$ do corte vertical), conforme mostrado na figura 4.13.

Em conjunto com os resultados de microscopia óptica, os resultados de *SAXS* corroboram a hipótese de que um pequeno agregado, de dimensões nanométricas, se forma com o eixo maior na direção do campo magnético.

Figura 4.13: Modelo de agregado de nanopartículas, a partir dos resultados de *SAXS*, para descrever as estruturas que se formam com aplicação do campo magnético $H = 1000$ Oe.

4.4.3 Resultados de *UV-VIS-NIR*

A figura 4.14 apresenta os resultados da espectrofotometria *UV-VIS-NIR* para a amostra CO1. Quando foi aplicado o campo $H = 2700$ Oe na direção paralela à polarização da luz (campo e polarização na direção horizontal), todo espectro se deslocou para valores superiores

aos valores sem aplicação de campo. Isso ocorreu no mesmo instante em que os magnetos estavam sendo posicionados (intervalo de tempo por volta de 1 s). A amostra permaneceu nessas condições por cerca de 1 h, e não houve nenhuma alteração no espectro durante esse intervalo de tempo. Ao se retirar o campo, o espectro voltou à sua condição inicial, dos valores sem campo. Já, quando foi aplicado o campo $H = 2700$ Oe na direção perpendicular à polarização da luz (campo horizontal e polarização vertical), todo espectro se deslocou para valores um pouco inferiores aos valores sem aplicação de campo, e também retornou aos valores originais quando o campo foi retirado. Os valores são muito próximos entre si, ainda mais se forem consideradas as incertezas nos dados, que são da mesma ordem que as pequenas oscilações das curvas. Entretanto, essas medidas foram repetidas diversas vezes, e claramente se identificou a diferença entre as curvas com e sem aplicação de campo em todas as medidas efetuadas, mostrando que esse resultado é reprodutível e o efeito da aplicação do campo é completamente reversível nesta experiência, ou seja, não houve histerese.

Figura 4.14: Espectro de absorvância para a amostra CO1. Curva superior (azul): amostra sob campo de $H = 2700$ Oe paralelo à polarização da luz. Curva inferior (vermelha): amostra sob campo de mesmo módulo, perpendicular à polarização da luz. Curva intermediária (preta): amostra na ausência de campo magnético.

Os experimentos de *UV-VIS-NIR* com aplicação de campo paralelo e perpendicular à polarização da luz também foram realizados com a amostra de filme fino FF2. Nesse caso, não houve alteração nos dados em nenhuma região do espectro: a absorvância com ou sem

campo magnético foi a mesma para a amostra FF2, até o limite de campo utilizado neste trabalho (2700 Oe).

4.4.4 Resultados de varredura-z

Os resultados das medidas de varredura-z em função do campo magnético aplicado à amostra são apresentados na figura 4.15, para a amostra coloidal CO1 e para o filme fino FF2. Nesta figura, os valores de n_2 e β de FF2 estão normalizados pela concentração da amostra CO1, com a finalidade de comparação destes valores, já que ambas as amostras possuem unidades de Fe_3O_4 por centímetro cúbico N diferentes. No caso de n_2 , como se observou uma tendência de diminuição deste valor com N na figura 4.6, a normalização realizada foi: $n_2^{\text{FF2 norm}} = n_2^{\text{FF2}}(N^{\text{FF2}}/N^{\text{CO1}})$. Já para os valores de β , que aumentam com N , a normalização realizada foi $\beta^{\text{FF2 norm}} = \beta^{\text{FF2}}(N^{\text{CO1}}/N^{\text{FF2}})$. Com essa normalização, os valores de n_2 e β da FF2 e da CO1, sem a aplicação de campo magnético, coincidem.

Ao se observar o comportamento de n_2 em função do campo magnético na figura 4.15(a), considerando-se apenas os pontos, há uma leve tendência de aumento de n_2 com o campo quando a direção do mesmo é paralela à polarização da luz. Não há uma variação de n_2 quanto o campo aplicado é perpendicular à polarização da luz. Entretanto, ao se levar em consideração as incertezas experimentais da técnica, não se pode afirmar que n_2 variou com o campo magnético, nem para CO1 nem para FF2. Dentro das incertezas, seus valores permaneceram constantes. Diferentemente, o valor de β para a amostra coloidal aumentou com o aumento do campo magnético, no caso da direção do campo paralela à direção da polarização da luz. Quando as direções de $\mathbf{H}$ e da polarização da luz são perpendiculares, β diminuiu um pouco e seu valor se estabilizou. Para a amostra de filme fino, entretanto, β não se alterou com a aplicação do campo magnético. Há de se observar que a medida sem o campo magnético foi realizada em duas situações diferentes: quando ainda não havia sido aplicado campo na amostra; após a aplicação do campo de 2700 Oe. Em ambos os casos, os valores foram os mesmos, mostrando que as mudanças em β são reversíveis quando se retira do campo. Além disso, os experimentos foram repetidos para alguns valores de campo magnético em momentos diferentes, e apresentaram medidas de n_2 e β reproduzíveis.

Figura 4.15: Valores de n_2 (a) e β (b) em função do campo magnético aplicado na direção horizontal. Amostra CO1: (○) polarização horizontal; (■) polarização vertical; (●) polarização horizontal sem campo, após aplicação de 2700 Oe. (♦) amostra FF2, polarização horizontal. Para a amostra FF2, os valores de n_2 e β foram normalizados pela concentração da amostra CO1.

Como as incertezas nas medidas de n_2 e β possuem contribuição das incertezas da caracterização do feixe e da amostra, além das incertezas da varredura-z, optou-se também por apresentar os dados das variações máximas na transmitância normalizada. Nesse caso, as incertezas são provenientes apenas dos dados experimentais da varredura-z e dos ajustes das curvas teóricas aos mesmos. Os resultados para a amostra coloidal estão apresentados na figura 4.16(a) e (b) para as configurações CA e OA, respectivamente. Para o caso CA, ΔT_N corresponde à diferença entre o pico e o vale da transmitância normalizada. Para o caso OA, ΔT_N corresponde à diferença entre 1 e o vale de T_N . Com esses dados, fica ainda mais evidente a variação do sinal de varredura-z OA com o campo magnético, indicando que a alteração dos valores de β com o campo realmente fica fora da faixa de incerteza dos ex-

perimentos. Para o caso CA, a maior parte dos valores fica dentro do intervalo de confiança das medidas, com ou sem aplicação de campo.

Figura 4.16: Variações máximas da transmitância normalizada em função do campo aplicado, para as medidas de varredura-z CA (a) e OA (b), em função do campo magnético aplicado na direção horizontal. (o) polarização horizontal; (■) polarização vertical; (●) polarização horizontal sem campo, após aplicação de 2700 Oe. Amostra CO1.

4.4.5 Interpretação dos resultados

Com base nos resultados de microscopia óptica e *SAXS*, fica evidente que as estruturas formadas na amostra CO1, quando se aplica o campo, se alinham na direção do mesmo, e possuem dimensões nanométricas. Pode-se supor que a formação das nanoestruturas possua contribuição de dois mecanismos: o giro das nanopartículas para alinhamento de seus momentos magnéticos e a aglomeração das nanopartículas devida à força magnética e de van der Waals entre elas. Dentro das magnitudes de campo utilizadas, ambos mecanismos podem

ocorrer nos colóides, mas nos filmes finos, como as partículas ficam imobilizadas, inibi-se a aglomeração e o giro das mesmas. Nesse caso, os resultados de *UV-VIS-NIR* e varredura-z variaram com o campo magnético para colóides, mas não variaram para filmes finos, porque essa variação foi proveniente da combinação entre o giro e a aglomeração das nanopartículas nos colóides, induzidos pelo campo magnético aplicado à amostra.

A formação de estruturas não muito longas na direção do campo magnético, de acordo com os resultados de *SAXS*, levam à formulação da hipótese de que a aglomeração contribui menos para as mudanças nas propriedades ópticas do que a orientação média dos planos cristalográficos das nanopartículas. Na presença de campo magnético, o torque magnético nas nanopartículas do colóide alinha seus momentos de dipolo magnético paralelamente a **H**. Para a magnetita monocristalina, os momentos de dipolo magnético apontam para a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$ da rede cúbica do espinélio [88]. Essa direção corresponde ao eixo de fácil magnetização da magnetita monocristalina, também chamado de eixo fácil. Logo, o alinhamento dos momento magnéticos causa também um alinhamento da estrutura cristalográfica das nanopartículas. O mesmo não ocorrerá sem o campo ou com as partículas presas às estruturas do filme fino.

No experimento de *UV-VIS-NIR* com a polarização da luz paralela a **H**, o campo óptico será paralelo ao eixo fácil, e portanto paralelo à direção $\langle 111 \rangle$ da estrutura cristalina das nanopartículas aglomeradas. Assim, teremos acesso à susceptibilidade óptica ao longo dessa direção. Por outro lado, quando o campo óptico é perpendicular a **H** e, portanto, ao eixo fácil do cristal, teremos acesso às susceptibilidades ópticas das direções perpendiculares ao eixo fácil. A mesma lógica se aplicaria ao caso do aumento da absorção de dois fótons para o colóide com as nanopartículas alinhadas.

A quebra da isotropia óptica para materiais geometricamente isotrópicos, com células unitárias cúbicas, foi prevista teoricamente por Lorentz em 1921 [89], e já foi experimentalmente medida para cristais de cloreto e brometo de sódio [90]. No caso da magnetita, embora o cristal seja geometricamente isotrópico, há também uma anisotropia magnética (ou magneto-cristalina), já que existe uma direção preferencial de magnetização. A estrutura de bandas da magnetita, utilizada neste trabalho para descrever as transições eletrônicas durante a absorção de 1 ou 2 fótons, também depende da orientação dos momentos mag-

néticos. Isso porque seus níveis de energia dependem da direção dos spins eletrônicos nos átomos de ferro. Logo, as propriedades ópticas ao longo do eixo fácil devem ser diferentes das propriedades ópticas nas outras direções. Os resultados de varredura-z e as equações 2.24 e 2.25 podem ser utilizadas, portanto, para a determinação de diferentes elementos do tensor susceptibilidade óptica de terceira-ordem.

Sua parte real possui um valor médio de $\text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)} = -1,9(4) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ para a amostra CO1, com ou sem aplicação de campo magnético. Já sua parte imaginária, sem aplicação de campo magnético, tem o valor $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = 1,3(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, onde $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = \text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} = \text{Im } \chi_{zzzz}^{(3)}$ e corresponde à média de todas as orientações das nanopartículas (caso isotrópico). Para essa amostra, $|\chi_{xxxx}^{(3)}| = 1,9 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ é $2,4\times$ maior que o valor encontrado por Tadanori Hashimoto e colaboradores [36]. Normalizado pela concentração, esses autores encontraram $|\chi_{xxxx}^{(3)}| = 0,8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$. Entretanto, eles utilizaram a técnica de geração de terceiro harmônico em 1900 nm para realizarem essa medida.

No caso da aplicação de campo de 2700 Oe na amostra CO1, obtivemos $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = 2,0(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, sendo x a direção cristalográfica $\langle 111 \rangle$, e $\text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} = 0,9(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$, sendo $\text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} = \text{Im } \chi_{zzzz}^{(3)}$, correspondendo à média das outras duas direções. A partir desses valores, observa-se ainda que, para ambos os casos isotrópico ou com partículas alinhadas, $\frac{1}{3}(\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} + \text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} + \text{Im } \chi_{zzzz}^{(3)}) = 1,3 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

A determinação de diferentes elementos de $\chi^{(3)}$ para a magnetita, através da técnica de varredura-z, não foi reportada na literatura anteriormente a este trabalho. A aplicação de campo magnético para tal finalidade, evidenciando a anisotropia óptica da absorção não linear, apresentou-se também como um importante diferencial desta tese.

Conclusões

Ao se investigar as propriedades ópticas não lineares de colóides magnéticos, primeiramente, pode-se evidenciar neste trabalho as influências dos efeitos de lente térmica e Soret nos resultados de varredura-z. Foi proposto e montado, então, o arranjo experimental de varredura-z com utilização em conjunto do modulador eletro-óptico e do obturador eletromecânico para a minimização desses efeitos. Além disso, os resultados demonstraram que em filmes finos as influências dos efeitos térmicos são menores quando comparados aos dos colóides.

Ao se minimizar adequadamente os efeitos térmicos na varredura-z, foi possível a comparação dos resultados do índice de refração não linear n_2 e do coeficiente de absorção de dois fótons β dos colóides com os dos filmes finos feitos a partir de colóides. Como a concentração volumétrica de magnetita em cada caso era diferente, β variou linearmente entre 0,2 cm/GW e 3,7 cm/GW com o aumento no número de unidades de Fe_3O_4 por centímetro cúbico N , possibilitando a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons para a magnetita, no comprimento de onda de 800 nm: $\sigma_{2\text{PA}} = 50(2)$ GM. Os valores de n_2 , que ficaram na faixa entre $-2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $-15 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, entretanto, não apresentaram um comportamento monótono com N , podendo ter maior influência do líquido portador do que β ou ainda ter permanecido resquícios do efeitos de lente térmica, no caso dos colóides.

Nos estudos realizadas com colóides e nanopartículas de diferentes tamanhos, observamos uma diminuição do coeficiente de absorção de dois fótons de 0,75 cm/GW a 0,4 cm/GW quando o diâmetro médio das nanopartículas diminuiu de 16 nm para 7,5 nm. Esse comporta-

mento também ocorreu para a parte imaginária da susceptibilidade óptica de terceira-ordem. As possíveis explicações propostas para essas observações foram a alteração na forma da estrutura de banda da magnetita e o aumento da contribuição da camada com anisotropia de spin, conforme o tamanho das nanopartículas diminui. O comportamento do índice de refração não linear em função do diâmetro médio não foi conclusivo, assim como o da parte real da susceptibilidade de terceira-ordem.

Os experimentos realizados com os colóides sujeitos a campos magnéticos demonstraram haver um aumento na absorção linear e não linear quando o campo magnético era aplicado na mesma direção da polarização da luz, e uma pequena diminuição nessas propriedades quando o campo foi aplicado perpendicularmente à polarização da luz. Para as amostra de filmes finos, pelo contrário, tanto a absorção linear quanto a não linear se mostraram independentes do campo magnético. Os resultados de n_2 não demonstraram dependência com o campo magnético, dentro das incertezas experimentais. Os resultados de microscopia óptica e espalhamento de raios X a baixos ângulos *SAXS*, em conjunto, levaram à conclusão de que aglomerados de tamanhos micrométricos a nanométricos se formam nos colóides quando o campo magnético é aplicado aos mesmos. Para o colóide de base oleosa, utilizado nos experimentos de varredura-z com o campo, foi criado um modelo de aglomerado de nanopartículas com dimensões aproximadas de 36 nm de comprimento por 7 nm de largura, com base nas análises de *SAXS*. O aumento de β em função do campo magnético paralelo à polarização da luz foi interpretado como sendo devido aos alinhamento dos planos cristalográficos das nanopartículas quando o campo é aplicado. Nesse caso, pode-se determinar a susceptibilidade óptica de terceira-ordem, e se obteve os valores de $\text{Re } \chi_{xxxx}^{(3)} = -1,9(4) \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (com e sem aplicação do campo), $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = 1,3(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ sem aplicação do campo, $\text{Im } \chi_{xxxx}^{(3)} = 2,0(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ para a luz polarizada na direção do campo e $\text{Im } \chi_{yyyy}^{(3)} = 0,9(3) \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$ para a luz polarizada perpendicularmente à direção do campo.

Portanto, além de lidar com os efeitos térmicos que surgem quando se trabalha com varredura-z em colóides, este trabalho evidenciou uma dependência do coeficiente de absorção de dois fótons com o diâmetro das nanopartículas, e com a magnitude do campo magnético aplicado nos colóides. Duas outras grandes contribuições deste trabalho foram a

obtenção da seção de choque de absorção de dois fótons e de diferentes elementos do tensor susceptibilidade óptica de terceira-ordem. Tais resultados não haviam ainda sido reportados na literatura.

Os resultados apresentados neste trabalho podem ser utilizados em trabalhos futuros voltados a aplicações tecnológicas, no projeto de dispositivos fotônicos e optofluidicos envolvendo utilização de colóides e ferrofluidos, com e sem a atuação de campos magnéticos. Trabalhos futuros poderão buscar, também, aprofundar alguns de nossos resultados iniciais, como uma melhor compreensão sobre os comportamentos de n_2 apresentados neste trabalho. Por fim, pode-se ainda desejar investigar outras propriedades ópticas não lineares de ferrofluidos em função de campo magnético, como as relacionadas à susceptibilidade óptica de segunda-ordem.

Referências Bibliográficas

- [1] BOYD, R. W. *Nonlinear optics*. 3. ed. Burlington, MA: Academic Press, 2008.
- [2] SUTHERLAND, R. L. *Handbook of nonlinear optics*. 2. ed. New York: Marcel Dekker Inc, 2003.
- [3] BUTCHER, P. N.; COTTER, D. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [4] CHRISTODOULIDES, D. N. et al. Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes. *Advances in Optics and Photonics*, Optical Society of America, v. 2, n. 1, p. 60–200, 2010.
- [5] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A.; STRYLAND, E. W. V. High-sensitivity, single-beam n_2 measurements. *Optics Letters*, Optical Society of America, v. 14, n. 17, p. 955–957, 1989.
- [6] SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, IEEE, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.
- [7] ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. New York: Dover, 1997.
- [8] SCHERER, C.; NETO, A. M. F. Ferrofluids: properties and applications. *Brazilian Journal of Physics*, SciELO Brasil, v. 35, n. 3A, p. 718–727, 2005.
- [9] FAUCONNIER, N. et al. Thiolation of maghemite nanoparticles by dimercaptosuccinic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 194, n. 2, p. 427–433, 1997.

- [10] GOMES, J. d. A. et al. Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 112, n. 16, p. 6220–6227, 2008.
- [11] GOMES, J. et al. ZnFe_2O_4 nanoparticles for ferrofluids: a combined XANES and XRD study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 323, n. 10, p. 1203–1206, 2011.
- [12] PATI, S.; MAHENDRAN, V.; PHILIP, J. A simple approach to produce stable ferrofluids without surfactants and with high temperature stability. *Journal of Nanofluids*, American Scientific Publishers, v. 2, n. 2, p. 94–103, 2013.
- [13] STEPHEN, P. *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. Google Patents, 1965. US Patent 3,215,572. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/US3215572>>.
- [14] FAINMAN, Y. et al. *Optofluidics: fundamentals, devices, and applications*. New York: McGraw-Hill Professional, 2009.
- [15] SCHMIDT, H.; HAWKINS, A. R. Optofluidic waveguides: I. concepts and implementations. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 4, n. 1-2, p. 3–16, 2008.
- [16] HAWKINS, A. R.; SCHMIDT, H. Optofluidic waveguides: II. fabrication and structures. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 4, n. 1-2, p. 17–32, 2008.
- [17] SCHMIDT, H.; HAWKINS, A. R. The photonic integration of non-solid media using optofluidics. *Nature Photonics*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 10, p. 598–604, 2011.
- [18] HORNG, H.-E. et al. Designing optical-fiber modulators by using magnetic fluids. *Optics Letters*, Optical Society of America, v. 30, n. 5, p. 543–545, 2005.
- [19] PU, S. et al. Fiber-optic evanescent field modulator using a magnetic fluid as the cladding. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 99, n. 9, p. 093516, 2006.
- [20] CANDIANI, A. et al. Optofluidic magnetometer developed in a microstructured optical fiber. *Optics Letters*, Optical Society of America, v. 37, n. 21, p. 4467–4469, 2012.

- [21] GU, Y.; VALENTINO, G.; MONGEAU, E. Ferrofluid-based reconfigurable optofluidic switches for integrated sensing and digital data storage. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 53, n. 4, p. 537–543, 2014.
- [22] DUDUŠ, A.; BLUE, R.; UTTAMCHANDANI, D. Single-mode fiber variable optical attenuator based on a ferrofluid shutter. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 54, n. 8, p. 1952–1957, 2015.
- [23] PHILIP, J.; LASKAR, J. M. Optical properties and applications of ferrofluids—a review. *Journal of Nanofluids*, American Scientific Publishers, v. 1, n. 1, p. 3–20, 2012.
- [24] FAN, C.; WANG, G.; HUANG, J. Magnetocontrollable photonic crystals based on colloidal ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 103, n. 9, p. 094107, 2008.
- [25] SCHULTHEIS, T. et al. Performance of an adaptive liquid microlens controlled by a microcoil actuator. *Microfluidics and Nanofluidics*, Springer, v. 13, n. 2, p. 299–308, 2012.
- [26] LATTES, A. et al. An ultrafast all-optical gate. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, IEEE, v. 19, n. 11, p. 1718–1723, 1983.
- [27] HACHÉ, A.; BOURGEOIS, M. Ultrafast all-optical switching in a silicon-based photonic crystal. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 77, n. 25, p. 4089–4091, 2000.
- [28] HARBOLD, J. et al. Highly nonlinear As–S–Se glasses for all-optical switching. *Optics Letters*, Optical Society of America, v. 27, n. 2, p. 119–121, 2002.
- [29] STRYLAND, E. W. V. et al. Optical limiting with semiconductors. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 5, n. 9, p. 1980–1988, 1988.
- [30] COTTER, D.; BURT, M.; MANNING, R. Below-band-gap third-order optical nonlinearity of nanometer-size semiconductor crystallites. *Physical Review Letters*, APS, v. 68, p. 1200–1203, 1992.
- [31] PU, S.-C. et al. The empirical correlation between size and two-photon absorption cross section of CdSe and CdTe quantum dots. *Small*, Wiley Online Library, v. 2, n. 11, p. 1308–1313, 2006.

- [32] PADILHA, L. et al. Frequency degenerate and nondegenerate two-photon absorption spectra of semiconductor quantum dots. *Physical Review B*, APS, v. 75, n. 7, p. 075325, 2007.
- [33] GAN, C. et al. Size dependence of nonlinear optical absorption and refraction of Mn-doped ZnSe nanocrystals. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 91, n. 20, p. 201103, 2007.
- [34] ADAMO, R. et al. Low dimensional silicon structures for photonic and sensor applications. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 255, n. 3, p. 624–627, 2008.
- [35] PADILHA, L. A. et al. Optimization of band structure and quantum-size-effect tuning for two-photon absorption enhancement in quantum dots. *Nano Letters*, ACS Publications, v. 11, n. 3, p. 1227–1231, 2011.
- [36] HASHIMOTO, T.; YAMADA, T.; YOKO, T. Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄ thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 80, n. 6, p. 3184–3190, 1996.
- [37] YU, B. et al. Optical nonlinearities of Fe₂O₃ nanoparticles investigated by z-scan technique. *Optical Materials*, Elsevier, v. 8, n. 4, p. 249–254, 1997.
- [38] NAIR, S. S. et al. An optical limiter based on ferrofluids. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 92, n. 17, p. 171908, 2008.
- [39] SOGA, D. *Estudo de propriedades não-lineares de colóides magnéticos nas escalas de tempo de mili e femtossegundos*. Tese (Doutorado) — Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [40] SOGA, D. et al. Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto-and millisecond time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 24, n. 1, p. 49–55, 2007.
- [41] PROMISLOW, J. H.; GAST, A. P.; FERMIGIER, M. Aggregation kinetics of paramagnetic colloidal particles. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 102, n. 13, p. 5492–5498, 1995.

- [42] LASKAR, J. M.; PHILIP, J.; RAJ, B. Light scattering in a magnetically polarizable nanoparticle suspension. *Physical Review E*, APS, v. 78, n. 3, p. 031404, 2008.
- [43] LASKAR, J. M.; PHILIP, J.; RAJ, B. Experimental evidence for reversible zippering of chains in magnetic nanofluids under external magnetic fields. *Physical Review E*, APS, v. 80, n. 4, p. 041401, 2009.
- [44] HEINRICH, D. et al. Dynamics of the field-induced formation of hexagonal zipped-chain superstructures in magnetic colloids. *Physical Review Letters*, APS, v. 106, n. 20, p. 208301, 2011.
- [45] BROJABASI, S. et al. The effect of suspended Fe_3O_4 nanoparticle size on magneto-optical properties of ferrofluids. *Optics Communications*, Elsevier, v. 336, p. 278–285, 2015.
- [46] PHILIP, J.; LASKAR, J. M.; RAJ, B. Magnetic field induced extinction of light in a suspension of Fe_3O_4 nanoparticles. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 92, n. 22, p. 221911, 2008.
- [47] SLADE, W. H.; BOSS, E.; RUSSO, C. Effects of particle aggregation and disaggregation on their inherent optical properties. *Optics Express*, Optical Society of America, v. 19, n. 9, p. 7945–7959, 2011.
- [48] MEHTA, R. Polarization dependent extinction coefficients of superparamagnetic colloids in transverse and longitudinal configurations of magnetic field. *Optical Materials*, Elsevier, v. 35, n. 7, p. 1436–1442, 2013.
- [49] BASS, M.; ENOCH, J. M.; STRYLAND, E. W. V. *Handbook of optics. Vol. IV*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [50] BASS, M. et al. *Handbook of optics. Vol. I*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1995.
- [51] GÖPPERT-MAYER, M. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 401, n. 3, p. 273–294, 1931.

- [52] FRIÁK, M.; SCHINDLMAYR, A.; SCHEFFLER, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 9, n. 1, p. 5, 2007.
- [53] VERWEY, E.; HAAYMAN, P.; ROMEIJN, F. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures II. Electronic conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 15, n. 4, p. 181–187, 1947.
- [54] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
- [55] FONTIJN, W. F. J. et al. Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe_3O_4 and Mg^{2+} – or Al^{3+} – substituted Fe_3O_4 . *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 9, p. 5432–5442, 1997.
- [56] FONTIJN, W. et al. A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites (invited). *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 85, n. 8, p. 5100–5105, 1999.
- [57] ZAAG, P. Van der et al. A study of the magneto-optical Kerr spectra of bulk and ultrathin Fe_3O_4 . *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 79, n. 8, p. 5936–5938, 1996.
- [58] FAN, R. et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe_3O_4 . *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 497–502, 2001.
- [59] CULLITY, B. D.; STOCK, R. S. *Elements of X-ray diffraction*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2001.
- [60] HADDAD, P. S. et al. Structural and morphological investigation of magnetic nanoparticles based on iron oxides for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 489–494, 2008.
- [61] SHULENINA, A. et al. A structural study of biocompatible magnetic nanofluid with synchrotron radiation-based x-ray scattering techniques. *Moscow University Physics Bulletin*, Springer, v. 67, n. 2, p. 186–191, 2012.

- [62] TRONC, E.; BONNIN, D. Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by Mössbauer spectroscopy. *Journal de Physique Lettres*, Les Editions de Physique, v. 46, n. 10, p. 437–443, 1985.
- [63] QUINTEN, M. *Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [64] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi (B)*, Wiley Online Library, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- [65] DAVIS, E.; MOTT, N. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, 1970.
- [66] TAUC, J. *Amorphous and Liquid Semiconductors*. Boston, MA: Springer, 1974.
- [67] GONÇALVES, E. S. *Estrutura, propriedades magnéticas, ópticas lineares e não lineares de ferrofluidos: efeito do tamanho das nanopartículas*. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- [68] RECLUS, S.; RAVAIN, S. Synthesis of colloidal crystals of controllable thickness through the Langmuir-Blodgett technique. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 15, n. 2, p. 598–605, 2003.
- [69] SIEGMAN, A. E. *Lasers*. Mill Valley, CA: University Science Books, 1986.
- [70] ZÍLIO, S. C. *Óptica moderna: fundamentos e aplicações*. São Carlos, SP: Instituto de Física de São Carlos, 2009.
- [71] BALU, M. et al. Broadband z-scan characterization using a high-spectral-irradiance, high-quality supercontinuum. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 25, n. 2, p. 159–165, 2008.
- [72] GANEEV, R. et al. Nonlinear refraction in CS₂. *Applied Physics B*, Springer, v. 78, n. 3-4, p. 433–438, 2004.

- [73] ALVES, S.; BOURDON, A.; NETO, A. F. Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam z-scan experiment: determination of the Soret coefficient. *JOSA B*, Optical Society of America, v. 20, n. 4, p. 713–718, 2003.
- [74] SEHNEM, A. et al. Thermal lens phenomenon studied by the z-scan technique: Measurement of the thermal conductivity of highly absorbing colloidal solutions. *Brazilian Journal of Physics*, Springer, v. 46, n. 5, p. 547–555, 2016.
- [75] SEHNEM, A. et al. Thermodiffusion in positively charged magnetic colloids: Influence of the particle diameter. *Physical Review E*, APS, v. 89, n. 3, p. 032308, 2014.
- [76] GORDON, J. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 36, n. 1, p. 3–8, 1965.
- [77] CARTER, C. A.; HARRIS, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 23, n. 3, p. 476–481, 1984.
- [78] GROOT, S. D. Théorie phénoménologique de l'effet Soret. *Physica*, Elsevier, v. 9, n. 7, p. 699–708, 1942.
- [79] ALVES, S.; BOURDON, A.; NETO, A. F. Investigation of the Soret coefficient in magnetic fluids using the z-scan technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 289, p. 285–288, 2005.
- [80] WANG, X. et al. Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots multilayer films. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 4, p. 1566–1570, 2006.
- [81] NARANJO, F. et al. Nonlinear absorption of InN/InGaN multiple-quantum-well structures at optical telecommunication wavelengths. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 98, n. 3, 2011.
- [82] HENARI, F.; DAKHEL, A. Linear and nonlinear optical properties of gold nanoparticle-Eu oxide composite thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 104, n. 3, p. 033110, 2008.

- [83] LINDEROTH, S. et al. On spin-canting in maghemite particles. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 75, n. 10, p. 6583–6585, 1994.
- [84] ROCA, A. et al. Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 17, n. 11, p. 2783–2788, 2006.
- [85] PEDERSEN, J. S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 70, p. 171–210, 1997.
- [86] KINNING, D. J.; THOMAS, E. L. Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 17, n. 9, p. 1712–1718, 1984.
- [87] OLIVEIRA, C. L.; MONTEIRO, A. M.; NETO, A. M. F. Structural modifications and clustering of low-density lipoproteins in solution induced by heating. *Brazilian Journal of Physics*, Springer, v. 44, n. 6, p. 753–764, 2014.
- [88] BICKFORD, L. R. Ferromagnetic resonance absorption in magnetite single crystals. *Physical Review*, APS, v. 78, p. 449–457, 1950.
- [89] LORENTZ, H. Collected papers III Martinus Nijhoff, the hague, 1936. In: *Proc. R. Acad. Sci. Amsterdam*. [S.l.: s.n.], 1921. v. 24, p. 333.
- [90] HARADA, T.; SATO, T.; KURODA, R. Intrinsic birefringence of a chiral sodium chlorate crystal: Is cubic crystal truly optically neutral? *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 413, n. 4, p. 445–449, 2005.

A

Dados experimentais adicionais de *UV-VIS-NIR*

Os espectros de absorção linear das amostras CA1 a CA8 são apresentados na figura A.1, já com a correção feita para remover a contribuição do espalhamento Rayleigh. Já para as amostras CO1 a CO3, FF1 e FF2, os espectros de absorção lineares são apresentados na figura A.2. Nesse caso, a correção do espalhamento Rayleigh não foi realizada, para melhor comparação dos filmes com os colóides.

Figura A.1: Absorbância espectral medida por *UV-VIS-NIR* para as amostras CA1 a CA8. A contribuição do espalhamento Rayleigh foi removida segundo procedimento detalhado no capítulo 3.

Figura A.2: Absorbância espectral medida por *UV-VIS-NIR* para as amostras CO1 a CO3, FF1 e FF2, sem remoção da contribuição do espalhamento Rayleigh.

B

Transmitância normalizada para um sistema com dois materiais distintos

Quando a transmitância normalizada é medida através da varredura- z para um sistema composto por mais de um material, por exemplo, vidro + filme fino, óleo + nanopartículas, e assim por diante, pode-se desejar remover a contribuição de um dos materiais na medida. Por exemplo, se o sistema medido for um colóide (óleo + nanopartículas), pode-se medir separadamente o óleo e remover sua contribuição na medida do colóide para encontrar a contribuição apenas das nanopartículas. Mas qual o procedimento adotar para tal remoção?

Para responder essa questão, primeiramente, supõe-se que o sistema composto (colóide, figura B.1(a)) possa ser dividido em dois sistemas simples em série, óleo e nanopartículas, conforme ilustrado na figura B.1(b). O modelo de Sheik-Bahae (equações 3.10 e 3.11), utilizado para descrever a transmitância normalizada na varredura- z , utiliza a transmitância de energia: a fração da energia do pulso luminoso incidente sobre a amostra que foi transmitida através dela.

Sejam E_i , E_c e E_o as energia de pulso incidente, transmitida pelo colóide e transmitida apenas pelo óleo, respectivamente. Na técnica de varredura- z , a energia incidente não depende da posição da amostra z . Já a energia transmitida, e consequentemente a transmitância, dependem de z . A transmitância de energia para o colóide, para o óleo e para as

Figura B.1: (a) transmitância da energia de pulso através de um sistema composto por nanopartículas (em marrom) dispersas em óleo (em amarelo). (b) transmitância de energia para dois sistemas em série: óleo (amarelo) e nanopartículas (marrom). E_i , $E_c(z)$ e $E_o(z)$ é energia do pulso incidente sobre a amostra, transmitida através do colóide e transmitida através do óleo, respectivamente.

nanopartículas, $T^c(z)$, $T^o(z)$ e $T^{np}(z)$, são dadas pelas equações B.1, B.2 e B.3, respectivamente:

$$T^c(z) = \frac{E_c(z)}{E_i}, \quad (\text{B.1})$$

$$T^o(z) = \frac{E_o(z)}{E_i}, \quad (\text{B.2})$$

$$T^{np}(z) = \frac{E_c(z)}{E_o(z)} \quad (\text{B.3})$$

Substituindo o valor de E_i da equação B.2 ($E_i = E_o(z)/T^o(z)$) na equação B.1, obtêm-se $T^c(z) = [E_c(z)/E_o(z)]T^o(z)$, ou seja:

$$T^c(z) = T^{np}(z)T^o(z). \quad (\text{B.4})$$

Na varredura- z , a transmitância em cada posição z apresenta-se normalizada pelo valor da transmitância medido quando a amostra se encontra longe do foco (posição $z \rightarrow -\infty$), ou seja, $T_N(z) = T(z)/T(z \rightarrow -\infty)$. A equação B.4 é válida para qualquer valor de z , e em particular:

$$T^c(z \rightarrow -\infty) = T^{np}(z \rightarrow -\infty)T^o(z \rightarrow -\infty). \quad (\text{B.5})$$

Ao se efetuar a divisão da equação B.4 pela equação B.5, chega-se à equação B.6.

$$T_N^c(z) = T_N^{np}(z)T_N^o(z). \quad (\text{B.6})$$

Logo, se a transmitância normalizada foi medida para o colóide e para o óleo separadamente, usa-se a equação B.7 para calcular a parte da transmitância normalizada do colóide que foi devida apenas às nanopartículas:

$$T_N^{np}(z) = \frac{T_N^c(z)}{T_N^o(z)}. \quad (\text{B.7})$$

C

Dados experimentais adicionais de varredura-z

A figura C.1 apresenta a transmitância normalizada em função da posição da amostra para células contendo óleo isoparafínico e óleo sintético de éster. Para a geometria CA, há um comportamento pico-vale ruidoso, mas de onde pode-se extrair n_2 para os óleos. Já para a geometria OA, a transmitância é apenas uma dispersão de pontos ao redor de $T_N(z) = 1$, e portanto os valores de β para esses materiais são inferiores aos limites de detecção do nosso arranjo. Estimamos os valores máximos de β com base na dispersão dos pontos.

A figura C.2 apresenta a transmitância normalizada em função da posição da amostra para os vidros das lâminas de microscópio. Tanto para a geometria CA quanto OA, a transmitância é uma dispersão de pontos ao redor de $T_N(z) = 1$, sem tendência muito clara. Os valores de n_2 e β para esses materiais são inferiores aos limites de detecção do nosso arranjo. Estimamos os valores máximos de n_2 e β com base na dispersão dos pontos.

A figura C.3 apresenta a transmitância normalizada em função da posição da amostra para a amostra de dissulfeto de carbono (CS_2), utilizando apenas o modulador eletro-óptico e o conjunto modulador com obturador eletromecânico. Para essa amostra, os efeitos térmicos não são tão importantes quanto são para os colóides. As medidas com e sem o obturador, para o CS_2 , apresentam os mesmos resultados. Esse experimento serve também como um teste para confirmar que a inserção do obturador no arranjo não altera os resultados para amostras sem efeitos térmicos.

Figura C.1: Medidas de varredura- z CA (a) e OA (b) para células de $L = 50 \mu\text{m}$ preenchidas com óleo isoparafínico (■) e óleo sintético de éster (○).

Figura C.2: Medidas de varredura-z CA (a) e OA (b) para lâmina de vidro com $L = 1$ mm. As curvas são estimativa dos valores máximos de n_2 e β utilizando-se as equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

Figura C.3: Medidas de varredura-z para a amostra CS_2 , com ($\circ$) e sem ($\blacksquare$) utilização do obturador eletromecânico.

D

Trabalhos publicados

Durante os trabalhos realizados para a elaboração desta tese, foram publicados os seguintes artigos:

(I) D. Espinosa, D. Soga, S. Alves, L. De Boni, S. C. Zílio, e A. M. Figueiredo Neto, *Investigation of the optical absorption of a magnetic colloid from the thermal to the electronic time-scale regime: measurement of the free-carrier absorption cross-section*, Journal of the Optical Society of America B v. 29, p. 280 (2012).

(II) M. Vivacqua, D. Espinosa, e A. M. Figueiredo Neto, *Application of the Z-scan technique to determine the optical Kerr coefficient and two-photon absorption coefficient of magnetite nanoparticles colloidal suspension*, Journal of Applied Physics v. 111, p. 113509 (2012).

(III) D. Espinosa, L. B. Carlsson, S. Alves, e A. M. Figueiredo Neto, *Influence of nanoparticle size on the nonlinear optical properties of magnetite ferrofluids*, Physical Review E 88, 032302 (2013).

(IV) A. L. Sehnem, D. Espinosa, E. S. Gonçalves e A. M. Figueiredo Neto, *Thermal Lens Phenomenon Studied by the Z-Scan Technique: Measurement of the Thermal Conductivity of Highly Absorbing Colloidal Solutions*, Brazilian Journal of Physics v. 46, p. 547 (2016).

(V) D. Espinosa, E. S. Gonçalves, e A. M. Figueiredo Neto, *Two-photon absorption cross section of magnetite nanoparticles in magnetic colloids and thin films*, Journal of Applied Physics, v. 121, p. 043103 (2017).

Além desses, o seguinte artigo está em fase final de elaboração e em breve será submetido:

(VI) D. Espinosa, C. L. P. Oliveira, e A. M. Figueiredo Neto, *Absorptive and refractive nonlinear optical properties of magnetic colloids made with magnetite nanoparticles under external magnetic field*. (Em elaboração).

Os resultados das influências térmicas no sinal de varredura-z, e a dependência das propriedades ópticas não lineares com o diâmetro das nanopartículas, apresentados neste trabalho, foram publicados nos artigos (II) e (III), respectivamente. Além destes, os resultados da comparação entre amostras coloidais e filmes finos, com a determinação da seção de choque de absorção de dois fótons, foram publicados no artigo (V). A influência da aplicação de campo magnético nas propriedades ópticas não lineares será abordada no artigo (VI).

O autor participou de todas as etapas dos artigos (I), (II), (III) e (V), desde o planejamento das medidas, a realização dos experimentos, as análises dos dados, as discussões dos resultados e a escrita. Quanto ao artigo (VI), o autor participou principalmente dos resultados da técnica de varredura-z e *UV-VIS-NIR*, e da escrita. E quanto ao artigo (IV), o autor participou da proposta do experimento e das discussões.