Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo de Propriedades Não-Lineares de Colóides
Magnéticos nas Escalas de Tempo de Mili e
Femtosssegundos.

DIOGO SOGA

Orientador : Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto (IFUSP)
Prof. Dr. Hercílio Rodolfo Rechenberg (IFUSP)
Prof. Dr. Giancarlo Espósito de Souza Brito (IFUSP)
Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo (UFSC)
Prof. Dr. Marcelo Leite Lyra (UFAL)

São Paulo
2007

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

Soga, Diogo

Estudo de propriedades não-lineares de colóides magnéticos nas escalas de tempo de mili e femtossegundos. São Paulo, 2007.

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física óptica; 2. Ferrofluido; 3. Técnica de varredura-Z; 4. Escala de tempo de femtossegundos.

USP/IF/SBI-081/2007

Aos meus pais
que sempre
incentivaram os filhos
a estudar.

Agradecimentos

Ao **Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto** pela oportunidade de realizar este trabalho e por todo o apoio recebido.

À **Dra. Sarah I.P.M.N. Alves** pela ajuda para a minha vinda ao Grupo de Fluidos Complexos, por toda a ajuda e pela grande amizade.

Aos **Dr. Odair G. Martins** e **Dr. Fernando Batalioto** por compartilharem suas experiências, pelo auxílio e pela amizade.

Aos **Prof. Dr. Francisco A. Tourinho (IQ - UnB)** e **Dr. Lionel F. Gamarra Contreras (Instituto Israelita de Ensino e Pesquisa Albert Einstein)** pelas colaborações nas pesquisas.

Aos **Profs. Drs. Sérgio Carlos Zílio (IFSC-USP)**, **Paulo A. Nussenzveig**, **Marcelo Martinelli**, **Cleber R. Mendonça**, **Hercílio R. Rechenberg**, **Renato F. Jardim**, **Peter Palffy-Muhoray (Kent State University)**, **Paulo A. Suzuki (EEL - USP)**, **Luiz V. G. Tarelho (CLA - IPEN)**, **Solange B. Cavalcanti (IF - UFAL)** e **Mikiya Muramatsu** pelas discussões e sugestões frutíferas.

Aos **Profs. Drs. Masao Matsuoka**, **Nelson F. Ferrara**, **Rosangela Itri**, **Elisabeth M. Yoshimura** e **Daniel R. Cornejo** por compartilharem suas experiências didáticas. E a **Ellen Gobato** pela prestaza as minhas solicitações.

À **Rita T. Santos** pelo auxílio em questões de química e a amizade.

À **Profa. Dra. Maria T.M. Lamy** pelo uso de equipamentos.

Aos colegas do IFUSP **Dra. Marcia Magalhães**, **Prof. Dr. Ivan H. Bechtold (UFSC)**, **M.Sc. Bruno S.L. Honda**, **Sandra Nakamatsu**, **M.Sc. Marcelo P. Santos**, **Prof. Dr. Marcos R.R. Gesualdi (UFABC)**, **M.Sc. Emerson R. Silva**, **Messias S. Costa**, **M.Sc. Cleidilane O. Sena**, **Daniel M. Faes**, **Dr. Evandro Luiz Duarte**, **Amarildo V. Melo**, **José Paulino Filho**, **Ana L.M. Loureiro** e **Fábio P. Camarão** pelo companheirismo, bons momentos e a amizade.

Às secretarias **Maria L. Morais (grupo GFCX)**, **Edneuma O. Silva (grupo GFCX)**, **Ednéia A. Rezende (DFEP)**, **Ivanei S. Dias (DFEP)**, **Maria M. Vara (DFAP)** e **Inês L. Figueira (DFAP)** por toda presteza no atendimento dos meus pedidos.

Aos funcionários da Oficina Central do IFUSP (**Donato, Otávio, Marcos, Tucão, Pedro, etc.**) que construíram tantas peças importantes ao trabalho.

Aos funcionários do Laboratório Didático do IFUSP (**Claudio H. Furukawa, Adélio (Canela), Alvimar, Carlos, Dionísio, Edelberto, Fabio (ex), Manoel, Maria Cristina, Ricardo, Rodrigo**) pelo auxílio durante o meu período de estágio didático.

Aos funcionários da Comissão de Pós-Graduação (**Claudia, Francisleine, Éber, etc**) pela paciência ao responderem as minhas dúvidas e o pronto atendimento aos meus pedidos.

Aos demais colegas, professores, técnicos e funcionários do **IFUSP** que colaboraram diretamente ou indiretamente no trabalho.

O apoio financeiro da Fundação Coordenação Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (**CAPES**) e do Instituto do Milênio de Fluidos Complexos.

Enfim, a todos que não se ressentem pelo não agradecimento explícito.

Resumo

Neste trabalho, estudamos alguns colóides magnéticos dos tipos iônico e surfactado com partículas de estrutura tipo espinélio. Usamos a técnica de varredura-Z para investigar as amostras nas escalas de tempo de femtossegundos e milissegundos. Medimos o índice de refração não-linear nas duas escalas de tempo. Na escala de milissegundos todas as amostras apresentaram comportamento tipo lente divergente, e os valores obtidos são da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^2/W$. Na escala de femtossegundos, as amostras iônicas apresentaram comportamento tipo lente convergente, com valores típicos do índice de refração não-linear da ordem de $10^{11} \text{ cm}^2/W$. Também medimos a absorção não-linear na escala de tempo de femtossegundos. Os valores obtidos são da ordem de 10^2 cm/GW . Com os dados obtidos na escala de femtossegundos calculamos a susceptibilidade elétrica de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). O módulo de $\chi^{(3)}$ encontrado é da ordem de $10^{-17} \text{ m}^2/V^2$ (ou 10^{-9} esu). Obtivemos evidências experimentais da contribuição da susceptibilidade elétrica de quinta-ordem nas medidas de absorção não-linear. Verificamos a presença do efeito de tamanho das partículas no valor de $\chi^{(3)}$ ao estudar partículas de mesma composição e de diâmetros diferentes.

Abstract

In this work, we studied some magnetic colloids of kind ionic and surfacted with particles of spinel structure. We used the Z-Scan technique to investigate the samples in the time scales of femto- and milliseconds. We measured the nonlinear refractive index in both time scales. In the scale of milliseconds all samples showed divergent-lens-type behavior, and the obtained values are of order of $10^{-7} \text{ cm}^2/W$. In the femtoseconds scale, the ionic-type samples have convergent-lens-type behavior, with the typical values of order of $10^{11} \text{ cm}^2/W$. Also we measured the nonlinear absorption in the femtoseconds time scale. The obtained values are of order of 10^2 cm/GW . With the data obtained in the femtoseconds time scale we calculated the third-order electric susceptibilities ($\chi^{(3)}$). The found modulus of $\chi^{(3)}$ is of order of $10^{-17} \text{ m}^2/V^2$ (or 10^{-9} esu). We obtained experimental evidences that fifth-order electric susceptibilities can contribute to the measurements of nonlinear absorption. We observed the dependence of particles' size effect in the values of $\chi^{(3)}$ in the studies of particles of the same composition and different diameters.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Ferrofluidos	3
1.1.1	Ferrofluido Surfactado	4
1.1.2	Ferrofluido Iônico	5
1.1.3	Ferrofluido Citratado	6
1.2	Objetivos	6
2	Teoria, Modelos e Técnicas Experimentais	8
2.1	Introdução	8
2.2	Índice de Refração Linear	11
2.3	Absorção Linear	13
2.4	O Termo de Terceira Ordem	13
2.5	Técnica de Varredura-Z	15
2.6	Modelo de Sheik-Bahae	17
2.6.1	Índice de Refração Não-Linear (n_2)	18
2.6.2	Absorção Não-Linear (β)	22
2.6.3	Presença Simultânea dos Dois Parâmetros Ópticos	25
2.7	Modelo de Lente Térmica Generalizado	26
2.8	Susceptibilidade de Quinta Ordem	29
2.8.1	Absorção Não-Linear β_5	30
3	Arranjos Experimentais, Procedimentos e Amostras Estudadas	32
3.1	Montagem com Pulsos de Milissegundos	32
3.1.1	Procedimento para a Determinação de C_N	33
3.2	Montagem com Pulsos de Femtossegundos	34
3.2.1	Alinhamento	36
3.2.2	Procedimento de Ajuste Numérico de β_3 e β_5	37
3.3	Amostras Usadas	39
3.3.1	Ferrofluidos	39
3.3.2	Estrutura Cristalina do Tipo Espinélio	41
3.3.3	Porta-amostra (Tipo Cela)	42
4	Resultados Experimentais e Discussão	44
4.1	Índice de Refração Linear (n_0)	44
4.2	Absorção Linear (α_0)	48
4.3	Experimentos com Pulsos de Milissegundos	50
4.4	Experimentos com Pulsos de Femtossegundos	56

5	Conclusões e Perspectivas	67
5.1	Conclusões	67
5.1.1	Experimentos com Pulsos de Milissegundos	67
5.1.2	Experimentos com Pulsos de Femtossegundos	68
5.2	Perspectivas	69
	Apêndice	74
A	Artigos	74
B	Susceptibilidade Elétrica em <i>esu</i>	82
C	Comprimento de Rayleigh	83

Capítulo 1

Introdução

Os Fluidos Complexos englobam uma grande variedade de materiais como por exemplo: os cristais líquidos [1], polímeros [2], ferrofluidos [3], etc. Dentre eles destacamos os ferrofluidos [4], que são suspensões coloidais de pequenas partículas magnéticas (dimensões da ordem de ~ 10 nm) dispersas em um meio líquido. Os ferrofluidos possuem diversas aplicações práticas [3,5–9]: na medicina (contraste de imagem), em computadores (selagem de disco rígido), em auto-falantes (dissipação de calor), em sensores de campo magnético, entre outros.

Há na literatura diversos estudos realizados com os ferrofluidos como, por exemplo, sobre a susceptibilidade magnética [8, 10], estrutura e ordem local [11, 12], etc. Porém, pouca atenção tem sido dispensada ao estudo das suas propriedades elétricas, principalmente em relação à susceptibilidade elétrica χ dos ferrofluidos. Apesar dos ferrofluidos terem sido muito investigados em diferentes aspectos da físico-química, as suas propriedades ópticas não-lineares ainda não foram suficientemente exploradas, em especial os fenômenos rápidos [13, 14], tempos da ordem de femtossegundos. Esta foi uma das principais motivações para a realização deste trabalho.

A óptica não-linear [13] descreve o comportamento da luz em um meio não-linear, isto é, em um meio no qual a polarização $\mathbf{P}$ responde de forma não-linear ao campo elétrico $\mathbf{E}$ da luz. Esta não-linearidade é observada apenas quando os materiais com propriedades não-lineares são iluminados por feixes de luz com intensidades muito altas.

A susceptibilidade elétrica χ , principalmente o termo de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) é muito estudada em materiais, como os semicondutores, devido às suas aplicações em fotônica [15–18]. Esses materiais têm os parâmetros ópticos não-lineares estudados detalhadamente pois tais características são exploradas para a construção de componentes especiais, por exemplo, um diodo emissor de luz (*light-emitting diode* - *LED*) [19].

Para estudar as características não-lineares dos ferrofluidos vamos utilizar a técnica de varredura-Z. Ela foi proposta em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores [20,21]. Ao longo dos anos ela tem sido usada para estudar propriedades não-lineares de diversos tipos de materiais. Com ela podemos determinar o índice de refração não-linear n_2 e a absorção não-linear β , ambos ligados à susceptibilidade elétrica de terceira ordem do material. Variando a escala de tempo do pulso de luz com o qual iluminamos o material, é possível estudar diferentes efeitos e mecanismos físicos [13].

Neste trabalho estudaremos propriedades ópticas não-lineares de ferrofluidos usando a técnica de varredura-Z com pulsos nas escalas de tempo de milissegundos e femtossegundos. Assim, investigaremos os efeitos devidos a mecanismos térmicos e eletrônicos, respectivamente. No Grupo de Fluidos Complexos (GFCx) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, inúmeros estudos foram feitos usando a técnica de varredura-Z com pulsos nas escalas de tempo de milissegundos e segundos [1]. São estudos de cristais líquidos liotrópicos (em diferentes fases), ferrofluidos, corantes (*dyes*), etc. Até o presente não havia no GFCx um aparato experimental que permitisse o estudo de processos de natureza eletrônica em materiais. Nosso trabalho se propõe também a disponibilizar esse arranjo experimental em condições ótimas de utilização em nosso laboratório.

Alguns tipos de ferrofluidos podem ser fabricados por síntese química [14,22]. Dentre eles estão os ferrofluidos com partículas de óxidos de metais de transição. Eles têm apresentado propriedades não-lineares interessantes para a fotônica. Um exemplo é a aplicação deste tipo de material em chaveamento óptico [19]. Outro exemplo em estudo no mundo são os colóides de nanopartículas de semicondutores utilizados na construção de laser [23] na região do infravermelho. Os semicondutores tem sido estudados tanto na forma de blocos (propriedades de *bulk*), filmes finos [24] e agora em nanopartículas ou pontos quânticos

(*quantum dot* - *QD*). Devido à escala nanométrica das partículas do ferrofluido, elas podem ser descritas como um sistema confinado "tipo pontual" [25], o que coloca questões interessantes sobre a resposta não-linear deste material sob um estímulo óptico. A susceptibilidade elétrica não-linear de terceira ordem de óxidos de metais de transição (α -Fe₂O₃, TiO₂, γ -Fe₂O₃, e Fe₃O₄) na forma de filmes finos (isto é, sistemas confinados bidimensionais) apresentaram valores tão altos como 10^{-12} esu (γ -Fe₂O₃) [26] a 10^{-10} esu (Fe₃O₄) [27], maiores do que os valores de *bulk*, que são da ordem de 10^{-14} esu (vidro de SiO₂) [28].

1.1 Ferrofluidos

Ferrofluidos (ou fluidos magnéticos) são soluções coloidais de partículas magnéticas [4], de dimensões típicas da ordem de 100 Å, envoltas por surfactantes ou eletricamente carregadas, dispersas em um líquido de transporte (água, óleo, solventes orgânicos).

Cada nanopartícula de ferrofluido comporta-se como um ímã permanente com um pólo norte e um pólo sul. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente, devido ao movimento Browniano. Além disso, o fluido possui magnetização total nula e é opticamente isotrópico.

As características do colóide determinam a estabilidade do ferrofluido. Para que as nanopartículas se mantenham suspensas na solução, é necessário o equilíbrio entre as diferentes forças que agem sobre elas e as de interações das nanopartículas com as moléculas do solvente. As forças que atuam contra a estabilidade da solução são [4]:

- força gravitacional: as nanopartículas magnéticas têm uma densidade superior a do solvente, por isso as nanopartículas tendem a sedimentar por gravidade;
- força atrativa entre as nanopartículas : a força de Van der Waals provoca uma aglomeração das nanopartículas formando partículas maiores, causando a precipitação das mesmas;
- força de atração magnética entre as nanopartículas.

As forças que favorecem a estabilidade da solução são:

- originária da energia Browniana de agitação térmica: os choques sucessivos entre as nanopartículas e as moléculas do líquido de transporte juntamente com a agitação térmica são suficientes para impedir que as nanopartículas se aglomerem;
- força repulsiva entre as nanopartículas: a força repulsiva é controlada durante o processo de fabricação, seja envolvendo as nanopartículas com surfactante, seja carregando eletricamente as nanopartículas para criar uma repulsão eletrostática entre elas.

Os ferrofluidos podem ser classificados em três tipos: surfactados, iônicos e citratados. Uma explicação breve sobre cada tipo será apresentada a seguir.

1.1.1 Ferrofluido Surfactado

Figura 1.1: Partícula de ferrofluido surfactado. a) Monocamada de surfactante. b) Bicamada de surfactante.

Os ferrofluidos surfactados são obtidos através da técnica desenvolvida no início dos anos 60 por Papell [4]. A técnica consiste em triturar pó de ferrites até atingir partículas da ordem de $100 \text{ \AA}$ e em seguida revestir as partículas com surfactante (figura 1.1(a)) para se obter a solução coloidal no solvente.

Em geral os ferrofluidos surfactados são obtidos com partículas de magnetita (Fe_3O_4) e maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e com solventes não aquosos (querosene, heptano). Para a obtenção de ferrofluidos aquosos é necessária a dupla surfactação das partículas magnéticas (figura 1.1(b)), ou seja, essa segunda camada de surfactante é colocada para que a partícula se torne hidrofílica e desta forma estável em meio aquoso.

Como as partículas magnéticas são revestidas com surfactantes, estes produzem um impedimento estérico de curto alcance, evitando a aglomeração das mesmas.

1.1.2 Ferrofluido Iônico

O processo de produção do ferrofluido iônico é mais recente, tendo sido desenvolvido em 1980 por Massart e colaboradores [22]. Este processo consiste em obter as partículas através da síntese química.

Figura 1.2: Partícula de ferrofluido iônico.

Partículas coloidais de material magnético (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são sintetizados por condensação alcalina dos íons de ferro e a inserção das partículas na solução é feita através do controle de carga superficial [29–31]. Esta carga é contrabalançada por um conjunto de contra-íons igualmente presente na solução para que esta fique neutra (figura 1.2). Finalmente, estas partículas são dispersas em um fluido polar, em geral água.

O meio pode ser ácido ou básico, dependendo do íon que fornece a carga à partícula: H^+ ou OH^- , respectivamente. Pelo fato da repulsão entre as partículas ser de origem elétrica, este tipo de material foi denominado ferrofluido iônico.

1.1.3 Ferrofluido Citratado

Os ferrofluidos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ citratados são produzidos de maneira idêntica [32] aos ferrofluidos iônicos, mas também possuem efeito de impedimento estérico devido à fixação de íons citrato em sua superfície. Este tipo de ferrofluido possui características tanto dos ferrofluidos iônicos e quanto dos ferrofluidos surfactados.

1.2 Objetivos

Este trabalho visa o estudo de parâmetros ópticos não-lineares de ferrofluidos usando a técnica de varredura-Z. O estudo foi efetuado em duas escalas de tempo, em milissegundos e em femtossegundos. A primeira escala de tempo permite o acesso às propriedades de origem térmica. A segunda escala, por outro lado, permite estudar efeitos eletrônicos.

Investigamos a susceptibilidade elétrica de terceira ordem ($\chi^{(3)}$), medida na escala de tempo de femtossegundos, bem como a dependência de $\chi^{(3)}$ com o diâmetro da partícula do ferrofluido. Também discutimos a presença da susceptibilidade elétrica de quinta ordem ($\chi^{(5)}$) em algumas de nossas medidas.

Esta tese está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 apresentamos aspectos teóricos da susceptibilidade elétrica, com destaque para o termo de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). Apresentamos os parâmetros ópticos não-lineares relacionados a $\chi^{(3)}$. Para medir estes parâmetros usamos a técnica de varredura-Z que é descrita, bem como os modelos aplicados considerando pulsos de luz de duração de milissegundos e femtossegundos.

No capítulo 3 apresentamos os arranjos experimentais usados nas medidas, as amostras

usadas e os respectivos porta-amostras e as técnicas de cálculo numérico utilizadas.

No capítulo 4 estão os resultados obtidos e discussões.

No capítulo 5 encontram-se as conclusões e as perspectivas deste trabalho.

O Apêndice contém:

- apêndice A - Artigo publicado com parte dos resultados deste trabalho;
- apêndice B - As equações para o cálculo da susceptibilidade elétrica em unidades *esu*;
- apêndice C - A definição do comprimento de Rayleigh.

Capítulo 2

Teoria, Modelos e Técnicas Experimentais

2.1 Introdução

Quando um campo elétrico $\mathbf{E}$ se propaga em um meio material eletricamente neutro [33], e linear em relação ao campo elétrico, induz o aparecimento de uma polarização $\mathbf{P}$. A relação entre a polarização e o campo elétrico é dada por:

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

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade elétrica, ambos escalares. Caso o meio apresente anisotropia e características não-lineares, a susceptibilidade elétrica deve ser escrita como um tensor que depende da amplitude do campo elétrico ($\vec{\chi} = \vec{\chi}(\mathbf{E})$) e a relação torna-se:

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0 \vec{\chi} \mathbf{E}(t).$$

Quando a amplitude do campo elétrico é grande, a polarização elétrica pode ser escrita como uma série de potências do campo elétrico. Inicialmente vamos considerar apenas um meio isotrópico, assim a série de potências tem a seguinte forma [13]:

$$P(t) = \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(t) + \chi^{(3)} E^2(t) + \dots) E(t), \quad (2.2)$$

onde o primeiro termo ($\epsilon_0 \chi^{(1)} E(t)$) refere-se à parte linear da polarização. O segundo termo ($\epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t)$) corresponde à polarização de segunda ordem. As manifestações ópticas não-lineares de segunda ordem podem ocorrer apenas em cristais que não apresentem simetria

de inversão [34, 35]. Líquidos, gases, sólidos amorfos (como vidros), e vários cristais apresentam simetria de inversão e, nestes casos, $\chi^{(2)}$ se anula. O terceiro termo ($\epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(t)$) corresponde à polarização de terceira ordem. Manifestações ópticas não-lineares de terceira ordem podem ocorrer tanto em meios com e sem simetria de inversão.

Ao considerarmos um meio que apresente absorção [13], algumas grandezas físicas são complexas. Caso o meio também apresente o fenômeno da dispersão é preciso considerar a dependência daquelas grandezas com a frequência angular w da radiação eletromagnética. Então, o campo elétrico [36] atuando sobre o material pode ser descrito por uma somatória de diversos campos de frequência angular w_p :

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_p \tilde{\mathbf{E}}_p(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

onde $\mathbf{r}$ é o vetor posição do ponto em estudo e a somatória ocorre apenas sobre as frequências positivas. É conveniente escrever $\tilde{\mathbf{E}}_p(\mathbf{r}, t)$ como a soma dos campos relacionados com as frequências positivas ($\tilde{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t)$) e negativas ($\tilde{\mathbf{E}}_p^{(-)}(\mathbf{r}, t)$) e pode ser representado por

$$\tilde{\mathbf{E}}_p(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t) + \tilde{\mathbf{E}}_p^{(-)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.4)$$

onde

$$\tilde{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}^{(+)}(w_p) \exp(-i w_p t), \quad (2.5)$$

e

$$\tilde{\mathbf{E}}_p^{(-)}(\mathbf{r}, t) = \tilde{\mathbf{E}}^{(-)}(w_p) \exp(i w_p t), \quad (2.6)$$

sendo $\mathbf{E}(w_p)$ a amplitude do campo com a dependência espacial de $\mathbf{r}$ e de w_p . Consideramos que $\tilde{\mathbf{E}}_p^{(-)}(\mathbf{r}, t)$ é o complexo conjugado de $\tilde{\mathbf{E}}_p^{(+)}(\mathbf{r}, t)$. Sendo assim, as grandezas físicas envolvendo $\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t)$ são reais. Trocando o índice p por n' para que a somatória seja feita sobre os valores positivos e negativos, podemos reescrever a equação 2.3:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n'} \mathbf{E}(w_{n'}) \exp(-i w_{n'} t). \quad (2.7)$$

A polarização também pode ser escrita como:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n'} \mathbf{P}(w_{n'}) \exp(-i w_{n'} t). \quad (2.8)$$

A polarização resultante será a soma da polarização ligada aos efeitos de primeira ordem (lineares) com os termos de ordem superior, correspondentes à polarização não-linear. Assim a polarização resultante pode ser escrita como uma somatória das várias ordens (similar a eq. 2.2) e em função da frequência $w_{n'}$ (eq. 2.8):

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{n'} \mathbf{P}^{(1)}(w_{n'}) \exp(-i w_{n'} t) + \sum_{n'} \mathbf{P}^{(2)}(w_{n'}) \exp(-i w_{n'} t) \\ + \sum_{n'} \mathbf{P}^{(3)}(w_{n'}) \exp(-i w_{n'} t) + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

Cada uma das componentes da polarização precisa ser escrita em termos da susceptibilidade elétrica e do campo elétrico. A polarização linear fica da seguinte forma:

$$\tilde{\mathbf{P}}_i^{(1)}(w_{n'}) = \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(w_{n'}) \mathbf{E}_j(w_{n'}). \quad (2.10)$$

Os índices ij referem-se às componentes Cartesianas. O termo da polarização de segunda ordem é expresso como [13]:

$$\tilde{\mathbf{P}}_i^{(2)}(w_{n'} + w_{m'}) = \sum_{j,k} \sum_{n',m'} \chi_{ijk}^{(2)}(w_{n'} + w_{m'}, w_{n'}, w_{m'}) \mathbf{E}_j(w_{n'}) \mathbf{E}_k^*(w_{m'}). \quad (2.11)$$

Os índices ijk referem-se às componentes Cartesianas dos campos. A somatória inclui as trocas dos índices diferentes e os casos onde $n' = m'$. Deste modo, se o campo elétrico é composto por mais de uma onda, vemos que a polarização não-linear irá conter vários termos oscilando com várias combinações de frequências [37]. Por exemplo, se o campo total é dado por duas ondas oscilando nas frequências $w_{n'}$ e $w_{m'}$, a polarização de segunda ordem terá componentes oscilando com $2w_{n'}$, $2w_{m'}$, $w_{n'} + w_{m'}$, $w_{n'} - w_{m'}$, e termos d.c. (frequência zero).

O termo de terceira ordem é dado por [13]:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}}_i^{(3)}(w_{n'} + w_{m'} + w_{o'}) = \sum_{j,k,l} \sum_{n',m',o'} \chi_{ijkl}^{(3)}(w_{n'} + w_{m'} + w_{o'}, w_{n'}, w_{m'}, w_{o'}) \\ \times \mathbf{E}_j(w_{n'}) \mathbf{E}_k(w_{m'}) \mathbf{E}_l(w_{o'}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Novamente vemos que a polarização não-linear irá conter vários termos oscilando com várias combinações de frequências [37]. Por exemplo, se o campo total é dado por três ondas oscilando nas frequências $w_{n'}$, $w_{m'}$ e $w_{o'}$, a polarização de terceira ordem terá componentes oscilando com $3w_{n'}$, $3w_{m'}$, $3w_{o'}$, $w_{n'} + w_{m'} + w_{o'}$, $w_{n'} - w_{m'} + w_{o'}$, etc.

Na tabela 2.1 vemos alguns exemplos de fenômenos ópticos ligados às várias ordens da susceptibilidade elétrica. Na primeira coluna estão descritos os fenômenos físicos de acordo com a ordem da polarização, conforme visto na equação 2.9. Na segunda coluna é dada a frequência w_σ resultante do fenômeno. Na última coluna estão descritas as frequências das ondas eletromagnéticas incidentes, $w_1, w_2, w_3, \dots$

O formalismo com as frequências $w_{n'}$ mostra como surgem os efeitos de geração de múltiplos harmônicos, soma e subtração de ondas, oscilação paramétrica, entre outros efeitos físicos. Note que para a absorção linear e o índice de refração linear a frequência não se altera ($w_\sigma = w$). O mesmo não ocorre no caso da geração de segundo harmônico pois a frequência resultante é $w_\sigma = 2w$.

2.2 Índice de Refração Linear

Considerando um meio dielétrico e linear, o vetor deslocamento elétrico $\mathbf{D}$ nesse meio pode ser escrito em termos da polarização $\mathbf{P}$ [33]. Usando a equação 2.1 obtemos:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (2.13)$$

onde:

$$\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi^{(1)}), \quad (2.14)$$

e ϵ é a permissividade elétrica do meio.

Considerando um meio óptico linear, o índice de refração linear (n_0) [33] pode ser escrito como:

$$n_0 = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}.$$

Para o caso de $\chi^{(1)} \ll 1$ podemos fazer um desenvolvimento binomial [38]:

$$\sqrt{1 + \chi} = (1 + \chi^{(1)})^{1/2} \cong 1 + \frac{1}{2}\chi^{(1)}.$$

Logo:

$$n_0 = \left(1 + \frac{1}{2}\chi^{(1)}\right). \quad (2.15)$$

Tabela 2.1: Fenômenos ópticos ligados aos termos da susceptibilidade, onde w_σ é a frequência resultante, e $w_1, w_2, w_3, \dots$ são as componentes das ondas eletromagnéticas incidentes. Tabela extraída da referência [36].

Processo Observado	$w_\sigma = \Sigma w_{n'}$	$w_1, w_2, \dots$
Termo de primeira ordem		
Birrefringência	w	w
Absorção Linear e Índice de Refração	w	w
Termo de segunda ordem		
Retificação Óptica	0	$w, -w$
Efeitos Pockels (efeito eletro-óptico linear)	w	0, w
Geração de Segundo Harmônico	$2w$	w, w
Soma e Subtração de Frequências, Amplificação e Oscilação Paramétricas	w_3	$w_1, \pm w_2$
Termo de terceira ordem		
Efeito Kerr d.c. (efeito eletro-óptico quadrático)	w	0, 0, w
Geração de Segundo Harmônico por indução d.c.	$2w$	0, w, w
Geração de Terceiro Harmônico	$3w$	w, w, w
Mistura de Quatro Ondas	w_4	w_1, w_2, w_3
Soma e Subtração de Frequências de Terceira Ordem	w_3	$\pm w_1, w_2, w_2$
Espalhamento Raman Anti-Stokes Coerente	w_4	$w_1, w_2, -w_3$
Efeito Kerr Óptico, Birrefringência Induzida Oticamente, Modulação de Fase, Espalhamento Raman Estimulado, Espalhamento de Brillouin Estimulado	w_4	$w_1, -w_2, w_3$
Índice de Refração Dependente da Intensidade, Birrefringência Auto-Induzida, Autofocalização, Automodulação de Fase, Modulação Cruzada de Fase, Mistura Degenerada de Quatro Ondas	w	$w, -w, w$
Absorção, Emissão e Ionização por Dois Fótons	w	$-w, w, w, 0$
	w_1	$-w_2, w_2, w_1$
Efeitos de ordem superior		
Geração de n-ésimo Harmônico	nw	$w, w, \dots, w$
Absorção de n fótons	nw	$-w, w, \dots, w$

2.3 Absorção Linear

Para um meio condutor e linear podemos escrever o índice de refração do meio ($\tilde{n}$) como um valor complexo [39]:

$$\tilde{n} = n_0 + i\kappa, \quad (2.16)$$

onde κ é a componente imaginária desse número complexo, que está ligada à absorção linear (α_0) do meio através da relação [33]:

$$\alpha_0 \equiv 2\kappa. \quad (2.17)$$

Neste caso a susceptibilidade elétrica também muda, tornando-se o número complexo $\tilde{\chi}^{(1)}$.

O índice de refração do meio está relacionado ao número de onda $\tilde{k}$ por [33]:

$$\tilde{n} = \frac{c}{w} \tilde{k}, \quad (2.18)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo. O número de onda pode ser escrito como:

$$\tilde{k} \equiv \sqrt{\tilde{\epsilon}\mu_0}w = \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0}} \frac{w}{c},$$

e, substituindo $\tilde{k}$ na equação 2.18, obtemos:

$$\tilde{n} = \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0}} = \left(1 + \frac{1}{2}\tilde{\chi}^{(1)}\right), \quad (2.19)$$

que tem a mesma forma da equação 2.15, exceto pelo fato de que $\tilde{n}$ é complexo, bem como $\tilde{\chi}^{(1)}$. Tomando a componente real obtemos uma equação idêntica à equação 2.15:

$$n_0 = \left(1 + \frac{1}{2}\text{Re}\tilde{\chi}^{(1)}\right).$$

Usando as equações 2.16, 2.17 e 2.19 obtemos a relação entre a absorção α_0 e a susceptibilidade elétrica $\tilde{\chi}^{(1)}$:

$$\alpha_0 = 2 \left(1 + \frac{1}{2}\text{Im}\tilde{\chi}^{(1)}\right). \quad (2.20)$$

2.4 O Termo de Terceira Ordem

Considerando um meio que apresenta simetria de inversão, a polarização total é dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{P}} &\cong \tilde{\mathbf{P}}^{(1)} + \tilde{\mathbf{P}}^{(3)} \\ &= \epsilon_0 \left\{ \tilde{\chi}^{(1)}(-w; w) + \tilde{\chi}^{(3)}(-w; w, -w, w) |\tilde{\mathbf{E}}|^2 \right\} \tilde{\mathbf{E}}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde desprezamos os termos de ordem superior e consideramos apenas os processos de índice de refração não-linear e absorção não-linear. Definindo $\tilde{\chi}_{(efetivo)}$ como:

$$\tilde{\chi}_{(efetivo)} = \tilde{\chi}^{(1)}(-w; w) + \tilde{\chi}^{(3)}(-w; w, -w, w) |\tilde{\mathbf{E}}|^2, \quad (2.22)$$

obtemos:

$$\tilde{\mathbf{P}} = \epsilon_0 \left\{ \tilde{\chi}_{(efetivo)} \right\} \tilde{\mathbf{E}}. \quad (2.23)$$

A expressão do índice de refração ($\tilde{n}$), equação 2.19, assume uma forma mais geral:

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \sqrt{1 + \tilde{\chi}_{(efetivo)}}, \\ \tilde{n} &= \sqrt{(1 + \tilde{\chi}^{(1)}(-w; w)) + \tilde{\chi}^{(3)}(-w; w, -w, w) |\tilde{\mathbf{E}}|^2}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Fazendo um desenvolvimento binomial de dois termos com a hipótese de $n_2 \ll n_0$ obtemos:

$$\tilde{n} = \sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)}} + \frac{\tilde{\chi}^{(3)}(-w; w, -w, w) |\tilde{\mathbf{E}}|^2}{2\sqrt{1 + \tilde{\chi}^{(1)}}}.$$

Agora vamos nos restringir à parte refrativa do índice de refração do meio (n), que é a parte real (eq. 2.16):

$$\begin{aligned} n &= n_0 + \frac{\text{Re}\chi^{(3)}(-w; w, -w, w)}{4n_0} |\tilde{\mathbf{E}}|^2, \\ n &= n_0 + n_2 I, \end{aligned} \quad (2.25)$$

sendo:

$$n_2 = \frac{1}{2n_0^2 \epsilon_0 c} \text{Re}\chi^{(3)}(-w; w, -w, w), \quad (2.26)$$

onde n_2 é índice de refração não-linear e I a intensidade do feixe de luz incidente. A intensidade é definida como [33]:

$$I = \langle S \rangle = \frac{\epsilon_0 c n_0}{2} |\tilde{\mathbf{E}}|^2, \quad (2.27)$$

onde $\langle S \rangle$ é média temporal do módulo vetor de Poynting.

O índice de refração não-linear n_2 na equação 2.25 pode ser originado por diferentes fenômenos físicos. Na tabela 2.2 vemos alguns exemplos. Na coluna de $\chi^{(3)}$ vemos que os valores numéricos podem variar muito de um mecanismo para outro.

Tabela 2.2: Valores típicos de n_2 , escalas de tempo e origens físicas do efeito. Tabela extraída da referência [13].

Mecanismo	n_2 (cm^2/W)	$\chi^{(3)}$ esu	Tempo Característico (s)
Polarização eletrônica	10^{-16}	10^{-14}	10^{-15}
Reorientação Molecular	10^{-14}	10^{-12}	10^{-12}
Eletrostricção	10^{-14}	10^{-12}	10^{-9}
Absorção Atômica Saturada	10^{-10}	10^{-8}	10^{-8}
Efeitos Térmicos	10^{-6}	10^{-4}	10^{-3}

A absorção total do material (α) é escrita de maneira similar à equação 2.25:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (2.28)$$

onde β é a absorção não-linear devida à $\chi^{(3)}$. A relação deste parâmetro óptico não-linear com a susceptibilidade $\chi^{(3)}$ é dada por [21]:

$$\beta = \frac{w}{n_0^2 \epsilon_0 c^2} \text{Im} \chi^{(3)}(-w; w, -w, w). \quad (2.29)$$

Os parâmetros ópticos não-lineares n_2 e β podem ser obtidos usando alguma técnica experimental e depois a susceptibilidade elétrica de terceira ordem ($\chi^{(3)}$) pode ser calculada. No Sistema Internacional (SI), temos que a parte real de $\chi^{(3)}$ é dada por:

$$\text{Re} \chi_{SI}^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \left[\frac{m^2}{V^2} \right], \quad (2.30)$$

enquanto que a sua parte imaginária é dada por:

$$\text{Im} \chi_{SI}^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{w} \beta \left[\frac{m^2}{V^2} \right]. \quad (2.31)$$

2.5 Técnica de Varredura-Z

A técnica de varredura-Z (*Z-Scan*), desenvolvida por Sheik-Bahae *et al* [20, 21], utiliza a montagem esquematizada na figura 2.1. Um feixe de luz laser com perfil Gaussiano, que

se propaga ao longo do eixo z , atravessa uma lente convergente que diminui o raio do feixe $\omega(z)$ até um valor mínimo (ω_0) no ponto focal (P_f , onde $z = 0$) e depois o raio do feixe volta a crescer. Parte do feixe de luz, transmitido através da amostra, atravessa a abertura de uma íris e incide em um detector que registra a intensidade transmitida. A íris controla a intensidade de luz sobre o detector. No caso da íris estar com a abertura mínima, isto faz com que apenas os feixes paraxiais incidam sobre o detector.

Figura 2.1: Esquema da montagem da técnica de varredura-Z, onde P_f é o ponto focal da lente.

A amostra, colocada no caminho do feixe de luz, é deslocada ao longo do eixo z na região próxima ao ponto focal da lente convergente, antes e após o ponto P_f . Para cada posição z é registrada uma intensidade $I(z)$ pelo detector.

A intensidade I do feixe de luz é função da variável z uma vez que o raio do feixe ($\omega(z)$) é função de z . A intensidade atinge o valor máximo no ponto P_f , e diminui para pontos distantes. As características ópticas não-lineares surgem nessa região próxima de P_f .

A técnica de varredura-Z aproveita o efeito de lente que é apresentado pela amostra com propriedades não-lineares. Este efeito é chamado de autofocalização. Na figura 2.2 vemos esquemas que ilustram o efeito de autofocalização. Em todos eles o feixe de luz incidente tem perfil Gaussiano e colimado (linhas verticais). Na figura 2.2(a) a amostra não apresenta efeitos não-lineares e o feixe continua colimado. Na figura 2.2(b) a amostra apresenta efeitos não-lineares. O feixe de luz converge para um ponto após a amostra, pois ela atua

Figura 2.2: Esquemas do efeito de autofocalização pela amostra sempre iluminada por um feixe de luz Gaussiano e colimado (linhas verticais). a) Sem focalização. b) Similar a uma lente convergente. c) Similar a uma lente divergente.

como uma lente convergente. No caso da figura 2.2(c) a amostra também apresenta efeitos não-lineares, porém, o feixe de luz diverge pois a amostra atua como uma lente divergente. Como a intensidade tem um valor diferente para cada ponto z próximo de P_f , a variação da transmitância provocada pela presença da amostra também será diferente. Analisando a variação da transmitância em função de z obtemos informações sobre a não-linearidade que a originou.

Neste trabalho foram utilizados dois modelos para analisar os resultados obtidos com a técnica de varredura-Z. O feixe de luz que ilumina a amostra é pulsado em ambos os modelos. A diferença básica entre eles é o tempo de duração do pulso. No primeiro usamos pulsos de duração de femtossegundos, o que causa efeitos de origem eletrônica. No segundo, o pulso tem duração de milissegundos, o que causa efeitos de origem térmica.

2.6 Modelo de Sheik-Bahae

O modelo de Sheik-Bahae aplica-se a duas situações distintas. Na primeira a íris está com a abertura mínima. Vamos denominar esta configuração de íris fechada. Na segunda

a íris encontra-se totalmente aberta. A partir das experiências com a íris fechada e a íris aberta podemos obter o índice de refração não-linear (n_2) e a absorção não-linear (β), respectivamente.

2.6.1 Índice de Refração Não-Linear (n_2)

Primeiro vamos considerar a configuração com a íris fechada. Então em um material com não-linearidade de terceira ordem, o índice de refração total n é dado por [20, 21]:

$$n = n_0 + n_2 I,$$

onde n_0 é o índice de refração linear, n_2 é o índice de refração não-linear e I é a intensidade de luz.

Para um feixe de luz cuja intensidade tenha perfil Gaussiano, o módulo do seu campo elétrico $\tilde{E}$ [40], que se propaga ao longo do eixo z , é escrito como:

$$\tilde{E}(r, z) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \frac{\exp[-i\tilde{k}z + i\tilde{\psi}(z)]}{\omega(z)} \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - i\tilde{k}\frac{r^2}{2R(z)}\right],$$

onde r é a distância no plano xy em relação ao eixo z , $\tilde{k}$ é o número de onda, $\tilde{\psi}(z) = \arctan(z/z_0)$ é uma fase da frente de onda devido ao fato desta onda não ser uma onda esférica exata (perfil Gaussiano), z_0 é o comprimento de Rayleigh (vide apêndice C), $\omega(z)$ é o raio do feixe e $R(z)$ é o raio da frente de onda esférica dado por:

$$R(z) = z(1 + z_0^2/z^2). \quad (2.32)$$

Este feixe de luz apresenta um raio mínimo ω_0 , ou cintura do feixe, em $z = 0$. O raio do feixe ($\omega(z)$) no ponto z é dado por:

$$\omega^2(z) = \omega_0^2(1 + z^2/z_0^2). \quad (2.33)$$

A intensidade $I(r, z)$ do campo elétrico $\tilde{E}(r, z)$ é dada por:

$$I(r, z) = \tilde{E}(r, z)\tilde{E}^*(r, z) = I_0 \frac{1}{(1 + z^2/z_0^2)} \exp\left[-2\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right]. \quad (2.34)$$

Em $z = 0$ temos a intensidade máxima I_0 do feixe de luz.

Considerando que uma amostra de espessura L seja muito fina ($L \ll z_0$), então podemos considerar que o raio $\omega(z)$ dentro da amostra seja constante. Diante disto podemos considerar que a mudança de fase ($\Delta\phi$) ocorre apenas na direção radial r . Nestas condições dentro da amostra temos [21]:

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta\phi}{dz'} &= n_2 I \frac{2\pi}{\lambda}, \\ \frac{dI}{dz'} &= -\alpha(I)I,\end{aligned}\tag{2.35}$$

onde z' é a coordenada z no interior da amostra, $z' = 0$ corresponde à superfície de entrada da luz na amostra; $\Delta\phi$ é a mudança de fase não-linear, e $\alpha(I)$ é a absorção do material.

Na equação 2.1 vemos que a polarização varia temporalmente da mesma forma que o campo elétrico. Após o feixe de luz atravessar a amostra, a variação de fase ($\Delta\phi(r, z)$) é introduzida no feixe de luz. Para satisfazer as equações 2.35, a variação de fase tem a seguinte forma:

$$\Delta\phi(r, z) = \Delta\phi_0(z) \exp\left[-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right],\tag{2.36}$$

com:

$$\Delta\phi_0(z) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + z^2/z_0^2},$$

onde $\Delta\Phi_0$ é o desvio de fase no foco e é definido como:

$$\Delta\Phi_0 = k \Delta n_0 L_{eff},\tag{2.37}$$

com $[\Delta n_0 = n_2 I_0]$ e $[L_{eff} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0]$ a espessura efetiva.

Agora será considerado que a absorção total (α) do material seja descrita apenas pelo termo linear: $\alpha(I) = \alpha_0$. Na saída da amostra o campo elétrico E_s é escrito como:

$$E_s(r, z) = E(r, z) \exp\left[-\frac{\alpha L}{2}\right] \exp[i\Delta\phi(r, z)].$$

O campo elétrico no plano da íris (campo distante) é calculado pela técnica de decomposição Gaussiana (*Gaussian Decomposition - GD*) desenvolvido por Weaire *et al* [41]. E_s é decomposto em uma somatória de feixes Gaussianos através de um desenvolvimento em série de Taylor do termo de fase não-linear. O termo assume a seguinte forma:

$$\exp[i\Delta\phi(r, z)] = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[i\Delta\phi_0(z)]^m}{m!} \exp\left[-\frac{2mr^2}{\omega^2(z)}\right].$$

Cada feixe Gaussiano pode ser simplesmente propagado até o plano da abertura onde eles serão somados novamente para reconstruir o feixe.

Logo podemos escrever o campo elétrico no plano da íris como:

$$\begin{aligned} E_z(r, z) &= E_z(r=0, z) \exp\left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2}\right] \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[\imath \Delta \phi_0(z)]^m}{m!} \frac{\omega_{m0}}{\omega_m} \exp\left[-\frac{r^2}{\omega_m^2} - \imath \frac{kr^2}{2R_m} + \imath \theta_m\right], \\ E_z(r, z) &= E_z(r=0, z) \exp\left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2}\right] \sum_{m=0}^{\infty} S_m, \end{aligned} \quad (2.38)$$

onde:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_m - \text{o termo } m \text{ da somatória;} \\ d - \text{distância entre a amostra e o plano da abertura;} \\ R_m - \text{o raio de curvatura da } m\text{-ésima frente de onda;} \\ \Delta \phi_0(z) = \frac{\Delta \Phi_0}{1+(z/z_0)^2} \text{ (defasagem não-linear);} \\ \omega_{m0}^2 = \frac{\omega^2(z)}{(2m+1)}; \\ d_m = \frac{k\omega_{m0}^2}{2}; \\ g(z) = 1 + \frac{d}{R(z)}; \\ \omega_m^2 = \omega_{m0}^2 \left(g^2(z) + \frac{d^2}{d_m^2}\right); \\ \theta_m = \arctan\left[\frac{d}{g(z)d_m}\right]; \\ R_m = d \left(1 - \frac{g(z)}{g^2(z) + d^2/d_m^2}\right)^{-1}. \end{array} \right.$$

Na configuração de íris fechada e fase não-linear $\Delta \Phi_0$ pequena ($\Delta \Phi_0 < \pi$) [42], é possível desprezar os termos de segunda ordem e superiores ($m \geq 2$) na somatória da equação 2.38.

Calculando explicitamente os termos $m = 0$ e $m = 1$ da somatória, o campo elétrico da equação 2.38 torna-se:

$$E_z(r, z) = E_z^0(r, z) + E_z^1(r, z),$$

onde:

$$\begin{aligned} E_z^0(r, z) &= E_z(r=0, z) \exp\left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2}\right] \left(g^2(z) + \frac{2^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \exp\left[-\frac{r^2}{\omega^2(z) \left(g^2(z) + \frac{2^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2}\right)} - \imath \frac{kr^2}{2d} \left(1 - \frac{g(z)}{g^2(z) + 4d^2/(k\omega^2(z))^2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \imath \arctan\left(\frac{2d}{g(z)k\omega^2(z)}\right)\right], \\ E_z^1(r, z) &= E_z(r=0, z) \exp\left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2}\right] [\imath \Delta \phi_0(z)] \left(g^2(z) + \frac{6^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2}\right)^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\exp \left[-\frac{3r^2}{\omega^2(z) \left(g^2(z) + \frac{6^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2} \right)} - i \frac{kr^2}{2d} \left(1 - \frac{g(z)}{g^2(z) + 6^2 d^2 / (k\omega^2(z))^2} \right) + i \arctan \left(\frac{6d}{g(z) k\omega^2(z)} \right) \right].$$

Seja ω_a o raio do feixe no plano da abertura e, considerando que o tamanho da abertura da íris seja infinitesimal comparando com ω_a , o campo elétrico independe de r (impomos $r = 0$), então:

$$\begin{aligned} E_z^0(z) &= E_z(r=0, z) \exp \left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2} \right] \left(g^2(z) + \frac{2^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \exp \left[i \arctan \left(\frac{2d}{g(z) k\omega^2(z)} \right) \right], \\ E_z^1(z) &= E_z(r=0, z) \exp \left[\frac{-\alpha L_{eff}}{2} \right] [i \Delta \Phi_0(z)] \left(g^2(z) + \frac{6^2 d^2}{(k\omega^2(z))^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \\ &\quad \exp \left[i \arctan \left(\frac{6d}{g(z) k\omega^2(z)} \right) \right]. \end{aligned}$$

A transmitância normalizada $T(z)$ em função de z é obtida integrando-se a intensidade sobre a íris para uma dada posição z da amostra:

$$T(z) = \frac{\int_0^{r_a} |E_z(\Delta \Phi_0, r, z)|^2 r dr}{\int_0^{r_a} |E_z(0, r, z)|^2 r dr},$$

onde $E_z(0, r, z)$ é o módulo do campo elétrico sem a distorção de fase não-linear $\Delta \Phi_0$.

Substituindo os campos elétricos na equação de $T(z)$ temos:

$$T(z) = 1 + \frac{2 \operatorname{Re} \{ [E_z^0(z)]^* [E_z^1(z)] \}}{[E_z^0(z)]^* [E_z^0(z)]}.$$

Considerando o plano da íris bem distante do foco, $d \gg R(z)$, temos que:

$$g(z) \approx \frac{d}{R(z)},$$

então:

$$T_N(z) = 1 + \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)} \Delta \Phi_0, \quad (2.39)$$

onde $x = z/z_0$ e $\Delta \Phi_0$ é a distorção de fase não-linear da equação 2.37.

Na figura 2.3 existem duas curvas simuladas numericamente usando a equação 2.39 para os casos $\Delta\Phi_0 > 0$ e $\Delta\Phi_0 < 0$. Na curva de $\Delta\Phi_0 > 0$ temos o vale seguido do pico, enquanto que no caso $\Delta\Phi_0 < 0$ temos o pico seguido do vale.

Figura 2.3: Simulação numérica com a equação 2.39 para os casos $\Delta\Phi_0 > 0$ (linha cheia) e $\Delta\Phi_0 < 0$ (linha interrompida).

2.6.2 Absorção Não-Linear (β)

Na configuração com a íris totalmente aberta e analisando o caso da absorção de 2 fótons ($2PA$) na amostra [21] podemos escrever a absorção total do meio como:

$$\alpha(I) = \alpha + \beta I. \quad (2.40)$$

Substituindo esta absorção na equação 2.35 obtemos:

$$\frac{dI}{\alpha I + \beta I^2} = -dz'. \quad (2.41)$$

Calculando as integrais obtemos:

$$-\alpha L = \left[\ln I - \ln(\alpha + \beta I) \right]_{I(z,r,t)}^{I_s(z,r,t)},$$

onde: $I(z, r, t)$ é a intensidade na entrada da amostra, $I_s(z, r, t)$ é a intensidade na saída da amostra e L é a espessura da amostra. Logo, a intensidade do feixe na saída da amostra é:

$$I_s(z, r, t) = \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + q(z, r, t)}, \quad (2.42)$$

onde:

$$q(z, r, t) = \beta I(z, r, t) L_{eff}. \quad (2.43)$$

Considerando a íris totalmente aberta e usando a equação 2.42 para calcular a potência $P(z, t)$ na abertura da íris obtemos:

$$P(z, t) = \int_0^\infty I_s(z, r, t) 2\pi r dr, \quad (2.44)$$

onde temos a simetria cilíndrica. Logo:

$$P(z, t) = 2\pi \int_0^\infty \frac{I(z, r, t)e^{-\alpha L}}{1 + \beta I(z, r, t) L_{eff}} r dr.$$

Usando a equação 2.33, a intensidade (equação 2.34) pode ser reescrita como:

$$I(r, z, t) = I_0(t) \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right], \quad (2.45)$$

e definindo:

$$A(z, t) = \beta L_{eff} I_0(t) \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)},$$

a potência $P(t)$ assume a forma:

$$\begin{aligned} P(z, t) &= \frac{2\pi}{\beta L_{eff}} \int_0^\infty \frac{A(z, t) \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right] e^{-\alpha L}}{1 + A(z, t) \exp \left[-2 \frac{r^2}{\omega^2(z)} \right]} r dr, \\ P(z, t) &= \frac{\pi e^{-\alpha L} \omega^2(z)}{2\beta L_{eff}} \ln \left[1 + \beta L_{eff} I_0(t) \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \right]. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Para $r = 0$ a equação 2.34 assume a forma:

$$I(r = 0, z, t) = I_0(t) \frac{1}{1 + z^2/\omega_0^2} = I(z, t),$$

que, substituída na equação 2.43 fornece:

$$q(z, r = 0, t) = \beta I_0(t) L_{eff} \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} = q_0(z, t). \quad (2.47)$$

Substituindo $q_0(z, t)$ e $I(z, t)$ na equação 2.46 obtemos:

$$P(z, t) = P_0(t) e^{-\alpha L \frac{\ln[1 + q_0(z, t)]}{q_0(z, t)}},$$

onde:

$$P_0(t) = \frac{\pi I_0(t) \omega_0^2}{2}.$$

Para um pulso temporal Gaussiano a intensidade assume a forma:

$$I_0(t) = I_0 e^{-t^2/T_1^2},$$

sendo T_1 o período do pulso. Substituindo esta intensidade na equação 2.47 temos:

$$q_0(z, t) = q_0(z, 0) e^{-t^2/T_1^2},$$

onde:

$$q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{eff} \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)}.$$

A transmitância normalizada é escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} T(z) &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(z, t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha L} P_0(t) dt}, \\ T(z) &= \frac{1}{q_0(z, 0)} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0) e^{-t^2/T_1^2}] dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/T_1^2} dt}, \\ T(z) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0(z, 0))^m}{(m+1)^{3/2}}. \end{aligned} \tag{2.48}$$

Desenvolvendo em série de potências obtemos:

$$T(z) = 1 - \frac{[q_0(z, 0)]}{(2)^{3/2}} + \frac{[q_0(z, 0)]^2}{(3)^{3/2}} - \frac{[q_0(z, 0)]^3}{(4)^{3/2}} + \dots$$

Para $t = 0$ a equação 2.47 pode ser escrita como:

$$q(z, r = 0, t = 0) = \frac{\beta I_0 L_{eff}}{1 + (z/z_0)^2} = f_0(z).$$

Logo:

$$T(z) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-f_0(z)]^m}{(m+1)^{3/2}} = 1 - \frac{f_0(z)}{(2)^{3/2}} + \frac{f_0^2(z)}{(3)^{3/2}} - \frac{f_0^3(z)}{(4)^{3/2}} + \dots$$

Para o caso de $|q_0(z, 0)| \ll 1$ podemos escrever:

$$T(z) = \frac{\ln[1 + f_0(z)]}{f_0(z)}.$$

Porém esta equação não é a mais adequada para se fazer ajuste de curva em dados experimentais. Martinelli [36] apresenta uma outra forma para o caso de uma absorção não-linear pequena ($\beta \ll 1$) onde são considerados apenas os dois primeiros termos da série descrita na equação 2.48:

$$T(z) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\beta I_0 L_{eff}}{[1 + (z/z_0)^2]}. \quad (2.49)$$

Na figura 2.4 vemos duas curvas simuladas numericamente usando a equação 2.49. O vale é devido ao valor $\beta > 0$ e o pico é devido ao valor $\beta < 0$.

Figura 2.4: Simulação numérica usando a equação 2.49 para os casos $\beta > 0$ (linha cheia) e $\beta < 0$ (linha interrompida).

2.6.3 Presença Simultânea dos Dois Parâmetros Ópticos

Na dedução da equação 2.39, na configuração de íris fechada, foi feita a hipótese de que não havia a presença da absorção não-linear β . Porém esta situação nem sempre é

verificada na prática. M. Yin e colaboradores [43] estenderam o modelo que descreve a transmitância normalizada para o caso onde temos a presença de efeitos devidos a n_2 e β simultaneamente:

$$T_N(z) = 1 + \frac{4x}{(1+x^2)(9+x^2)}\Delta\Phi_0 - \frac{2(x^2+3)}{(1+x^2)(9+x^2)}\Delta\Psi, \quad (2.50)$$

onde $\Delta\Psi = \beta I_0 L_{eff}$.

Figura 2.5: Simulação numérica com a equação 2.50 para os casos $\Delta\Phi_0 > 0$ (linha cheia) e $\Delta\Phi_0 < 0$ (linha interrompida), com $\Delta\Psi > 0$.

Na figura 2.5 temos duas curvas simuladas numericamente usando a equação 2.50 para os casos $\Delta\Phi_0 > 0$ e $\Delta\Phi_0 < 0$ com $\Delta\Psi > 0$. Na curva de $\Delta\Phi_0 > 0$ temos o vale seguido do pico, enquanto que no caso $\Delta\Phi_0 < 0$ temos o pico seguido do vale.

2.7 Modelo de Lente Térmica Generalizado

A resposta não-linear de um meio na escala de tempo de milissegundos pode ser estudada no âmbito do modelo de lente térmica generalizado, desenvolvido por Alves e colaborado-

Figura 2.6: Esquemas dos estados *ON* e *OFF* do perfil do feixe laser incidente (a) e transmitido pela amostra (b).

res [44].

Um obturador mecânico fornece um perfil de onda quadrado (figura 2.6(a)) do feixe de luz que ilumina a amostra. O perfil tem a forma de uma série de estados *ON* e *OFF* com duração Δt iguais. Durante um estado *ON* os efeitos não-lineares aparecem, e a temperatura T tem tempo suficiente para alcançar um estado estacionário na amostra. Na figura 2.6(b) vemos duas possíveis curvas de intensidade registradas pelo detector. Inversamente, durante um período *OFF*, nenhum efeito não-linear aparece, e a temperatura tem tempo suficiente para decair.

A posição z da amostra é fixa durante uma sequência de um estado *ON* e um estado *OFF*. A experiência consiste em medir a intensidade de luz transmitida ($\Gamma(z, t)$) como função do tempo durante o estado *ON*. Depois, outras medidas são feitas em outras posições de z .

O índice de refração $n(r, t)$ do meio coloidal (como os ferrofluidos) depende da fração

volumétrica de partículas no meio φ , da temperatura T , e da intensidade de luz incidente I . Todos estes parâmetros são funções do tempo t e da distância radial r , que é a distância do eixo a um ponto em um plano perpendicular ao eixo z .

A variação do índice de refração $\delta n(r, t)$ devido à não linearidade da amostra coloidal pode ser expressa como uma soma de termos devidos: à mudança de temperatura $\delta T(r, t)$, à mudança de fração-volumétrica $\delta \varphi(r, t)$ de um dos componentes da solução, e a intensidade de luz $I(r, t)$. Então:

$$\delta n(r, t) = [\partial n / \partial T] \delta T(r, t) + [\partial n / \partial \varphi] \delta \varphi(r, t) + [\partial n / \partial I] I(r, t). \quad (2.51)$$

O primeiro termo representa a variação do índice de refração devido à variação de temperatura ($T(r, t)$) causada pelo feixe de luz laser. O segundo termo deve-se à variação de concentração ($\varphi(r, t)$) do soluto devido ao deslocamento de matéria, o efeito Soret [32]. E o último termo deve-se à variação de intensidade ($I(r, t)$) da luz laser. Cada um desses termos tem um valor de tempo característico para a sua formação e depende do meio. Para o ferrofluido, o primeiro e o último termos são tipicamente da ordem de milissegundos e o segundo termo da ordem de segundos.

Devido à diferença dos tempos característicos é possível investigar diferentes fenômenos utilizando diferentes tempos de pulso laser. Considerando o caso de ferrofluidos, para Δt na escala de milissegundos, temos que $\delta \varphi \rightarrow 0$, isto é, a lente de matéria (Soret) não tem tempo de se formar, então

$$\delta n(r, t) = [\partial n / \partial T] \delta T(r, t) + n_2^\dagger I(r, t), \quad (2.52)$$

onde $n_2^\dagger = \partial n / \partial I$.

É importante notar que nessa escala de tempo (milissegundos), $n_2^\dagger$ tem origem térmica [13]. A transmitância óptica $\Gamma(z, t)$ em campo distante na experiência de varredura-Z é escrita como:

$$\Gamma(z, t) = \frac{\Gamma'}{1 - 2x \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} + \frac{C_T}{1+x^2} \frac{t}{t+2t_c} \right] + (1+x^2) \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} + \frac{C_T}{1+x^2} \frac{t}{t+2t_c} \right]^2}, \quad (2.53)$$

onde:

$$C_N = \frac{8 P L z_0 n_2^\dagger}{\pi \omega_0^4}, \quad (2.54)$$

e $C_T = [(\partial n / \partial T)(L z_0 \alpha_0 P)] / (\pi \omega_0^4 \kappa)$, onde Γ' é a intensidade transmitida através da amostra quando ela está em $|z| \gg z_0$, em qualquer tempo $t \leq \Delta t$. P e κ são a potência incidente e a condutividade térmica da amostra, e $t_c = (\omega_0^2 [1 + x^2]) / 8D$, com D sendo a difusividade térmica da amostra.

A transmitância normalizada $\Gamma_N(z)$ é definida pela equação 2.55 e mostra o comportamento típico da curva de pico-vale, com uma amplitude de pico-vale definida pela equação 2.56:

$$\Gamma_N(z, t \rightarrow 0^+) = \frac{\Gamma(z, t \rightarrow 0^+)}{\Gamma'} = \Gamma_N(z), \quad (2.55)$$

$$\Delta \Gamma_{PV}^{teoria} = \Gamma_N(z = z_P) - \Gamma_N(z = z_V), \quad (2.56)$$

onde $t \rightarrow 0^+$ é o tempo correspondente à primeira transmitância medida em um período ON ; z_P e z_V são as posições de pico e vale na curva de varredura-Z. Esta normalização pode ser usada desde que o meio seja forte absorvedor e os efeitos não-lineares já estejam presentes em $t \rightarrow 0^+$. Assim, a equação 2.55 pode ser escrita como:

$$\Gamma_N(z) = \frac{1}{1 - 2x \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} \right] + (1+x^2) \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} \right]^2}, \quad (2.57)$$

onde: $x = z/z_0$.

Na figura 2.7 mostramos simulações numéricas das curvas das transmitâncias normalizadas (Γ_N) da equação 2.57, para $C_N > 0$ e $C_N < 0$, com os demais valores iguais. As duas curvas são típicas de varredura-Z onde temos presença de um pico e um vale em cada curva, e com a mudança de sinal de C_N temos a inversão da posição do pico e do vale.

2.8 Susceptibilidade de Quinta Ordem

Na equação 2.2, a polarização é escrita em termos de uma série de potências do campo elétrico. A susceptibilidade elétrica do material não-linear pode ser resumida como:

$$\chi = \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E(t) + \chi^{(3)} E^2(t) + \dots). \quad (2.58)$$

Figura 2.7: Simulação numérica com a equação 2.57 para os casos $C_N > 0$ (linha cheia) e $C_N < 0$ (linha interrompida).

Considerando um meio com simetria de inversão [34, 35], temos que o termo não nulo seguinte à terceira ordem é o termo de quinta-ordem $\chi^{(5)}$, então temos:

$$\chi = \epsilon_0(\chi^{(1)} + \chi^{(3)}E^2(t) + \chi^{(5)}E^3(t) + \dots). \quad (2.59)$$

Associamos aos termos $\chi^{(3)}$ e $\chi^{(5)}$ os parâmetros não-lineares β_3 e β_5 , respectivamente. β_3 corresponde ao parâmetro β na equação 2.28.

2.8.1 Absorção Não-Linear β_5

Com a adição de um termo na susceptibilidade elétrica (equação 2.59) podemos modificar a absorção dada pela equação 2.40 acrescentando mais um termo. Logo obtemos:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_3 I + \beta_5 I^2. \quad (2.60)$$

Substituindo a equação 2.60 na equação 2.35 obtemos:

$$\frac{dI}{dz'} = -(\alpha_0 I + \beta_3 I^2 + \beta_5 I^3). \quad (2.61)$$

Na dedução da transmitância normalizada em função de z (eq. 2.49), a equação diferencial 2.41 foi integrada analiticamente. No caso da equação 2.61 não existe uma expressão analítica, porém podemos resolvê-la numericamente e então obter os parâmetros

não-lineares β_3 e β_5 .

A partir da equação 2.61 podemos obter a intensidade $I_s(z, r, t)$ na saída da amostra. Depois, considerando a íris totalmente aberta, é calculada a potência $P(z, t)$ definida pela integral da equação 2.44. A energia $\mathcal{E}(z)$ é calculada integrando-se a potência que chega ao detector no tempo t e considerando um pulso de perfil Gaussiano no tempo.

A potência, sem levar em conta os efeitos não-lineares, é escrita como:

$$P_0 = \frac{1}{2} \pi^{3/2} I_0 \omega_0^2 T \exp(-\alpha_0 L). \quad (2.62)$$

Com os efeitos não-lineares presentes e considerando o perfil do feixe de luz Gaussiano, com largura à meia altura T e raio R_f , a energia é dada por:

$$\mathcal{E}(z) = \int_0^T I_s \exp(-t^2/T^2) dt \int_0^{R_f} \frac{\omega_0^2}{\omega^2(z)} \exp(-2r^2/w(z)^2) dr. \quad (2.63)$$

A transmitância normalizada é dada por:

$$T_N(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P(z, t) dt}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha L} P_0(t) dt}. \quad (2.64)$$

Capítulo 3

Arranjos Experimentais, Procedimentos e Amostras Estudadas

3.1 Montagem com Pulsos de Milissegundos

Figura 3.1: Esquema da montagem de varredura-Z na escala de tempo de milissegundos: *Ch* - *chopper*; L1-L3 lentes; Df - divisor de feixe; D1 e D2 - detectores; Ir - íris; O - osciloscópio; Mc - microcomputador; A - amostra; Md - microdeslocador.

Na figura 3.1 apresentamos um esquema da montagem. A fonte de luz é um laser CW de Nd:YVO₄, com comprimento de onda 532 nm. O feixe de luz é modulado por um obturador

mecânico **Ch** (*chopper, Stanford Research Systems*, modelo SR540). Os pulsos possuem largura temporal $\Delta t \sim 30$ ms. A lente **L1** diminui o raio do feixe de luz para aumentar a resolução temporal do pulso. A lente **L2** restabelece ao valor original do raio do feixe. Parte do feixe é desviada por um divisor de feixe **Df** sobre um detector de referência **D1** da *Thorlabs Inc.*, modelo PDA55, para monitorar as oscilações de intensidade do feixe de luz. O outro feixe de luz é focalizado em um ponto ($z=0$) por meio de uma lente convergente **L3** ($f = 100$ mm).

O feixe de luz que atravessou a amostra **A**, passa pela abertura da íris **Ir** (*Newport Co.*, 1mm de diâmetro mínimo), depois incide sobre o detector de silício **D2** da *Thorlabs Inc.*, modelo PDA55. Após o sinal ser digitalizado em uma dada posição z , a amostra é deslocada para outro ponto z por um microdeslocador **Md** *Newport Co.*, modelo MTM150PP.1.

Os detectores usados têm tempo de resposta ≤ 35 ns e área ativa de $13,7$ mm². Os sinais dos detectores são digitalizados por um osciloscópio **O** *Tektronix Inc.*, modelo TDS430S. Depois os dados são transmitidos para um microcomputador **Mc** para armazenamento e análise.

3.1.1 Procedimento para a Determinação de C_N

Vamos utilizar o procedimento desenvolvido por Alves e colaboradores [32]. O primeiro passo é determinar o valor da amplitude de Γ_N (vide figura 3.2(a)) nas posições do pico e do vale ($\Delta\Gamma_N = \Gamma_N(z_{pico}) - \Gamma_N(z_{vale})$) do gráfico de Transmitância Normalizada Γ_N em função de z , uma vez que $\Delta\Gamma_N$ depende de C_N .

O próximo passo é construir uma Curva Mestre. Na figura 3.2(b) apresentamos uma Curva Mestre, onde temos C_N em função de $\Delta\Gamma_N$. Para vários valores de C_N , simulamos numericamente várias curvas de Transmitância Normalizada Γ_N em função de z usando a equação 2.57, depois determinamos o valor de $\Delta\Gamma_N$ correspondente a cada C_N . Com estes valores de C_N e $\Delta\Gamma_N$ construímos a Curva Mestre. Com o valor de $\Delta\Gamma_N$ do primeiro passo podemos determinar o valor de C_N na Curva Mestre. Depois usando a equação 2.54 obtemos o valor de $n_2^\dagger$.

Figura 3.2: Gráficos usados para a determinação de C_N . a) Transmitância Normalizada em função de x . b) C_N em função de $\Delta\Gamma_N$, Curva Mestre.

3.2 Montagem com Pulsos de Femtossegundos

Na figura 3.3 apresentamos a montagem com pulsos de femtossegundos. A fonte de luz é um laser Ti:safira (comprimento de onda 790 nm) com frequência de pulsos de 82 MHz, o que equivale a um intervalo de tempo entre os pulsos de 12 ns. O feixe de luz passa por um seletor de pulsos para diminuir a frequência de pulsos. Com isto podemos verificar a presença de possíveis efeitos acumulativos. Trabalhamos com os valores de intervalos temporais entre pulsos de 120 e 240 ns.

Na figura 3.4 apresentamos o gráfico da intensidade normalizada em função do tempo. No gráfico vemos a intensidade dos pulsos de luz emitidos pelo laser Ti:safira. A linha pontilhada refere-se à intensidade dos pulsos com frequência de 82 MHz e a linha contínua refere-se à intensidade dos pulsos com frequência de 20,5 MHz. Com a redução da frequência a separação entre os pulsos aumentou de 12 ns (82 MHz) para 48 ns (20,5 MHz).

O feixe de luz é dividido por um divisor de feixe **Df** que desvia parte do feixe sobre um detector de referência **D1** SV2-FC da *Thorlabs Inc*, para monitorar as oscilações de intensidade do feixe de luz. O outro feixe é focalizado por uma lente convergente **L1** ($f =$

Figura 3.3: Esquema da montagem de varredura-Z na escala de tempo de femtossegundos: L1 - lente; Df - divisor de feixe; D1 e D2 - detectores; O - osciloscópio; Mc - microcomputador; A - amostra; Md - microdeslocador.

Figura 3.4: Intensidade normalizada em função do tempo. A linha pontilhada refere-se à intensidade dos pulsos com frequência de 82 MHz e a linha contínua refere-se à intensidade dos pulsos com frequência de 20,5 MHz.

88.3 mm) sobre um ponto $z = 0$. Parte do feixe que atravessa a amostra **A** incide sobre o detector **D2** SV2-FC da *Thorlabs Inc.*

Os detectores usados têm o tempo de resposta menor do que 150 ps. Esta característica é importante para medir pulsos com valores de largura da ordem de femtossegundos. Como o espaçamento entre pulsos é da ordem de nanossegundos, mesmo sem o seletor de pulso, o detector não integra os pulsos.

As montagens típicas de varredura-Z prevêm o uso de uma íris com abertura mínima na frente do detector **D2** para garantir que sejam medidos apenas os raios paraxiais, o que é imposto no modelo de Sheik-Bahae. Porém os detectores SV2-FC usados possuem uma abertura de entrada menor do que 1 mm. Então não é necessário o uso de um íris adicional. Nas medidas na geometria de íris aberta, é preciso colocar uma outra lente convergente antes do detector **D2** para concentrar o máximo de luz possível sobre o detector.

Após o sinal ser digitalizado em uma dada posição z a amostra é deslocada para outro ponto z por um microdeslocador **Md** *Newport Co.*, modelo MTM150PP.1.

Os sinais dos detectores são digitalizados por um osciloscópio **O** *Tektronix Inc.*, modelo TDS 694C. Depois os dados são transmitidos para um microcomputador **Mc** para serem armazenados e analisados.

3.2.1 Alinhamento

O alinhamento da montagem deve manter todos os componentes ópticos centrados no eixo z . Como o feixe de luz tem comprimento de onda 790 nm (região do infravermelho), não é possível visualizar o feixe, mas o laser irradia uma parte do feixe em 700 nm (região do visível). Para melhorar o alinhamento do feixe deve-se usar o *Photon View 33-7436* (Coherent Inc.), ou os cartões *Infrared Sensor F-IRC1* (da *Newport Co.*).

O feixe de luz do laser Ti:safira não tem simetria cilíndrica. O formato da seção transversal à direção de propagação é elíptica e não circular, porém a intensidade do feixe tem a

forma Gaussiana nos dois eixos da elipse. O raio do feixe ω_0 foi obtido usando a câmera CCD *Coherent Inc.* COHU 48 com o programa *View Analyzer* (*Coherent Inc.*). Este programa fornece vários tipos de parâmetros do feixe de luz, entre eles, o raio do feixe à altura de $1/e$ do pico de intensidade. Medimos o raio do feixe de luz $\omega(z)$ em vários pontos z . Com estes dados construímos dois gráficos de $\omega(z)$ em função de z , um para cada eixo da elipse. Usamos a equação 2.33 para ajustar uma curva a cada gráfico e assim obtivemos o valor de ω_0 para cada gráfico. Depois calculamos a média simples entre estes dois valores.

As medidas de potência do feixe devem ser feitas usando um equipamento calibrado para o comprimento de onda usado. No nosso caso usamos o modelo 1815-C (*Newport Co.*) com sensor 883-SL calibrados para 790 nm.

3.2.2 Procedimento de Ajuste Numérico de β_3 e β_5

As medidas com a íris totalmente aberta podem ser tratadas para obter os valores de β_3 e β_5 . As equações usadas estão descritas na sub-seção 2.8.1.

A derivada dI/dz' da equação 2.61 foi calculada usando o método de Runge-Kutta de Quarta-Ordem [45], enquanto que a integral da equação 2.63 em função do raio r foi calculada com o método de Simpson [45]. A integral da equação 2.63 em função do tempo foi calculada com o método do trapézio [45].

Inicialmente é preciso obter a intensidade na saída da amostra $I_s = I_s(r, z, t)$. Para r , z e t dados, podemos dividir a espessura L da amostra em N_e fatias, sendo que após a i -ésima fatia a intensidade é:

$$I_{s,i+1} = I_{s,i} + \frac{dI}{dz'} \Delta z' , \quad i = 0, \dots, N_e, \quad (3.1)$$

onde z' é a coordenada z dentro da amostra. Devemos repetir este cálculo para a todas as N_e fatias e após a última fatia obtemos a intensidade $I_s = I_{s,N_e}$. Para o cálculo da derivada segundo o método de Runge-Kutta de Quarta-Ordem, a intensidade $I_{s,i+1}$ é dada por:

$$I_{s,i+1} = I_{s,i} + \frac{1}{6}(S_1 + 2S_2 + 2S_3 + S_4),$$

onde:

$$\begin{cases} S_1 = h_e f(I_{s,i}); \\ S_2 = h_e f(I_{s,i} + \frac{1}{2}S_1); \\ S_3 = h_e f(I_{s,i} + \frac{1}{2}S_2); \\ S_4 = h_e f(I_{s,i} + S_3); \end{cases}$$

sendo:

$$f(I) = -(\alpha I + \beta_3 I^2 + \beta_5 I^2) \quad (3.2)$$

e h_e é o incremento de z'_i definido por:

$$z'_{i+1} \equiv z'_i + h_e.$$

Depois, para integrar I_s em função de r , usamos o método de Simpson que, no cálculo da integral com simetria cilíndrica, é escrita como:

$$P(z, t) = \int_0^\infty I_s(z, r, t) 2\pi r dr = 2\pi \left[\frac{h_r}{3} (I_0 + 4 \sum_{i=1}^{N_r-1} I_{2i+1} + 2 \sum_{i=1}^{N_r-1} I_{2i} + I_{N_r}) \right], \quad (3.3)$$

onde: $r_{i+1} \equiv r_i + i h_r$, e $i = 0, 1, \dots, N_r+1$. Então, para obter a energia $\mathcal{E}(z)$ basta integrar a equação 3.3 no tempo. Usando o método do trapézio para calcular a integral no tempo de um pulso Gaussiano obtemos:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} P(z, t) dt \\ \mathcal{E}(z) &= 2 \int_0^\infty P(z, t) dt \\ \mathcal{E}(z) &= 2 \left[\frac{h_t}{2} (f_0 + 2 \sum_{i=1}^{N_t-1} f_i + f_{N_t}) \right] \\ \mathcal{E}(z) &= h_t (f_0 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} f_i + f_{N_t}), \end{aligned} \quad (3.4)$$

onde: $t_{i+1} \equiv t_i + i h_t$, e $i = 0, 1, \dots, N_t+1$.

Na última etapa, a transmitância normalizada é calculada usando a equação 2.64, e comparada com os resultados experimentais.

A qualidade do ajuste é medida usando o parâmetro definido por [45]:

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^N \left(\frac{y_{i,exp} - y_{i,teo}}{\sigma_i} \right)^2, \quad (3.5)$$

onde N é o número de pontos da curva experimental, $y_{i,exp}$ são os valores experimentais da transmitância normalizada, $y_{i,teo}$ são os valores teóricos calculados numericamente e σ_i é a incerteza de $y_{i,exp}$. Para o menor valor de χ^2 temos o melhor ajuste aos dados experimentais. Esta qualidade é calculada para um par de valores de β_3 e de β_5 .

3.3 Amostras Usadas

A espessura L ótima das amostras usadas foi determinada considerando os seguintes aspectos:

- o modelo de Sheik-Bahae impõe que a variação de fase introduzida pela amostra seja pequena ($\Delta\Phi_0 < \pi$), o que pode ser traduzido como: a variação da transmitância normalizada de pico a vale deve ser menor do que 20%;
- a presença do pico-vale característico deve ser distinguido claramente do ruído;
- o valor do coeficiente de absorção da amostra, isto para que o pico-vale possa ser visível e distinguido do ruído.

Os materiais estudados neste trabalho foram os ferrofluidos dos tipos iônico e surfactado. Na tabela 3.1 estão descritas algumas características das amostras usadas. A seguir damos uma descrição mais detalhadas dos ferrofluido usados.

As amostras foram acondicionadas em celas de vidro, conforme descritas na sub-seção 3.3.3.

3.3.1 Ferrofluidos

Os ferrofluidos iônicos [46] foram fornecidos pelo Prof. Dr. Francisco A. Tourinho (IQ - UnB). São ferrofluidos com diferentes tipos de nanopartículas e de tamanhos diferentes. As nanopartículas são compostas por óxido de cobalto (IF1, IF2, IF3, IF4) CoFe_2O_4 , óxido de zinco (IF5 e IF8) ZnFe_2O_4 , óxido de cobre (IF6 e IF9) CuFe_2O_4 e óxido de níquel (IF7 e IF10) NiFe_2O_4 .

Tabela 3.1: Características das amostras usadas. D_{RX} é o diâmetro da nanopartícula, L é espessura da amostra e ϕ é a porcentagem volumétrica de partículas.

Amostra	Composição da Nanopartículas	D_{RX} (nm)	L (μm)	ϕ (%)
IF1	CoFe ₂ O ₄	11,6	24	1,0
IF2	CoFe ₂ O ₄	8,8	24	1,0
IF3	CoFe ₂ O ₄	7,5	24	1,0
IF4	CoFe ₂ O ₄	4,5	24	0,9
IF5	ZnFe ₂ O ₄	6,3	24	0,75
IF6	CuFe ₂ O ₄	8,4	24	0,75
IF7	NiFe ₂ O ₄	4,4	24	0,75
IF8	ZnFe ₂ O ₄	6,3	24	0,23
IF9	CuFe ₂ O ₄	8,4	24	0,23
IF10	NiFe ₂ O ₄	4,4	24	0,23
SF1	Fe ₃ O ₄	10,0	31	0,36
SF2	γ -Fe ₂ O ₃	10,0	24	0,32
SF3	Fe ₃ O ₄	10,0	31	0,36

Os ferrofluidos surfactados usados são três produtos comerciais diferentes. O primeiro é o SF1, um produto da empresa *Ferrotec Co*, de código EMG 607. É um ferrofluido surfactado com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) dispersas em água. O surfactante é do tipo catiônico.

O segundo ferrofluido é o SF2, um produto da empresa *Guebert S.A.* conhecido como *Endorem*. É um ferrofluido com nanopartículas de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) dispersas em água. Esse ferrofluido foi fornecido pelo Dr. Lionel F. Gamarra Contreras (Instituto Israelita de Ensino e Pesquisa Albert Einstein). O surfactante é do tipo não-iônico.

O terceiro é o SF3, um produto da empresa *Ferrotec Co*, de código EMG 905. É um ferrofluido surfactado com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) dispersas em solvente orgânico, solvente série EMG 900, outro produto da *Ferrotec Co*. O surfactante é do tipo aniônico.

Os ferrofluidos mencionados acima têm estrutura cristalina semelhante à das ferritas do tipo espinélio [47, 48].

3.3.2 Estrutura Cristalina do Tipo Espinélio

As ferritas [47] tipo espinélio tem estrutura cristalina similar à do mineral espinélio (MgAl_2O_4), onde os íons divalentes substituem o Mg e os íons trivalentes substituem o Al. Os ferrofluidos iônicos utilizados neste trabalho podem ser representados como MFe_2O_4 , onde $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ e Zn .

Os materiais do tipo espinélio têm uma estrutura cúbica compacta [49] de átomos de oxigênio com oito unidades por célula unitária. Uma célula unitária da rede espinélio está representada na figura 3.5(a). Dois tipos de sítios estão disponíveis para os cátions: sítios tetraédricos cercados por 4 íons de oxigênio situados nos cantos de um tetraedro (sítios A, figura 3.5(b)) e sítios octaédricos cercados por seis íons de oxigênio situados nos cantos de um octaedro (sítio B, figura 3.5(c)). Em uma célula unitária existem 64 sítios tetraédricos dos quais oito estão preenchidos e 32 sítios octaédricos dos quais 16 estão preenchidos. Um

Figura 3.5: (a) Célula unitária de uma estrutura tipo-espinélio. (b) Íons A estão em sítios tetraédrico (sítio A). (c) Íons B nos sítios octaédricos do ânions O^{2-} (sítio B).

composto é chamado de *normal* quando o íon M ocupa o sítio tetraédrico ($M[Fe_2]O_4$) e *inverso* quando o íon M ocupa o sítio octaédrico ($Fe[MFe]O_4$).

3.3.3 Porta-amostra (Tipo Cela)

Na figura 3.6 temos o formato típico da cela acondicionadora da amostra. Cada cela é formada por duas lâminas de vidro coladas nas bordas e entre elas temos duas lâminas de espaçadores de espessura L , que são lâminas de teflon. As lâminas de vidro são as mesmas usadas em microscopia óptica, cortadas para ficarem na forma de retângulos de tamanho aproximados $25 \times 15 \text{ mm}^2$. As bordas próximas aos espaçadores são coladas, a cela é preenchida pelas bordas abertas e depois elas são fechadas. A cola usada é do tipo resina epóxi.

Figura 3.6: Cella acondicionadora da amostra.

Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão

A seguir serão apresentados os resultados das medidas de absorção linear, índice de refração linear, $n_2^\dagger$, n_2 , β , β_3 e β_5 . Também serão apresentados os valores calculados de $|\chi^{(3)}|$, bem como a discussão desses resultados obtidos.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura de $20^\circ C$.

Houve a necessidade de diluir as amostras para poder realizar as medidas do índice de refração linear n_0 e absorção linear α_0 . Para calcular a concentração final C_f da diluição foi usada a expressão [32]:

$$C_f = \frac{V_i}{V_f} C_i, \quad (4.1)$$

onde V_f é o volume final, V_i é o volume inicial e C_i é a concentração inicial.

4.1 Índice de Refração Linear (n_0)

As medidas do índice de refração linear n_0 foram feitas em um refratômetro de Abbe ($\lambda_r = 589$ nm - linha do sódio) com controle de temperatura.

Foram feitas diluições das amostras com valores diferentes de concentração volumétrica

Figura 4.1: Índice de refração linear n_0 em função da concentração volumétrica de partículas (ϕ). Curva típica da amostra IF5.

de partículas (ϕ) em frascos de plásticos tipo Eppendorf. Depois, algumas gotas de cada solução foram colocadas no refratômetro. Com os dados experimentais foram construídos gráficos do índice de refração linear n_0 em função da concentração volumétrica de partículas ϕ . Na figura 4.1 apresentamos um resultado típico de n_0 em função de ϕ da amostra IF5. Então, ajustamos uma função linear aos pontos experimentais. Com os parâmetros da reta ($n_0 = A + B \phi$, onde A e B são constantes) obtemos o valor do índice de refração linear na concentração citada da tabela 3.1. No caso da amostra IF5, obtemos $A = (133298 \pm 8) \times 10^{-5}$ e $B = (1,1 \pm 0,4) \times 10^{-2} (\%)^{-1}$. O valor da constante A é muito próximo ao valor da água destilada [50]. Logo $n_0 = (1,341 \pm 0,003)$ em 589 nm para a amostra IF5.

Para corrigir a dispersão no comprimento de onda, vamos supor que o comportamento de dispersão da amostra seja igual ao da água destilada. Então, usamos valores tabelados [50] da água destilada à temperatura de 20°C para construir um gráfico da dispersão de n_0 em função do comprimento de onda (vide figura 4.2). Para encontrar o valor de n_0 no comprimento de onda 790 nm, é preciso interpolar uma função nesse comprimento de onda. A função que melhor ajusta os dados da literatura é:

$$n_0(\lambda) = A_0 \exp(-\lambda/\lambda_0) + F, \quad (4.2)$$

Figura 4.2: Índice de refração linear n_0 de água a 20°C em função do comprimento de onda (λ). A linha contínua é o ajuste da equação 4.2.

onde: A_0 é uma constante, λ é o comprimento de onda da luz e F é o valor da função para $\lambda \gg \lambda_0$. Os valores obtidos com o ajuste no caso da água foram:

- $F = 1,323 \pm 0,001$;
- $A_0 = 0,10 \pm 0,01$;
- $\lambda_0 = (257 \pm 27) \text{ nm}$.

Calculamos o novo valor do parâmetro F para $\lambda = 589 \text{ nm}$ e calculamos n_0 . Depois usamos novamente a equação 4.2 para calcular o valor de n_0 em 790 nm . No caso da amostra IF5 obtivemos $F = (1,330 \pm 0,004)$, logo $n_0 = 1,336 \pm 0,004$ em 790 nm . Para todas as amostras usamos o mesmo procedimento, exceto para a amostra SF3 onde usamos a curva de dispersão do tolueno, cujos valores estão tabelados [50], para ajustar a dispersão do índice de refração.

Os valores de n_0 obtidos estão na tabela 4.1. Os valores de n_0 variaram menos que 1% entre todos os ferrofluidos analisados, exceto os valores das amostras SF2 e SF3. Além disso os valores não são muito diferentes do valor da água ($n_0 = 1.3276$) [50], o que não é surpreendente pois usamos concentrações baixas de nanopartículas. Embora as nanopartículas

Tabela 4.1: Valores medidos do índice de refração n_0 e da absorção linear α_0 .

Amostra	n_0 ($\lambda = 790nm$)	α_0 (m^{-1}) ($\lambda = 532nm$)	α_0 (m^{-1}) ($\lambda = 790nm$)
IF1	$1,328 \pm 0,002$	$(2058 \pm 3) \times 10$	$(346 \pm 3) \times 10$
IF2	$1,328 \pm 0,002$	$(2010 \pm 5) \times 10$	$(346 \pm 3) \times 10$
IF3	$1,328 \pm 0,002$	$(1960 \pm 5) \times 10$	$(364 \pm 7) \times 10$
IF4	$1,328 \pm 0,002$	$(982 \pm 1) \times 10$	1054 ± 7
IF5	$1,336 \pm 0,004$	$(570 \pm 1) \times 10$	$(18 \pm 1) \times 10$
IF6	$1,334 \pm 0,004$	$(1041 \pm 1) \times 10$	$(48 \pm 1) \times 10$
IF7	$1,332 \pm 0,004$	$(486 \pm 1) \times 10$	$(7 \pm 1) \times 10$
IF8	$1,330 \pm 0,003$	$(293 \pm 1) \times 10$	77 ± 5
IF9	$1,330 \pm 0,003$	$(546 \pm 1) \times 10$	$(18 \pm 1) \times 10$
IF10	$1,329 \pm 0,003$	1347 ± 5	41 ± 5
SF1	$1,333 \pm 0,003$	$(791 \pm 1) \times 10$	$(85 \pm 1) \times 10$
SF2	$1,347 \pm 0,003$	$(854 \pm 4) \times 10$	$(25 \pm 4) \times 10$
SF3	$1,491 \pm 0,002$	$(12 \pm 1) \times 10^3$	$(11 \pm 1) \times 10^2$

da amostra SF2 estejam dispersas em água, o líquido carreador tem outras substâncias além da água, não reveladas pelo fabricante. O líquido carreador da amostra SF3 não é a água. O valor de n_0 medido é maior do que aquele do solvente da série EMG 900 utilizado, cujo valor é $n_0 = 1,4382 \pm 0,0001$.

Podemos notar também que os valores de n_0 das amostras IF1 a IF4 não variaram, uma vez que as nanopartículas de cada um dos ferrofluidos são constituídas do mesmo material e, entre elas, apenas o diâmetro da partícula é diferente para cada amostra.

4.2 Absorção Linear (α_0)

A absorção linear α_0 foi medida usando o espectrofotômetro UNICO. As medidas foram feitas nos comprimentos de onda 532 nm e 790 nm. A água destilada foi usada como fundo branco para as amostras de ferrofluidos do tipo iônico e para as amostras SF1 e SF2. Para a amostra SF3 foi usado o solvente da série EMG 900 da *Ferrotec Co.* Para realizar as medidas usamos dois tipos de procedimentos.

Com as amostras IF1 a IF4 foram usadas cubetas retangulares, com espessura de 1 cm. Inicialmente colocamos um volume de 6,5 ml de água destilada, e depois acrescentamos um volume da ordem de 5 μ l de uma amostra e medimos a absorvância ($\mathcal{A}$) correspondente. Adicionamos sucessivamente maiores quantidades de amostra e medimos a absorvância ($\mathcal{A}$) correspondente a cada diluição. Depois construímos um gráfico da absorvância em função da concentração volumétrica de partículas (ϕ). Consideramos que as amostras obedecem à lei de Beer-Lambert [51], então ajustamos uma função linear aos resultados experimentais. Com os parâmetros da reta ($\mathcal{A} = A + B \phi$), calculamos o valor da absorvância para a concentração original. Na figura 4.3 apresentamos o gráfico de $\mathcal{A}$ em função de ϕ da amostra IF2 no comprimento de onda 790 nm. Para esses resultados obtivemos os parâmetros: $A = 0,012 \pm 0,004$, e $B = 34,6 \pm 0,3 (\%)^{-1}$. Para a concentração original de $\phi = 1,0 \%$ obtivemos $\mathcal{A} = 34,6 \pm 0,3$. Depois dividimos os valores de absorvância pela espessura da cubeta e obtemos α_0 . No caso da amostra IF2 $\alpha_0 = (346 \pm 3) \times 10 (\text{m})^{-1}$.

Figura 4.3: Absorvância em função da concentração volumétrica de partículas (ϕ). Curva típica da amostra IF2 no comprimento de onda 790 nm.

As demais amostras foram colocadas em celas de lâminas de vidro, como descritas na sub-seção 3.3.3, com espessura de 98 μm , na concentração ϕ original. Os valores de absorvância $\mathcal{A}$ foram medidos e depois divididos pela espessura da cela, então obtemos os valores de absorção linear das amostras. Os valores obtidos de α_0 estão na tabela 4.1.

Na figura 4.4 apresentamos o gráfico de absorção linear α_0 em função do comprimento de onda λ . É uma curva típica da amostra IF5. A linha contínua é apenas um guia para os olhos. Vemos que na região de 400 nm o valor é grande e depois vem diminuindo até valores menores em 790 nm. Esse comportamento foi observado para todas as amostras estudadas. Medidas da absorção linear [11, 52] de filmes à base de $ZnFe_2O_4$ também mostram esse mesmo comportamento com o comprimento de onda.

O valor grande da absorção linear na região de 400 nm deve-se a proximidade com a região do ultravioleta. Nesta região estão as energias das bandas proibidas (*bandgaps*) dos compostos das nanopartículas: 2,19 eV ($NiFe_2O_4$ [53]), 2,1 eV (α - Fe_2O_3 [27]) e 2,2 eV (γ - Fe_2O_3 [27]). Esses valores de energia correspondem a comprimentos de onda menores do que 400nm [24].

Figura 4.4: Absorção linear α_0 em função do comprimento de onda λ . Curva típica da amostra IF5. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

No modelo de Lente Térmica Generalizada, fizemos a hipótese de que o material analisado é um forte absorvedor. Analisando os valores apresentados na tabela 4.1, vemos que esta condição está satisfeita. Assim, é possível usar a normalização definida na equação 2.55.

4.3 Experimentos com Pulsos de Milissegundos

Utilizando pulsos de milissegundos e sendo a amostra um forte absorvedor, δn é significativamente influenciado pelo termo $\partial n / \partial I$ na equação 2.51.

Estas medidas foram feitas com potências laser da ordem de 10 mW e a cintura mínima do feixe é de $\omega_0 \sim 20,3 \mu m$ ($z_0 \sim 2,43$ mm).

Usamos o procedimento de análise descrito na sub-seção 3.1.1. A figura 4.5 mostra um gráfico da transmitância normalizada em função de z , com um comportamento típico de

Figura 4.5: Transmitância Normalizada (Γ_N) em função de z . Medida de varredura-Z de $n_2^\dagger$. Curva típica da amostra SF1.

uma medida de varredura-Z de $n_2^\dagger$ da amostra SF1, onde cada ponto da curva é a média de 10 medidas independentes. A curva de varredura-Z é obtida a partir da medida da Transmitância em função do tempo, em $t \rightarrow 0^+$, para cada valor de z . Do gráfico de Γ_N em função de z obtemos $\Delta\Gamma_N = 0,64 \pm 0,02$. Na figura 4.6 apresentamos a Curva Mestre usada para obter o valor de C_N correspondente que, neste caso, é $C_N = -(0,53 \pm 0,07)$. Depois, usando a equação 2.54, obtemos o valor de $n_2^\dagger = -(2,64 \pm 0,05) \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{W}$.

Em todas as medidas não foi detectado nenhum sinal devido à absorção não-linear, isto é, $\beta \approx 0$. Na tabela 4.2 apresentamos os valores de $n_2^\dagger$ obtidos de medidas com pulsos de milissegundos ($\lambda = 532 \text{ nm}$). A amostra SF3 não forneceu valores confiáveis nesta escala de tempo devido a sua atípica absorvância nesse comprimento de onda.

Os valores de $n_2^\dagger$ obtidos são da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, exceto aquele da amostra SF2, que é duas ordens de grandeza maior, em módulo, em relação às demais amostras. Comparando com os valores da tabela 2.2 vemos que esses valores são característicos de fenômenos de origem térmica.

O fato desses valores serem negativos indica o comportamento de lente divergente, como

Figura 4.6: C_N em função de $\Delta\Gamma_N$, Curva Mestre.

Tabela 4.2: Valores dos parâmetros não-lineares medidos com pulsos de milissegundos ($\lambda = 532$ nm). (★) Amostra não medida.

Amostra	$-n_2^\dagger$ ($\times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$)
IF1	$2,8 \pm 0,1$
IF2	$2,3 \pm 0,1$
IF3	$1,80 \pm 0,09$
IF4	$1,46 \pm 0,07$
IF5	$0,77 \pm 0,05$
IF6	$2,2 \pm 0,3$
IF7	$0,96 \pm 0,08$
IF8	$0,36 \pm 0,05$
IF9	$0,71 \pm 0,07$
IF10	$0,28 \pm 0,05$
SF1	$2,64 \pm 0,05$
SF2	180 ± 20
SF3	(★)

comentado na seção 2.5. Todas as amostras estudadas apresentaram o mesmo comportamento de lente divergente.

Como as partículas magnéticas usadas são absorvedores fortes em $\lambda = 532$ nm, elas aumentam sua temperatura devido à absorção da luz laser e transferem parte desse calor para o fluido portador, na maioria das amostras, a água. Este mecanismo aumenta localmente a temperatura da amostra impondo uma modificação da densidade local, originando o efeito de lente divergente.

Uma área superficial grande de uma partícula grande favorece a condução de calor dela para o líquido portador, que é o responsável pelas modificações de densidade local da amostra sob iluminação de luz laser.

Figura 4.7: $n_2^\dagger$ em função do diâmetro D_{RX} , dados das amostras IF1, IF2, IF3 e IF4.

Na figura 4.7 temos o gráfico de $n_2^\dagger$ em função do diâmetro D_{RX} , referentes às amostras IF1, IF2, IF3 e IF4. Vemos que $n_2^\dagger$ depende do diâmetro da partícula D_{RX} e quanto maior D_{RX} tanto maior é o valor absoluto de $n_2^\dagger$, pois a área da superfície da nanopartícula será maior, área que transferirá o calor para o líquido portador.

Tabela 4.3: Valores de $n_2^\dagger$ da referência [32] com pulsos de milissegundos (a $\lambda = 532nm$).

FF	ϕ (%)	$n_2^\dagger$ ($\times 10^{-7} cm^2/W$)
ácido	0,32	-0,68
básico	0,32	-0,74
citratado	0,16	-0,65
citratado	0,32	-1,15
citratado	0,4	-1,51
EMG 308	0,45	-2,43
EMG 408	0,45	-2,03
EMG 509	0,45	-2,33
EMG 605	0,2	-1,63
EMG 605	0,45	-2,53
EMG 605	0,6	-3,27
EMG 607	0,45	-2,63
EMG 807	0,45	-2,68
EMG 905	0,08	-4,46
EMG 909	0,08	-3,97
EMG 911	0,08	-5,95

Na tabela 4.3 temos alguns valores encontrados na literatura para ferrofluidos. Os cinco primeiros ferrofluidos são compostos por nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os ferrofluidos identificados com o prefixo EMG são produtos da *Ferrotec Co.* Suas nanopartículas são de magnetita (Fe_3O_4) com diâmetro médio de 10 nm. Do EMG 308 ao EMG 807 o fluido de transporte é a água. Do EMG 905 ao EMG 911 o fluido de transporte é um solvente orgânico. Todos os valores de $n_2^\dagger$ são negativos indicando o mesmo comportamento para nanopartículas com materiais diferentes e tamanhos diferentes.

Na figura 4.8 apresentamos gráficos com os valores de $n_2^\dagger$ das amostras IF5, IF6, IF7, IF8, IF9 e IF10. As amostras podem ser agrupadas pelo mesmo tipo e diâmetro da partícula onde varia apenas a concentração ϕ . São elas: IF5 e IF8; IF6 e IF9; IF7 e IF10. No gráfico

Figura 4.8: a) $n_2^\dagger$ em função de D_{RX} . b) $n_2^\dagger$ em função de ϕ . $n_2^\dagger$ das amostras IF5, IF6, IF7, IF8, IF9 e IF10.

4.8(a) apresentamos $n_2^\dagger$ em função de D_{RX} . Vemos que para o ϕ maior temos maiores valores absolutos de $n_2^\dagger$, pois teremos mais partículas transferindo calor para o líquido portador. Na figura 4.8(b) apresentamos um gráfico de $n_2^\dagger$ em função de ϕ . Neste gráfico vemos que as amostras IF7 e IF10 apresentam os maiores valores absolutos de $n_2^\dagger$ pois têm as maiores partículas. É importante salientar também que partículas maiores possuem maior seção de choque de absorção.

4.4 Experimentos com Pulsos de Femtossegundos

Os estudos foram realizados com luz de comprimento de onda de 790 nm e os valores das energias das bandas proibidas (*bandgaps*) das amostras estudadas são: 2,19 eV (NiFe₂O₄ [53]), 2,1 eV (α -Fe₂O₃ [27]) e 2,2 eV (γ -Fe₂O₃ [27]). Tais valores de energia correspondem a comprimentos de onda menores do que 400nm [24]. Logo, estamos trabalhando na situação não-ressonante [54].

Estas medidas foram feitas com valores de potências de pico da ordem de kW, o que corresponde a I_0 da ordem de 10^{12} W/m². Após atravessar a lente o feixe de luz tem a cintura mínima (ω_0) da ordem de $27 \mu m$ ($z_0 \sim 3$ mm).

Na figura 4.9 apresentamos dois gráficos típicos (amostra IF2) da transmitância normalizada em função de z . Cada ponto dos gráficos representa a média de 5 medidas independentes de varredura-Z. Na figura 4.9(a) temos uma medida de varredura-Z de n_2 . A linha contínua representa um ajuste usando a equação 2.50. Na figura 4.9(b) temos uma medida de varredura-Z de β . A linha contínua representa um ajuste usando a equação 2.49. Das curvas ajustadas obtemos os valores de n_2 e β . Depois foram calculados $\text{Re}\chi^{(3)}$ e $\text{Im}\chi^{(3)}$ usando as equações 2.30 e 2.31.

Na tabela 4.4 apresentamos os valores obtidos dos parâmetros não-lineares (n_2 e β). Nela constam também os valores de $\text{Re}\chi^{(3)}$, $\text{Im}\chi^{(3)}$ e $|\chi^{(3)}|$. As amostras IF8, IF9 e IF10 não apresentaram sinal de varredura-Z devido aos valores de absorção pequenos quando comparados com as demais amostras. Quanto às amostras IF5, IF6 e IF7, elas não apre-

Figura 4.9: Transmitância Normalizada em função de z com pulsos de femtossegundos. Curvas típicas da amostra IF2. a) Varredura-Z de n_2 . b) Varredura-Z de β . As linhas sólidas são ajustes das equações 2.50 e 2.49, respectivamente.

sentaram sinal de varredura-Z de β , no entanto os valores apresentados são estimativas de valores máximos de β obtidos a partir da medida de varredura-Z de n_2 (vide equação 2.50).

Quase todos os valores de n_2 obtidos são da ordem de $10^{11} \text{ cm}^2/\text{W}$, o que indica claramente que o mecanismo responsável por esta resposta não é térmico (vide tabela 2.2). Comparando esses valores com aqueles de $n_2^\dagger$ da tabela 4.2 vemos uma diferença de quatro ordens de grandeza. Os valores de β obtidos são da ordem de 10^2 cm/GW .

Os líquidos portadores das amostras (a água e o solvente da série EMG 900) não apresentaram sinal de varredura-Z dentro das condições de medida usadas e da sensibilidade da nossa montagem experimental. Na literatura encontramos $n_2 = 1,2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [55] para a água. Este valor é 5 ordens de grandeza menor do que os nossos valores para os ferrofluidos. No caso do solvente da série EMG 900 não temos informações sobre a sua composição, porém, trata-se de um solvente orgânico. Vamos comparar com valores de outro solvente orgânico conhecido. No caso do tolueno, $n_2 = 1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ [56]. Este valor é três ordens de grandeza menor do que os nossos valores para os ferrofluidos. Assim, os líquidos portadores isoladamente não são os responsáveis pelos valores de n_2 e β medidos.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros não-lineares medidos com pulsos de femtossegundos (a $\lambda = 790nm$). Onde Am representa a amostra. (★) não obtivemos sinal de varredura-Z. Em alguns casos estimamos que : (1) $-2,1 \times 10^2 (\text{cm/GW}) < \beta < 0$; (2) $-2,0 \times 10^2 (\text{cm/GW}) < \beta < 0$; (3) $-0,5 \times 10^2 (\text{cm/GW}) < \beta < 0$.

Am	n_2 $\times 10^{-11} (\text{cm}^2/\text{W})$	β $\times 10^2 (\text{cm/GW})$	$\text{Re}\chi^{(3)}$ $\times 10^{-17} (\text{m}^2/\text{V}^2)$	$\text{Im}\chi^{(3)}$ $\times 10^{-18} (\text{m}^2/\text{V}^2)$	$ \chi^{(3)} $ $\times 10^{-17} (\text{m}^2/\text{V}^2)$
IF1	$2,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,1$	$2,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,4$	$2,0 \pm 0,2$
IF2	$2,4 \pm 0,1$	$3,22 \pm 0,06$	$2,2 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,1$
IF3	$2,7 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,6$	$2,6 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,9$	$2,6 \pm 0,2$
IF4	$3,5 \pm 0,3$	$9,0 \pm 0,5$	$3,2 \pm 0,3$	$5,0 \pm 1,0$	$3,3 \pm 0,2$
IF5	$1,0 \pm 0,2$	(★) (1)	$0,9 \pm 0,2$	-	$0,9 \pm 0,2$
IF6	$0,9 \pm 0,2$	(★) (2)	$0,9 \pm 0,2$	-	$0,9 \pm 0,2$
IF7	$0,50 \pm 0,07$	(★) (3)	$0,5 \pm 0,7$	-	$0,5 \pm 0,7$
IF8	(★)	(★)	-	-	-
IF9	(★)	(★)	-	-	-
IF10	(★)	(★)	-	-	-
SF1	$-0,8 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,09$	$-0,8 \pm 0,2$	$0,40 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$
SF2	$0,7 \pm 0,1$	$-2,3 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,2$	$0,69 \pm 0,09$
SF3	$-2,4 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	$-2,8 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,4$

Vamos comparar os valores obtidos com as amostras IF1, IF2, IF3 e IF4 onde as nanopartículas são do mesmo material, diferindo apenas no seu diâmetro. Pela tabela 3.1, as nanopartículas diminuem de tamanho de IF1 para IF4, porém, tanto os valores de n_2 (figura 4.10(a)) quanto os valores de β (figura 4.10(b)) aumentam quanto menor for o diâmetro da partícula. Como $n_2 > 0$ temos a um comportamento de lente convergente.

Quanto às amostras IF5 (ZnFe_2O_4), IF6 (CuFe_2O_4) e IF7 (NiFe_2O_4), suas nanopartículas são de materiais distintos dos demais ferrofluidos iônicos, e também entre si, porém elas têm o mesmo valor de concentração $\phi = 0,75\%$. Além disso o diâmetro das nanopartículas são diferentes: 6,3 nm (IF5); 8,4 nm (IF6) ; e 4,4 nm (IF7). Porém podemos notar que os valores de n_2 são menores dos que os valores das amostras IF1 a IF4. Isso pode ser devido aos valores de α_0 daquelas amostras que são uma ou duas ordens de grandeza menores do que aqueles das amostras IF1 a IF4.

Na figura 4.11 apresentamos dois gráficos típicos, da amostra SF2, da transmitância normalizada em função z . Na figura 4.11(a) temos a medida de varredura- Z de n_2 , onde vemos um vale seguido por um pico, o que corresponde a $n_2 > 0$ (comportamento do tipo lente convergente). Na figura 4.11(b) temos a medida de varredura- Z de β , onde vemos um pico, o que corresponde a $\beta < 0$.

As amostras SF1 e SF3 tem o mesmo tipo de nanopartículas (magnetita) e diâmetros iguais (10 nm), diferindo no surfactante que envolve a partícula e no líquido portador. Os valores de n_2 e β da amostra SF3 são maiores do que aqueles da amostra SF1. Isso se deve, provavelmente, ao valor de α_0 de SF3 ser maior do que aquele da SF1. Os líquidos portadores de ambas as amostras não apresentaram sinal de varredura- z . Assim, a diferença nos valores obtidos de n_2 e β pode ser atribuída aos diferentes surfactantes presentes nas amostras.

Na tabela 4.5 vemos alguns valores de parâmetros ópticos não-lineares de alguns óxidos e outros materiais encontrados na literatura. Dentre eles há filmes de multicamadas (9 bicamadas) de quitosana com nanopartículas de CdS e de ZnS da ordem de ~ 4 nm, cuja espessura por bicamada é da ordem de ~ 8 nm. O filme fino de ZnO é formado por cristali-

Figura 4.10: n_2 (a) e β (b) em função do diâmetro da nanopartícula D_{RX} . Dados das amostras IF1, IF2, IF3 e IF4. Todas têm nanopartículas de CoFe_2O_4 e $\phi = 1,0 \%$, exceto IF4 $\phi = 0,9 \%$.

Figura 4.11: Transmitância Normalizada em função de z com pulsos de femtossegundos. Curvas típicas da amostra SF2. a) Varredura-Z de n_2 . b) Varredura-Z de β .

Tabela 4.5: Valores de parâmetros ópticos não-lineares de alguns materiais encontrados na literatura.

Material	Dimensionalidade	n_2 $\times 10^{-11}(\text{cm}^2/\text{W})$	β $\times 10^2(\text{cm}/\text{GW})$	Ref.
CdSe	multicamadas	5,8	98	[25]
CdSe-ZnS	multicamadas	16	65	[25]
CdSe	volume	-	0,064	[25]
ZnO	volume	-0,0009	0,042	[24]
ZnO	filme fino	2,26	2,97	[24]
Co_3O_4	filme fino	-	960	[57]
Fe_2O_3	nanopartícula	-0,0054	0,01	[58]

tos e tem espessura de $1 \mu\text{m}$ e as medidas ópticas foram feitas no comprimento de onda de 745 nm . O filme fino de Co_3O_4 foi investigado usando pulsos de 35 ps . As nanopartículas de Fe_2O_3 eram recobertas com surfactante e diluídas em tolueno e as nanopartículas têm diâmetro da ordem de 10 nm . As medidas ópticas com essas partículas foram feitas com pulsos na escala de tempo de nanossegundos. Os valores absolutos de n_2 dos nossos ferrofluidos iônicos são da mesma ordem de grandeza daquele do filme fino de ZnO , porém, quase duas ordens de grandeza menores do que aquele do filme fino de Co_3O_4 . Os valores de n_2 das nossas amostras são aproximadamente oito vezes menores do que aquele das multicamadas com CdSe-ZnS (no mesmo comprimento de onda). Quanto aos valores de β , quando comparamos nossos resultados com aqueles das multicamadas de CdSe e CdSe-ZnS , vemos que nossos valores são quase duas ordens de grandeza menores. Os valores de β das multicamadas CdSe-ZnS são muito maiores do que os valores de volume do CdSe . Como no caso das multicamadas de pontos quânticos [25], os efeitos de confinamento são provavelmente os responsáveis pelos elevados valores de β de nossas nanopartículas, quando comparados com os valores de volume.

Para verificar se os nossos resultados estão relacionados à $\chi^{(3)}$ e não à susceptibilidades de ordens superiores, fizemos medidas dos parâmetros ópticos em função da intensidade de luz laser I_0 . Para todas as amostras investigadas os valores de n_2 e β são independentes de I_0 , exceto para amostra IF2. A variação dos valores de n_2 foi menor do que 3% o que indica que as nossas medidas eram devidas principalmente à $\chi^{(3)}$ e não à susceptibilidades de ordens superiores. Na figura 4.12 apresentamos o gráfico de β em função da intensidade I_0 , da amostra IF2. A absorção não-linear β variou de cerca de 30% nesse intervalo de valores de I_0 . Isto indica que, além de $\chi^{(3)}$, a nossa montagem de varredura-Z com íris aberta está sendo sensível a efeitos devidos às susceptibilidades de ordens superiores.

A equação 2.60, podemos ser reescrita como: $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta_{\text{efetivo}} I$, onde $\beta_{\text{efetivo}} = (\beta_3 + \beta_5 I)$. Podemos dizer que β_{efetivo} comporta-se como uma função linear em função de I , onde β_3 é a constante da reta e β_5 é o coeficiente angular da reta. Então, ajustando uma função linear aos dados do gráfico da figura 4.12, ver figura 4.13. Os valores obtidos com o ajuste linear são: $\beta_3 = (44 \pm 10) \times 10^{-9} \text{ m/W}$, $\beta_5 = (-2,8 \pm 1,7) \times 10^{-20} \text{ m}^3/\text{W}^2$. Na figura 4.14(a) apresentamos um gráfico da transmitância normalizada em função de z da

Figura 4.12: β em função da intensidade I_0 . Dados da amostra IF2.

Figura 4.13: $\beta_{efetivo}$ em função da intensidade I_0 . Dados da amostra IF2. Com ajuste de função linear.

Figura 4.14: Transmitância normalizada em função de z , para $I_0 = 7,93 \times 10^7$ (W/cm²). Dados da amostra IF2. a) $\beta_3 = 44 \times 10^{-9}$ m/W, $\beta_5 = -2,8 \times 10^{-20}$ m³/W²; b) $\beta_3 = 4,0 \times 10^{-8}$ m/W e $\beta_5 = 2,5 \times 10^{-20}$ m³/W². A linha contínua de (a) foi traçada usando os valores de β_3 e β_5 do gráfico 4.13, e a linha contínua de (b) foi ajustada usando a equação 2.64.

amostra IF2 com $I_0 = 7,93 \times 10^7$ (W/cm²), onde usamos os valores de β_3 e β_5 obtidos com o procedimento descrito acima. Podemos ver que o ajuste não é bom.

Seguindo o procedimento descrito na sub-seção 3.2.2 podemos calcular numericamente a transmitância normalizada em função de z , dada pela equação 2.64. Com os resultados experimentais das três medidas de varredura-Z da figura 4.13, ajustamos uma curva de transmitância normalizada em função de z para cada valor de I_0 e obtivemos os valores de β_3 e β_5 (a figura 4.14(b) mostra um resultado típico). Os valores obtidos são:

1. $I_0 = 7,93 \times 10^7$ W/cm²: $\beta_3 = 4,0 \times 10^{-8}$ m/W e $\beta_5 = 2,5 \times 10^{-20}$ m³/W²;
2. $I_0 = 6,34 \times 10^7$ W/cm²: $\beta_3 = 4,0 \times 10^{-8}$ m/W e $\beta_5 = 6,4 \times 10^{-20}$ m³/W²;
3. $I_0 = 5,07 \times 10^7$ W/cm²: $\beta_3 = 4,0 \times 10^{-8}$ m/W e $\beta_5 = 15,5 \times 10^{-20}$ m³/W².

Os valores de β_3 obtidos dos ajustes são iguais, porém, os valores de β_5 apresentaram variação de uma ordem de grandeza.

Embora os valores de β sejam devidos principalmente a $\chi^{(3)}$, ordens superiores da susceptibilidades podem contribuir. Utilizamos os valores de β para estimar a ordem de

Tabela 4.6: Valores de $|\chi^{(3)}|$ encontrados na literatura para fins de comparação.

Material	Forma	$\text{Re}\chi^{(3)}$ (x 10^{-9} <i>esu</i>)	$\text{Im}\chi^{(3)}$ (x 10^{-9} <i>esu</i>)	$ \chi^{(3)} $ (x 10^{-9} <i>esu</i>)	Ref.
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	filme fino	-	-	0,058	[27]
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	filme fino	-	-	0,021	[27]
Fe_3O_4	filme fino	-	-	0,4	[27]
CdSe	multicamadas	-	-	3,9	[25]
CdSe-ZnS	multicamadas	10	2,6	11	[25]
Co_3O_4	filmes	-	73	32	[57]

grandeza de $\text{Im}\chi^{(3)}$ e de $|\chi^{(3)}|$. Este problema na determinação de $\text{Im}\chi^{(3)}$ pela técnica de varredura-Z com íris aberta é esperado porque quando a transmitância é medida pelo detector, as contribuições de susceptibilidade elétricas de todas as ordens (caso existam) estão presentes, e não apenas a da terceira ordem. Isto limita a aplicação da técnica de varredura-Z para este tipo de medida [59].

Os valores de $|\chi^{(3)}|$ foram calculados no SI, porém alguns valores foram calculados em *esu* usando as equações B.2 e B.3 do Apêndice B. O módulo de $\chi^{(3)}$ encontrado por nós nas amostras estudadas é da ordem de $10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (ou 10^{-9} esu).

Na tabela 4.6 apresentamos alguns valores de $|\chi^{(3)}|$ encontrados na literatura para sistemas confinados. Os filmes em multicamadas de quitosana possuem nanopartículas de CdSe e de CdSe-ZnS com diâmetro da ordem de $\sim 4 \text{ nm}$, com espessura por bicamada da ordem de $\sim 8 \text{ nm}$. O filme fino de Co_3O_4 foi investigado usando pulsos de luz com duração de 35 ps. As nanopartículas de Fe_2O_3 foram recobertas com um surfactante e diluídas em tolueno. As partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 têm diâmetro da ordem de 10 nm. Os filmes finos são formados por cristalinos de $20 \sim 30 \text{ nm}$.

Comparando os valores de $|\chi^{(3)}|$ obtidos neste trabalho com os valores encontrados na literatura notamos que: os valores de $|\chi^{(3)}|$ das amostras IF1 a IF4 são 2 ordens de grandeza maiores do que aqueles dos filmes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$; no caso do filme de Fe_3O_4 , nossos

resultados de $|\chi^{(3)}|$ são uma ordem de grandeza maiores.

Uma possível origem dos altos valores de $|\chi^{(3)}|$ encontrados nos ferrofluidos pode ser devida aos efeitos de confinamento relacionados à escala nanométrica das partículas magnéticas. Essa hipótese é reforçada pela dependência de $|\chi^{(3)}|$ com o diâmetro da partícula (Fig. 4.15).

Figura 4.15: $|\chi^{(3)}|$ em função do diâmetro da nanopartícula D_{RX} . Dados das amostras IF1, IF2, IF3 e IF4.

Na figura 4.15 apresentamos $|\chi^{(3)}|$ em função do diâmetro da nanopartícula D_{RX} , referente às amostras IF1, IF2, IF3 e IF4. Este gráfico mostra que $|\chi^{(3)}|$ depende do diâmetro da nanopartícula, quanto menor o diâmetro maior é o valor de $|\chi^{(3)}|$.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões

Investigamos ferrofluidos iônicos e surfactados em diferentes condições experimentais. Usamos amostras com nanopartículas de materiais diferentes: MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Ni, Zn$ - tipo iônico); Fe_3O_4 (surfactado); $\gamma-Fe_2O_3$ (surfactado). As nanopartículas possuem diferentes diâmetros variando de 4,4 a 11,6 nm. Os colóides tinham concentrações volumétricas de partículas variando de 0,23 a 1,0 %. Todos os colóides possuíam água como líquido carreador, exceto um com um solvente orgânico. Nos ferrofluidos surfactados foram usados três tipos de surfactantes: catiônico, aniônico e não-iônico.

5.1.1 Experimentos com Pulsos de Milissegundos

Medimos $n_2^\dagger$ dos ferrofluidos por meio da técnica de varredura-Z e dados tratados com o modelo de lente térmica generalizado.

Os valores de $n_2^\dagger$ obtidos são da ordem de $10^{-7} \text{ cm}^2/W$ e todos são negativos, o que indica o comportamento tipo lente divergente para todas as amostras. Verificamos que $n_2^\dagger$ depende de D_{RX} . Quanto maior D_{RX} maior o valor absoluto de $n_2^\dagger$. Também verificamos que $n_2^\dagger$ depende de ϕ . O maior valor absoluto de $n_2^\dagger$ foi encontrado para o maior ϕ .

Foi verificado também o efeito do tamanho da nanopartícula em $n_2^\dagger$. Quanto maior o

diâmetro da partícula maior o valor de $n_2^\dagger$.

Para todas as amostras não foi detectado nenhum sinal devido à absorção não-linear, isto é, $\beta \approx 0$.

5.1.2 Experimentos com Pulsos de Femtossegundos

Estabelecemos no GFCx a técnica de varredura-Z com pulsos na escala de femtossegundos. A técnica de varredura-Z foi usada para medir o índice de refração não-linear (n_2) e a absorção não-linear (β) dos colóides magnéticos.

Amostras com $\phi = 0,75\%$ não apresentaram sinal de varredura-Z de β e as amostras com $\phi = 0,23\%$ não apresentaram nenhum tipo de sinal de varredura-Z. Quase todos os valores de n_2 obtidos são da ordem de $10^{11} \text{ cm}^2/W$, o que indica claramente que o mecanismo responsável por esta resposta não é térmico. Comparando esses valores com aqueles de $n_2^\dagger$ vemos uma diferença de quatro ordens de grandeza. Os valores de β obtidos são da ordem de 10^2 cm/GW . Os líquidos portadores isoladamente não são os responsáveis pelos valores de n_2 e β medidos. As amostras de ferrofluido com nanopartículas surfactadas demonstraram a dependência de n_2 e β com o surfactante que recobre a partícula. Para todos os ferrofluidos iônicos obtivemos $n_2 > 0$, o que indica o comportamento tipo lente convergente. Foi verificado o efeito do tamanho das nanopartículas em n_2 e β . Quanto menor o diâmetro da partícula maior os valores de n_2 e de β .

Com os valores de n_2 e β , calculamos a susceptibilidade elétrica de terceira ordem $\chi^{(3)}$. O módulo de $\chi^{(3)}$ encontrado é da ordem de $10^{-17} \text{ m}^2/V^2$ (ou 10^{-9} esu). Os valores de $\chi^{(3)}$ calculados mostraram o mesmo comportamento de n_2 e de β com respeito ao diâmetro das nanopartículas magnéticas. Durante as medidas de varredura-Z de β , detectamos um comportamento, provavelmente devido à susceptibilidade de quinta-ordem, com valores de β_5 da ordem de $10^{-20} \text{ m}^3/W^2$.

Uma possível origem dos altos valores obtidos para $\chi^{(3)}$ nos ferrofluidos investigados pode ser o efeito de confinamento relacionado a escala nanométrica em três dimensões das

partículas magnéticas.

5.2 Perspectivas

Pretendemos melhorar as condições experimentais de medida dos sinais de varredura-Z devido à susceptibilidade de quinta-ordem ($\chi^{(5)}$), por exemplo, utilizando uma potência maior.

Novos ferrofluidos poderão ser investigados, com especial atenção aos ferrofluidos contendo terras raras.

Diante da segurança adquirida quanto aos resultados obtidos, pretendemos estender o estudo de fenômenos rápidos para outros fluidos complexos além dos ferrofluidos.

Bibliografia

- [1] A. M. Figueiredo Neto e S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford U. Press, Londres (2005).
- [2] C. Liu, *Photorefractive Effect of a Novel Conjugate Polymer Containing Transition Metal Complex*, Eur. Phys. J. D **19** 45 - 48 (2002).
- [3] C. Scherer e A. M. Figueiredo Neto, *Ferrofluids: Properties and Applications*, Braz. J. Phys. **35** 3A, 718 - 727 (2005).
- [4] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, N.Y. (1985).
- [5] K. Raj, B. Moskowitz, e R. Casciari, *Advances in ferrofluid technology*, J. Magn. Magn. Mater. **149** 174-180 (1995).
- [6] S. Odenbach, *Recent progress in magnetic fluid research*, J. Phys. **16** R1135 - R1150 (2004).
- [7] L.F. Gamarra, G.E.S. Brito, W.M. Pontuschka, E. Amaro, A.H.C. Parma, e G.F. Goya, *Biocompatible Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Used for Contrast Agents: a Structural and Magnetic Study*, J. Magn. Magn. Mater. **289** 439 - 441 (2005).
- [8] L. Martinez, F. Cecelja, e R. Rakowski, *A novel magneto-optic ferrofluid material for sensor applications*, Sens. Actuators A **123 - 124**, 438 - 443 (2005).
- [9] Lionel Fernel Gamarra Contreras, *Síntese e Caracterização de Nanopartículas Supermagnéticas de Óxido de Ferro com Aplicação ao Estudo da Cinética de Eliminação e Biodistribuição em Ratos*, Tese de Doutorado, Instituto de Física - Universidade de São Paulo (2006).
- [10] E. Manova, B. Kunev, D. Paneva, I. Mitov, L. Petrov, C. Estournes, C. D'Orleans, J.-L. Rehspringer, e M. Kurmoo, *Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, CoFe_2O_4* , Chem. Mater. **16** 5689 - 5696 (2004).
- [11] Y.-X. Jin, G.-H. Li, Y.-X. Zhang, e L.-D. Zhang, *Optical Properties of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ Granular Films Prepared by Radio-Frequency Magnetron Sputtering*, Chin. Phys. Lett. **19** 9, 1304 - 1306 (2002).
- [12] E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.C.F.L. Lara, F.A. Tourinho, e J. Depeyrot, *Enhanced Surface Anisotropy Evidenced by Mossbauer Spectroscopy in Nickel Ferrite Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **272 - 276**, e1215 - e1217 (2004).
- [13] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, Academic Press, Inc., Boston (1992).

- [14] D. Soga, S. Alves, A.F.C. Campos, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, e A.M. Figueiredo Neto, *Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto and millisecons time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors*, J. Opt. Soc. Am. B **24** 1, 49 - 55, 2007.
- [15] S. A. McDonald, G. Konstantatos, S. Zhang, P. W. Cyr, E. J. D. Klem, L. Levina, e E. H. Sargent, *Solution-Processed PbS Quantum Dot Infrared Photodetectors and Photovoltaics*, Nature Mater. **4** 2, 138 - 142, (2005).
- [16] C. Wang, M. Shim, e P. Guyot-Sionnest, *Electrochromic Nanocrystal Quantum Dots*, Science **291** 2390 - 2392 (2001).
- [17] T. Hasegawa, T. Nagashima, e N. Sugimoto, *Z-scan study of third-order optical nonlinearities in bismuth-based glasses*, Opt. Comm. **250** 411 - 415 (2005).
- [18] S. Debrus, J. Lafait, M. May, N. Pinçon, D. Prot, C. Sella, e J. Venturini, *Z-Scan Determination of the Third-Order Optical Nonlinearity of Gold:Silica Nanocomposites*, J. Appl. Phys. **88** 8, 427 - 433 (2000).
- [19] I. S. Fogel, J. M. Bendickson, M. D. Tocci, M. J. Bloemer, M. Scalora, C. M. Bowden, e J. P. Dowling, *Spontaneous Emission and Nonlinear Effects in Photonic Bandgap Materials*, Pure Appl. Opt. **7** 393 - 407 (1998).
- [20] M. Sheik-bahae, A.A. Said, e E. W. Van Stryland, *High-sensitivity, single-beam n_2 measurements*, Opt. Lett. **14** 17, 955 - 957 (1989).
- [21] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, e E. W. Van Stryland, *Sensitivity Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam*, IEEE J. Quantum Electron. **26** 4, 760 - 769 (1990).
- [22] R. Massart, *Preparation of Aqueous Magnetics Liquids in Alkaline and Acidic Media*, IEEE Trans. Magn. **MAG-17** 2, 1247 - 1248 (1981).
- [23] T. D. Krauss, *Less Excitement for more Gain*, Nature **447** 385 - 386 (2007).
- [24] J.-H. Lin, Y.-J. Chen, H.-Y. Lin, e W.-F. Hsieh, *Two-Photon Resonance Assisted Huge Nonlinear Refraction and Absorption in ZnO Thin Films*, J. Appl. Phys. **97** 033526 (2005).
- [25] X. Wang, Y. Du, S. Ding, Q. Wang, G. Xiong, M. Xie, X. Shen, e D. Pang, *Preparation of Third-Order Optical Nonlinearities of Self-Assembled Chitosan/CdSe-ZnS Core-Shell Quantum Dots Multilayer Films*, J. Phys. Chem. B **110**, 1566 - 1570 (2006).
- [26] T. Hashimoto, T. Yoko, e S. Sakka, *Third-order Nonlinear Optical Susceptibility of α -Iron (III) Oxide Thin Film Prepared by the Sol-Gel Method*, J. Ceram. Soc. Jpn. **101**, 64 - 68 (1993).
- [27] T. Hashimoto, T. Yamada, e T. Yoko, *Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄ thin films*, J. Appl. Phys. **80**, 3184-3190 (1996).
- [28] T. Hashimoto, T. Yoko, e S. Sakka, *Sol-Gel Preparation and Third-Order Nonlinear Optical Properties of TiO₂ Thin Films*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **67**, 653 - 660 (1994).

- [29] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva, e J. Depeyrot, *Surface Charge Density Determination in Electric Double Layered Magnetic Fluids*, Braz. J. Phys. **32** 2B, 501 - 508 (2002).
- [30] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, R. Aquino, M. C. F. L. Lara, e J. Depeyrot, *Size dependence of the surface charge density in EDL-MF*, J. Magn. Magn. Mater. **252**, 29 - 31 (2002).
- [31] F. A. Tourinho, A. F. C. Campos, M. C. F. L. Lara, G. J. da Silva e J. Depeyrot, *Nanoparticles Superficial Density of Charge in Electric Double-Layered Magnetic Fluid: A Conductimetric and Potentiometric Approach*, Eur. Phys. J. E **6** 29 - 35 (2001).
- [32] Sarah I. P. M. N. Alves, *Termodifusão em Colóides Magnéticos : O Efeito Soret*, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, (2003).
- [33] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, Terceira Edição, Prentice Hall, New Jersey (1999).
- [34] C. W. Bunn, *Cristais*, Edusp, São Paulo (1972).
- [35] P. N. Butcher, D. Cotter, *The Elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1993).
- [36] Marcelo Martinelli, *Medida de Efeitos Óticos Não-Lineares por Reflexão de Luz Polarizada*, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, (1998).
- [37] Edilson Lucena Falcão Filho, *Propriedades Não-Lineares de Nanocompósitos e Vidros Especiais*, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, (2005).
- [38] G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*, Terceira Edição, Academic Press Inc., Londres, (1985).
- [39] J. D. Jackson, *Electrodinâmica Clássica*, Segunda Edição, John Wiley & Sons, Inc., Rio de Janeiro (1983).
- [40] A. E. Siegman, *Lasers*, University Science Books, Mill Valey (1986).
- [41] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miler, e S. D. Smith, *Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in InSb*, Opt. Let. **4** 10, 331 - 333 (1979).
- [42] R.E. Samad, e N.D. Vieira Jr., *Analytical Description of Z-Scan On-Axis Intensity Based on the Huygens-Fresnel Principle*, J. Opt. Soc. Am. B **15** 11, 2742 - 2747 (1998).
- [43] M. Yin, H.P. Li, S.H. Tang e W. Ji, *Determination of Nonlinear Absorption and Refraction by Single Z-Scan Method*, Appl. Phys. B **70** 587 - 591 (2000).
- [44] S. Alves, A. Bourdon, e A. M. Figueiredo Neto, *Generalization of the Thermal Lens Model Formalism to Account for Thermodiffusion in a Single-Beam Z-Scan Experimental: Determination of the Soret Coefficient*, J. Opt. Soc. Am. B **20** 4, 713 - 718, (2003).
- [45] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, e B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Segunda Edição, Cambridge (1992).

- [46] M. H. Sousa, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, e F. A. Tourinho, *New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures*, J. Phys. Chem. B **105** 1168 - 1175 (2001).
- [47] P.I. Slick, *Ferrites for Non-Microwave Applications*, Ferromagnetic Materials **2**, 189 - 241 (1980).
- [48] H. Yanagihara, M. Hasegawa, E. Kita, Y. Wakabayashi, H. Sawa e K. Siratori, *Iron Vacancy Ordered γ -Fe₂O₃(001) Epitaxial Films: The Crystal Structure and Electrical Resistivity*, J. Phys. Soc. Jpa. **75** 5, 054708-1 - 054708-5, (2006).
- [49] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons Inc., 4a. Edição, New York (1971).
- [50] *Handbook of Chemistry and Physics*, 78a. Edição, CRC Press, Florida, (1997).
- [51] Cleidilane de Oliveira Sena, Caracterização Estrutural e Óptica de Elastômeros Dopados com Ferrofluidos, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, (2007).
- [52] Z.H. Zhou, J.M. Xue, H.S.O. Chan, e J. Wang, *Nanocomposites of ZnFe₂O₄ in Silica: Synthesis, Magnetic and Optical Properties*, Mater. Chem. Phys. **75** 181 - 185 (2002).
- [53] S. Balaji, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, e C.O. Augustin, *Combustion Synthesis and Characterization of Sn⁴⁺ Substituted Nanocrystalline NiFe₂O₄*, Mater. Sci. Eng. B **119** 119 - 124 (2005).
- [54] G. Banfi, V. Degiorgio, e D. Ricard, *Nonlinear Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*, Adv. Phys. **47** 3, 447 - 510 (1998).
- [55] J. J. Rodrigues Jr. , Carlos H. T. P. Silva, S. C. Zilio, L. Misoguti, e C. R. Mendonça, *Femtosecond Z-scan Measurements of Nonlinear Refraction in Amino Acid Solutions*, Opt. Mat. **20** 2, 153 - 157, (2002).
- [56] L. A. Gómez, C. B. de Araújo, L. M. Rossi, S. H. Masunaga, e R. F. Jardim, *Third-Order Nonlinearity of Nickel Oxide Nanoparticles in Toluene*, Opt. Lett. **32** 11, 1435 - 1437, (2007).
- [57] M. Ando, K. Kadono, K. Kamada, e K. Ohta, *Third-Order Nonlinear Optical Responses of Nanoparticulate Co₃O₄ Films*, Thin Solid Films **446** 271-276 (2004).
- [58] B. Yu, C. Zhu, F. Gan, X. Wu, G. Zhang, G. Tang, e W. Chen, *Optical Nonlinearities of Fe₂O₃ Nanoparticles Investigated by Z-scan Technique*, Opt. Mat. **8** 249-254 (1997).
- [59] F. Yoshino, S. Polyakov, M. Liu, e G. Stegeman, *Observation of Three-Photon Enhanced Four-Photon Absorption*, Phys. Rev. Lett. **91**, 0639021 (2003).

Apêndice A

Artigos

Publicado:

Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto- and millisecond time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors, Diogo Soga, Sarah Alves, Alex Campos, Francisco Augusto Tourinho, Jérôme Depeyrot, e Antonio Martins Figueiredo Neto, J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 24, No. 1, p. 49 - 55, 2007;

Obs.: Os valores da absorção não-linear (β) na tabela 1 e no texto apresentam uma discrepância conforme abaixo:

Impresso	Correto
10^3 cm/GW	10^2 cm/GW

Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto- and millisecond time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors

Diogo Soga and Sarah Alves

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil

Alex Campos and Francisco Augusto Tourinho

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04478, 70919-970 Brasília, Distrito Federal, Brazil

Jerôme Depeyrot

Instituto de Física, Universidade de Brasília, Caixa Postal 04455, 70919-970, Brasília, Distrito Federal, Brazil

Antonio Martins Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970 São Paulo, São Paulo, Brazil

Received May 26, 2006; revised August 8, 2006; accepted August 29, 2006;
posted September 6, 2006 (Doc. ID 71320); published December 20, 2006

The Z-scan technique is used to measure the nonlinear refractive index n_2 and the nonlinear absorption coefficient β of ionic magnetic colloids as a function of the nanoparticles' diameter (D_{rx}) in the femto- and millisecond time-scale regimes. A change from a convergent-lens type (at a femtosecond time scale) to a divergent-lens type behavior (at a millisecond time scale) is observed. From the values of n_2 and β measured in the femto-second time-scale regime, the third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ is calculated and is shown to depend on D_{rx} : the smaller the D_{rx} , the bigger the $\chi^{(3)}$. A possible origin of the high values of $\chi^{(3)}$ found may be confining effects related to the physical nanoscale of the magnetic particles. © 2006 Optical Society of America

OCIS codes: 160.0160, 190.4400, 190.4720.

1. INTRODUCTION

Different mechanisms can produce nonlinear effects in a material, in particular, changes in its refractive index.¹ Among the mechanisms responsible for these changes, we have the electronic polarization, molecular orientation, electrostriction, saturated and atomic absorption, thermal effects, and photorefractive effects. Each of these mechanisms has a typical time response, ranging from 10^{-15} s (in the case of the electronic polarization) until 10^{-3} s (in the case of thermal effects). These mechanisms can be studied by measuring both the nonlinear refractive index (n_2) and the nonlinear absorption coefficient (β) of the material. In particular, in the case of electronic processes, the third-order nonlinear optical susceptibility ($\chi^{(3)}$) can be calculated from these measured values of n_2 and β .

After the seminal work of Sheik-Bahae *et al.*² proposing the Z-scan (ZS) technique, many works were published using it to investigate nonlinear properties of different materials. The ZS technique is used to measure both n_2 and β , and the great advantage of it lies on a very simple setup where a Gaussian profile laser beam is focused by a lens, causing a variation on the beam intensity along the

z direction. The sample, sensitive to the incident laser intensity, is moved through the focused beam path, and the transmitted beam intensity is detected by a photodetector placed behind an aperture. This technique can also be used to probe different nonlinear mechanisms, by adapting the experimental setup to the desired time scale of the phenomenon.

One of the most interesting complex fluids, due to its remarkable physical-chemical properties, is the ferrofluid.³ This complex fluid is a colloidal suspension of small magnetic particles (typical diameter of ~ 10 nm) dispersed in a liquid carrier (polar or nonpolar, depending on the particular characteristics of the magnetic particles's surface). The fluid is optically isotropic but, in the presence of a small magnetic field (e.g., $\sim 10^2$ G) shows field-induced birefringence and the formation of chains. Moreover, due to its high-magnetic susceptibility, flow properties are strongly dependent on the applied magnetic field. Among the different ferrofluids, the ionics (named here as IF) are particularly interesting⁴: their magnetic particles are electrically charged, to avoid aggregation, and are dispersed in water. Besides their application in the doping of lyotropic liquid crystals,⁵ where

their role is to improve the mesophases orientation in small magnetic fields, biocompatible ferrofluids were shown to be a powerful tool in medical therapy.⁶

The nanoscale of the ferrofluid particles, which can be pictured as a dot-type confined system, allows for the interesting study of the nonlinear response of this medium under optical stimuli. The measured third-order nonlinear optical susceptibility of transition metal oxides (α -Fe₂O₃, TiO₂, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄) in a form of thin films (i.e., a two-dimensional-type confined system) presented values as high as 10^{-12} esu (α -Fe₂O₃) (Ref. 7) to 10^{-10} esu (Fe₃O₄).⁸ These values are much bigger than those roughly predicted by using Miller's rule.⁹ For example, the predicted value of $\chi^{(3)}$ of Fe₃O₄ is of the order of 3×10^{-13} esu, 3 orders of magnitude smaller than the measured value. ZS experiments in the nanosecond time scale performed with Fe₂O₃-coated nanoparticles dispersed in toluene and hydrosol¹⁰ showed a nonlinear refractive index of the order of -10^{-14} cm²/W, which gives $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-12}$ esu.

In this paper, we used the ZS technique in the femtosecond (fs) and millisecond (ms) time scales to investigate the nonlinear properties of an IF (with uncoated particles, associated to electronic and thermal mechanisms, respectively). The nonlinear refractive indices are measured and the electric susceptibility is evaluated. The third-order nonlinear optical susceptibility of the ferrofluid is compared with those of other confined systems. The paper is organized as follows: in Section 2, both the femtosecond and millisecond formalisms used are presented; in Section 3, the details about the samples and the setups are given, followed by results and discussion in Section 4, and finally the conclusions in Section 5.

2. THEORETICAL BACKGROUND

A. Femtosecond Time-Scale Regime

The induced electric polarization of a medium with inversion symmetry, illuminated by a monochromatic Gaussian laser beam with electric field $\mathbf{E}$ and frequency ω , can be written as: $P^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) \mathbf{E} \mathbf{E}^* \mathbf{E}$, where ϵ_0 is the permittivity of free space. The nonlinear refractive index n_2 and the nonlinear absorption coefficient β , in a system whose response is local both in space and time, are defined as: $n(I) = n_0 + n_2 I$, and $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, where $n(I)$ is the refractive index, $\alpha(I)$ is the absorption coefficient, and I is the irradiance (or the intensity), n_0 and α_0 are the linear index of refraction and absorption, respectively. It is important to notice that, in this time scale (femtoseconds), n_2 has an electronic origin. The real and imaginary parts of the third-order susceptibility are written as

$$\text{Re } \chi^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2 [\text{m}^2/\text{V}^2], \quad (1)$$

$$\text{Im } \chi^{(3)} = n_0^2 \epsilon_0 c^2 \frac{\beta}{\omega} [\text{m}^2/\text{V}^2], \quad (2)$$

where c is the velocity of light in vacuum and ω is the frequency of the light. In a ZS experiment, the far-field on-axis irradiance $I(z)$ is measured as a function of sample position (z). For a sample where the nonlinear absorption is small, the on-axis normalized transmittance Γ_N as

function of the sample position z is given approximately by^{2,11}

$$\Gamma_N(z) \approx 1 - \frac{\Delta\Phi_0 4x}{(1+x^2)(9+x^2)} - \frac{\Theta 2(x^2+3)}{(1+x^2)(9+x^2)}, \quad (3)$$

where $\Delta\Phi_0$ is the on-axis nonlinear phase shift at focus, x is the dimensionless sample position $x=z/z_0$, $\Theta = \beta I_0 L_{\text{eff}}$, and $z_0 = \pi \omega_0^2 / \lambda$ is the Rayleigh range of the Gaussian beam with waist ω_0 . The nonlinear phase shift $\Delta\Phi_0$ is given by

$$\Delta\Phi_0 = -\frac{2\pi n_2 L_{\text{eff}} I_0}{\lambda}, \quad (4)$$

where λ is the wavelength, $L_{\text{eff}} = L(1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0$ is the effective sample thickness, L is the actual sample thickness, and I_0 is the on-axis intensity at the focus. The parameter Θ can be measured from the ZS experiments where all the transmitted light (not only the on-axis contribution) is measured by the detector. More details will be given in Section 3. In this case, Eq. (3) is written as

$$\Gamma_N(z) \approx 1 - \frac{1}{2} \frac{\Theta}{1+x^2}. \quad (5)$$

B. Millisecond Time-Scale Regime

The nonlinear response of a colloidal medium in the millisecond time-scale regime is studied on the framework of the generalization of the thermal lens model.^{12,13} Let us briefly summarize the key points of this analysis. In the time-resolved version of the ZS experiment, a mechanical chopper provides a square-wave light intensity profile, which exhibits a periodical succession of on and off states of equal Δt duration. During an on period, nonlinear effects appear, and temperature T has enough time to reach a steady state in the sample. Conversely, during an off period, no nonlinear effects take place, and the temperature increase has time enough to decay. The sample position z is fixed during a sequence of one on state and one off state. The experiment consists in measuring the sample transmitted intensity $[I(z, t)]$ as a function of time during the on period, at each (fixed) sample position z . The refractive index $n(r, t)$ of the colloidal medium depends on the colloidal particles volume-fraction φ , the temperature T , and the incident light intensity I . All these parameters are functions of the radial distance to the beam axis r and the time t . The variation of the index of refraction $\delta n(r, t)$ can be expressed as the sum of terms arising from the temperature change $\delta T(r, t)$, the particle volume-fraction change $\delta \varphi(r, t)$, and light intensity $I(r, t)$ in the sample, due to the incident beam: $\delta n(r, t) = [\partial n / \partial T] \delta T(r, t) + [\partial n / \partial \varphi] \delta \varphi(r, t) + [\partial n / \partial I] I(r, t)$. Assuming that in this time scale $\delta \varphi \rightarrow 0$, i.e., the Soret matter lens has no time to be formed,¹³ one has $\delta n(r, t) = [\partial n / \partial T] \delta T(r, t) + n_2^* I(r, t)$, where $n_2^* = \partial n / \partial I$. It is important to notice that in this time scale (milliseconds), n_2^* has a thermal origin. The on-axis optical transmittance $\Gamma(z, t)$ in the far field in a ZS experiment is written as¹²

$$\Gamma(z, t) = \frac{\Gamma'}{1 - 2x \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} + \frac{C_T}{1+x^2} \frac{t}{t_c} \right] + (1+x^2) \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} + \frac{C_T}{1+x^2} \frac{t}{t_c} \right]^2}, \quad (6)$$

with $C_N = (8PLz_0 n_0^2) / (\pi \omega_0^4)$ and $C_T = [(\partial n / \partial T)(Lz_0 \alpha_0 P)] / (\pi \omega_0^2 \kappa)$, where Γ' is the sample transmitted intensity when the sample is at $|z| \gg z_0$, at any time $t \leq \Delta t$, P and κ are the incident power and the thermal conductivity of the sample, and $t_c = (\omega_0^2 [1+x^2]) / 8D$, with D as the heat diffusivity of the sample. The normalized transmitted intensity $\Gamma_N(z)$ is defined in Eq. (7) and shows a typical peak-valley ZS curve behavior, with a peak-to-valley amplitude defined by Eq. (8):

$$\Gamma_N(z, t \rightarrow 0^+) = \frac{\Gamma(z, t \rightarrow 0^+)}{\Gamma'} = \Gamma_N(z), \quad (7)$$

$$\Delta \Gamma_{pv}^{\text{theo}} = \Gamma_N(z = z_p) - \Gamma_N(z = z_v), \quad (8)$$

where $t \rightarrow 0^+$ is the time corresponding to the first measured transmittance in an on period, z_p and z_v are the peak and valley positions in the ZS curve. This normalization is possible to be done since ferrofluids are strong absorbers, and the nonlinear effects are already present at $t \rightarrow 0^+$.¹⁴ In this framework, Eq. (7) may be written as

$$\Gamma_N(z) = \frac{1}{1 - 2x \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} \right] + (1+x^2) \left[\frac{C_N}{(1+x^2)^2} \right]}. \quad (9)$$

3. EXPERIMENTAL

A. Samples

The ferrofluid samples investigated are acid materials (pH=2), with CoFe_2O_4 magnetic particles positively charged, dispersed in water. They are labeled IF*i* ($i=1 \rightarrow 4$), as a function of the particles diameter (D_{rx} in nanometers, obtained by x-ray experiments): IF1 $\Rightarrow D_{rx} = 11.6$; IF2 $\Rightarrow D_{rx} = 8.8$; IF3 $\Rightarrow D_{rx} = 7.5$, and IF4 $\Rightarrow D_{rx} = 4.5$. The ionic water-based ferrofluids elaboration is carried out in three fundamental steps¹⁵: First, the ferrite nanoparticle synthesis, then the chemical surface treatment, and finally the peptization of the particles in a stable aqueous colloidal dispersion. CoFe_2O_4 oxide nanoparticles are prepared using hydrothermal coprecipitating aqueous solutions of a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{-FeCl}_3$ mixture in an alkaline medium.¹⁶ After the coprecipitation step, the precipitate is washed in order to suppress the high ionic strength of the medium, and the particle surface is cleaned by a (2 mol L^{-1}) HNO_3 solution. Moreover, to obtain the thermodynamical stability of the particles, an empirical process is used: the precipitates are boiled with a 0.5 mol L^{-1} $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution. Then, the particles are conveniently peptized in an acidic medium by adjustment of the ionic strength, resulting in a stable sol of high quality. The crystalline structure and the mean size of our magnetic nanoparticles were carried out from x-ray diffraction measurements performed on powder samples, at 25°C ,

obtained after evaporation of the liquid carrier. The chemical composition of the synthesized nanoparticles was checked: the concentrations of Fe and Co ions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Then, the volume fractions of the magnetic material φ of all precursor samples were deduced. In the following experiments, the precursor dispersions were diluted in order to obtain samples whose volume fractions are sufficiently low ($\varphi \sim 1\%$) to neglect the magnetic dipolar interaction between particles. In the ZS experiments, all the samples are encapsulated between optical glass plates with dimensions ($20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), with a Teflon spacer $L = 24 \mu\text{m}$ thick. The values of φ are chosen by analyzing the transmittances and the sample response to the incident laser beam. $\varphi_{\min}$ is the minimum volume fraction of the magnetic material, that gives a good signal-to-noise ratio in the ZS experiment, with the maximum available beam power. $\varphi_{\max}$ is the maximum volume fraction of magnetic material that does not show thermal-induced hydrodynamic instabilities in the sample due to the laser heating, at the lowest value of the beam power. So, we chose $\varphi_{\min} < \varphi < \varphi_{\max}$. All the measurements were performed at $T = 20^\circ \text{C}$.

B. Linear Optical Absorption and Linear Refractive Index

The linear optical absorption (α_0) of the samples is measured with a UV-2800 single beam scanning UV-Visible spectrophotometer (at $\lambda_s = 532 \text{ nm}$). The linear refractive index (n_0) of the different samples (at $\lambda_r = 589 \text{ nm}$) is measured using an Abbe refractometer (Carl Zeiss) with a temperature controlled device (thermal bath Brookfield TC 500 with 0.01°C accuracy).

C. Z-Scan Apparatus and Technique

1. Femtosecond Time-Scale Setup

A mode-locked Ti:sapphire laser ($\lambda = 790 \text{ nm}$), pumped by a 5 W cw doubled frequency Nd:YVO₄ ($\lambda_p = 532 \text{ nm}$) laser, is used in these ZS experiments. The pulse width is of 508.5 fs, and the irradiance on the sample ranges from 0.16 to 0.22 GW/cm^2 . By using a pulse selector, the femtosecond pulses are separated (peak-to-peak) in time by 240 ns (originally, without the pulse selector, the Ti:sapphire pulse frequency is 82 MHz). A lens of focal distance $f = 88.3 \text{ mm}$, which provides a minimum waist of $\omega_0 = 27.3 \mu\text{m}$, with a Rayleigh length $z_0 = 2.97 \text{ mm}$, is placed before the sample. The sample is put in the beam path and is moved around $z = 0$, before and after the focal point, along the z axis. The transmitted beam goes to the detector and is recorded by an oscilloscope. The beam intensity I at a point z changes due to a change of the beam waist $[\omega(z)]$. This intensity I reaches the maximum value at the focal point, then it decreases for far points. The optical

nonlinear characteristics of the sample arise mainly near $z=0$ due to high intensity I , and at far points, it is not noticeable. For the measurement of the nonlinear refractive index only the on-axis transmittance is measured. On the other hand, to measure the nonlinear absorption, a converging lens is placed after the sample to collect all the transmitted beam at the detector. The incident (peak) laser power used in each experiment is $I_o \sim 10^{12}$ W/m².

2. Millisecond Time-Scale Setup

In the time-resolved version of the ZS experiment, a mechanical chopper modulates the laser beam (Gaussian profile) providing a square-wave pulse, which exhibits a periodical succession of on and off states of equal Δt duration. The sample position z is fixed during a sequence of one on state and one off state. The experiment consists of measuring the sample transmitted intensity ($I(z, t)$) as a function of time during the on period at each (fixed) sample position z . A cw doubled frequency Nd:YVO₄ ($\lambda = 532$ nm) laser is used in the ZS measurements. The laser beam is chopped (at 18 Hz) or controlled by a shutter for larger time intervals Δt and focused by a lens (focal distance $f=100$ mm), which provides a minimum waist of $\omega_o=20.3$ μ m, with a Rayleigh length $z_o=2.43$ mm. The time resolution in the experiment is ~ 100 μ s, and the ZS step used is $\Delta z=0.5$ mm. For each ZS measurement, the sample is placed in a chariot, which moves it along the z axis of the laboratory frame, with its largest surface perpendicular to the laser beam. Depending on the magnetic particle concentration, different incident beam powers are used in the experiments. A sketch of the experimental setup can be found in Ref. 12.

4. RESULTS AND DISCUSSION

A. Femtosecond Time-Scale Processes

Figure 1 shows typical on-axis [Fig. 1(a)] and total [Fig. 1(b)] ZS transmittances as a function of z of the ionic IF2 magnetic colloid. Each point represents the average of five independent measurements. The solid curves represent the best fits of Eqs. (3) and (5), respectively, to the experimental data. From these fittings, the parameters n_2 and β can be obtained. Their values for the set of samples investigated are given in Table 1. The order of magnitude of n_2 obtained in our experiment (10^{-11} cm²/W) clearly indicates that the mechanism responsible for this response is not thermal.¹ This order of magnitude is ten times smaller than that found in chitosan/CdSe-ZnS quantum dot (QD) core-shell multilayer films (at the same wavelength), where the typical diameters of the CdS and ZnS QDs were ~ 4 nm, and the film thickness per bilayer ~ 8 nm.¹⁷

With our measured values of n_2 and n_o ($=1.328 \pm 0.002$), it is possible to calculate the real part of the third-order nonlinear electric susceptibility of the samples using Eq. (1). These values are presented in Table 1. To check if we are really probing $\text{Re } \chi^{(3)}$ and not high-order susceptibilities, we performed the ZS experiment with three different incident (peak) laser powers: $I_o=3.87, 4.04$, and 4.71 ($\times 10^{11}$ W/m²). The variation in the values of n_2 obtained was smaller than 3% indicating that our ZS experiment measures $\text{Re } \chi^{(3)}$ and not high-

Fig. 1. Typical ZS curves of the normalized transmittances in the femtosecond experiment, as a function of z . Water-based ionic sample IF2: (a) on-axis transmittance. The solid curve represents the best fit of Eq. (3) to the experimental data (b) Total transmittance. The solid curve represents the best fit of Eq. (5) to the experimental data.

Table 1. Femtosecond ZS Experiment Results^a

Label	n_2 (10^{-11} cm ² /W)	β (10^3 cm/GW)	$\text{Re } \chi^{(3)}$ (10^{-17} m ² /V ²)	$\text{Im } \chi^{(3)}$ (10^{-18} m ² /V ²)
IF1	2.1 ± 0.2	2.7 ± 0.1	2.0 ± 0.2	1.6 ± 0.4
IF2	2.4 ± 0.1	3.22 ± 0.06	2.2 ± 0.1	1.9 ± 0.5
IF3	2.7 ± 0.2	5.3 ± 0.6	2.6 ± 0.2	3.1 ± 0.9
IF4	3.5 ± 0.3	9.0 ± 0.5	3.2 ± 0.3	5 ± 1

^aLabel of the investigated magnetic colloidal samples, nonlinear index of refraction (n_2), nonlinear optical absorption (β), and real and imaginary parts of $\chi^{(3)}$.

order susceptibilities. The sign of n_2 is positive, indicating a convergent-lens-type behavior at this time-scale regime.

The order of magnitude of β found in our experiments is $\sim 10^3$ cm/GW. This order of magnitude is also the same found in chitosan/CdSe-ZnS core-shell QD multilayer films. The value of β for this multilayer film is much larger than that in the bulk CdSe (~ 6.4 cm/GW). As likely as in the case of the multilayer QDs, confining effects in our nanoparticles seem to be responsible for this order of magnitude of β found in our samples. We will

come back to this point in the following sentences. Different from the case of n_2 , the same experiment performed at different values of I_0 shows a variation of about 30% in the value of β , in the range of intensities investigated (Fig. 2). This fact indicates that, besides $\chi^{(3)}$, high-order susceptibilities have been probed in our ZS experiment to determine β . However, we can evaluate the order of magnitude of the imaginary part of $\chi^{(3)}$ using Eq. (2) and $\omega = 2.386 \times 10^{15}$ Hz, being $\text{Im } \chi^{(3)} \sim 10^{-18} \text{ m}^2/\text{V}^2$. This problem, in the determination of the $\text{Im } \chi^{(3)}$ by using the ZS technique and the procedure described here, is expected because when the total transmitted intensity is collected by the lens and measured by the detector, not only may we collect the contribution from the third-order susceptibility, but also we may collect the high-order contributions (if present). This fact limits the application of the ZS technique for this particular measurement.¹⁸

The modulus of $\chi^{(3)}$, evaluated from our data, is shown in Fig. 3, being of the order of $10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ (or, 10^{-9} esu): the smaller the magnetic particle diameter, the bigger the modulus of $\chi^{(3)}$. It is interesting to compare these values with those of other confined systems. In the case of the sol-gel derived $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 thin films (a two-dimensional-type confined system), $\chi^{(3)}$ are 5.8×10^{-11} esu, 2.1×10^{-11} esu, and 4×10^{-10} esu, respectively.⁸ These are the highest values among inorganic oxides. In the case of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, these high values were attributed to the pair excitation process while, in the case of the Fe_3O_4 , it was attributed to both one-photon and three-photon resonances. Fe_2O_3 -coated nanoparticles dispersed in toluene and hydrosol¹⁰ presented $|\chi^{(3)}| \sim 10^{-12}$ esu. In our IF colloidal system, the magnitude of $\chi^{(3)}$ is 2 orders of magnitude bigger than that of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and, in the case of the Fe_3O_4 , 1 order of magnitude bigger. A possible origin of the high values of $\chi^{(3)}$ found in IF may be confining effects related to the physical nanoscale of the magnetic particles. This hypothesis is reinforced by the dependence of $\chi^{(3)}$ with the particle's diameter (Fig. 3). The IF shows the highest $|\chi^{(3)}|$ among other two-dimensional (thin films) and dot-type (coated nanoparticles) confined sys-

Fig. 2. Nonlinear optical absorption β as a function of the incident (peak) laser power I_0 . Water-based ionic sample IF2.

Fig. 3. Modulus of $\chi^{(3)}$ as a function of the magnetic particle's diameter. Water-based ionic sample IF2.

Table 2. Millisecond ZS Experiment Results^a

Label	$-n_2^\dagger$ ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$)	α_o (cm^{-1})
IF1	2.76 ± 0.14	205.75 ± 0.32
IF2	2.30 ± 0.11	201.01 ± 0.45
IF3	1.80 ± 0.09	196.07 ± 0.51
IF4	1.46 ± 0.07	98.15 ± 0.11

^aLabel of the investigated magnetic colloidal samples, nonlinear index of refraction ($n_2^\dagger$), and linear light absorption coefficient at 532 nm (α_o).

tems. Different from the case of the Fe_2O_3 -coated nanoparticles, our particles are uncoated but are electrically charged.

B. Millisecond Time-Scale Processes

As pointed out at the end of Section 2, the data treatment proposed at this time scale is adequate to strong absorbers. To check the hypothesis that ferrofluids fulfill this condition, the linear light absorption coefficient (α_o) of the different samples is measured, and the values are given in Table 2. These values (of the order of 10^2 cm^{-1}) support the theoretical framework used to analyze the ZS curves following the normalization procedure present in Eq. (7).

Figure 4 shows typical on-axis ZS transmittance as a function of z of the ionic IF2 magnetic colloid. Each point represents the average of five independent measurements. The data treatment to obtain the values of $n_2^\dagger$ from the ZS curves is described in detail in Refs. 13 and 14. The dimensionless parameter C_N is obtained by means of a master curve, and knowing P , L , z_o , and ω_o , we can calculate $n_2^\dagger$. Within our accuracy, any nonlinear absorption is found in all the IF samples investigated (data not shown), in this time-scale regime.

Different from the femtosecond time-scale regime, $n_2^\dagger < 0$, its order of magnitude is $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{W}$, which is characteristic of a thermal mechanism. $n_2^\dagger$ depends on the magnetic particle's diameter: the smaller the D_{px} , the smaller the absolute value of $n_2^\dagger$ (Fig. 5). The sign of $n_2^\dagger$ is negative, indicating a divergent-lens-type behavior at this time-scale regime. Since the magnetic particles are strong absorbers at this wavelength, it is expected that they in-

crease their temperature due to the laser-light absorption and transfer this heat to the fluid carrier, in this case, the water. This mechanism increases locally the sample temperature imposing a modification of its local density, originating the divergent-lens-type effect. In this sense, the larger surface area of the larger particles favors the heat conduction from them to the carrier fluid (i.e., the water), which is responsible for the local density modifications of the sample under the laser illumination.

5. CONCLUSIONS

The Z-scan technique is used to measure the nonlinear refractive index and the nonlinear absorption coefficient of ionic magnetic colloids as a function of the nanoparticles' diameter in the femto- and millisecond time-scale regimes. In the femtosecond regime, the magnetic colloids show a convergent-lens-type behavior, and, at this time scale, the processes responsible for the systems' optical response are expected to be from electronic origin. Both n_2 and β were shown to depend on the particles' diameter: the smaller the particle's diameter, the bigger n_2 and β .

Fig. 4. Typical ZS curve of the normalized transmittances in the millisecond experiment, as a function of z . Water-based ionic sample IF2.

Fig. 5. Nonlinear refraction index $n_2^†$ as a function of the magnetic particle's diameter D_{rx} .

From these values, the third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ could be calculated and showed the same type of behavior with respect to the magnetic nanoparticles' diameter. A possible origin of the high values of $\chi^{(3)}$ found in ionic ferrofluids may be confining effects related to the physical nanoscale of the magnetic particles. The ionic ferrofluid shows the highest $|\chi^{(3)}|$ among other two-dimensional (thin films) and dot-type (coated nanoparticles) confined systems. When the systems are investigated in the millisecond time-scale regime, the magnetic colloids show a divergent-lens-type behavior, and $|n_2^†|$ is smaller for systems with the smallest nanoparticle diameter. At this time scale, the processes responsible for the systems' responses are from thermal origin.

ACKNOWLEDGMENTS

We are in debt to FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), CAPES (Fundação Coordenação Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), and CNPq (Instituto do Milênio de Fluidos Complexos-IMFCx) for financial support. F. L. S. Cuppo's help in the experimental setup is acknowledged.

A. M. Figueiredo's e-mail address is afigueiredo@if.usp.br.

REFERENCES

1. R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic, 1992).
2. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, "High sensitivity single-beam n_2 measurements," *Opt. Lett.* **14**, 955–957 (1989).
3. R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge U. Press, 1985).
4. R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acid media," *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247–1248 (1981).
5. A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties* (Oxford U. Press, 2005).
6. J. W. M. Bulte, "Magnetic nanoparticles as markers for cellular MR imaging," *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 423–427 (2005).
7. T. Hashimoto, T. Yoko, and S. Sakka, "Third-order nonlinear optical susceptibility of α -iron (III) oxide thin film prepared by the sol-gel method," *J. Ceram. Soc. Jpn.* **101**, 64–68 (1993).
8. T. Hashimoto, T. Yamada, and T. Yoko, "Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃, and Fe₃O₄ thin films," *J. Appl. Phys.* **80**, 3184–3190 (1996).
9. C. C. Wang, "Empirical relation between the linear and the third-order nonlinear optical susceptibility," *Phys. Rev. B* **2**, 2045–2048 (1970).
10. B. Yu, C. Zhu, F. Gan, X. Wu, G. Zhang, G. Tang, and W. Chen, "Optical nonlinearities of Fe₃O₄ nanoparticles investigated by Z-scan technique," *Opt. Mater.* **8**, 249–254 (1997).
11. H. J. Yuan, L. Li, and P. Palffy-Muhoray, "Nonlinear birefringence of nematic liquid crystals," *Proc. SPIE* **1307**, 363–373 (1990).
12. S. Alves, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, "Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam Z-scan

- experiment: determination of the Soret coefficient," *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 713–718 (2003).
13. S. Alves, F. L. S. Cuppo, and A. M. Figueiredo Neto, "Determination of the nonlinear refractive index of lyotropic mixtures with and without the ferrofluid doping: a time-resolved Z-scan experiment in millisecond time scales," *J. Opt. Soc. Am. B* **23**, 67–74 (2006).
 14. S. Alves, A. Bourdon, and A. M. Figueiredo Neto, "Investigation of the Soret coefficient in magnetic fluids using the Z-scan technique," *J. Magn. Magn. Mater.* **289**, 285–288 (2005).
 15. M. H. Sousa, J. Depeyrot, G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, and F. A. Tourinho, "New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures," *J. Phys. Chem. B* **105**, 1168–1175 (2001).
 16. F. A. Tourinho, R. Franck, and R. Massart, "Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites," *J. Mater. Sci.* **25**, 3249–3254 (1990).
 17. X. Wang, Y. Du, S. Ding, Q. Wang, G. Xiong, M. Xie, X. Shen, and D. Pang, "Preparation of third-order optical nonlinearities of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots multilayer films," *J. Phys. Chem. B* **110**, 1566–1570 (2006).
 18. F. Yoshino, S. Polyakov, M. Liu, and G. Stegeman, "Observation of three-photon enhanced four-photon absorption," *Phys. Rev. Lett.* **91**, 0639021 (2003).

Apêndice B

Susceptibilidade Elétrica em *esu*

Além do SI, outra unidade usada para a susceptibilidade elétrica de ordem n ($\chi^{(n)}$) é a *esu*. Temos que a razão entre a susceptibilidade elétrica $\chi^{(n)}$ em SI e *esu* é dada por [35]:

$$\frac{\chi_{SI}^{(n)}}{\chi_{esu}^{(n)}} = \frac{4\pi}{(10^{-4}c)^{n-1}},$$

e para $n = 3$ temos que:

$$\frac{\chi_{SI}^{(3)}}{\chi_{esu}^{(3)}} = \frac{4\pi}{(10^{-4}c)^2} \Rightarrow \chi_{esu}^{(3)} = \chi_{SI}^{(3)} \frac{(10^{-4}c)^2}{4\pi}. \quad (\text{B.1})$$

A parte real no sistema *esu* pode ser obtida tomando a equação 2.30:

$$\begin{aligned} \text{Re}\chi_{esu}^{(3)} &= \frac{(10^{-4}c)^2}{4\pi} \text{Re}\chi_{SI}^{(3)} \\ &= \frac{(10^{-4}c)^2}{4\pi} 2n_0^2 \epsilon_0 c n_2 \\ &= \frac{1}{2\pi 10^8} n_0^2 \epsilon_0 c^3 n_2 (SI). \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

A parte imaginária no sistema *esu* pode ser obtida tomando a equação 2.31:

$$\begin{aligned} \text{Im}\chi_{esu}^{(3)} &= \frac{(10^{-4}c)^2}{4\pi} \text{Im}\chi_{SI}^{(3)} \\ &= \frac{(10^{-4}c)^2}{4\pi} \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{w} \beta \\ &= \frac{1}{4\pi 10^8} \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^4}{w} \beta (SI). \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Apêndice C

Comprimento de Rayleigh

Na figura C.1 vemos a definição do comprimento de Rayleigh (z_0) [40]. Um feixe de luz com perfil Gaussiano é focado pela lente, com o raio mínimo ω_0 no ponto focal da lente. O comprimento de Rayleigh é a distância no eixo z entre dois pontos onde o raio do feixe varia de ω_0 a $\sqrt{2}\omega_0$.

Figura C.1: Feixe de perfil Gaussiano.