UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E INFORMÁTICA

“ESPECTROSCOPIA NÃO LINEAR EM CRISTAIS FLUORETOS E POLIANILINA”

VIVIANE PILLA

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências “Física Aplicada”

Orientador:
Prof. Dr. Tomaz Catunda

Comissão Julgadora:
Prof. Dr. Tomaz Catunda (IFSC-USP)
Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio (IFSC-USP)
Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães (IFSC-USP)
Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda (UEM)
Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista (IQ-USP)

São Carlos – São Paulo
2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Pilla, Viviane

“Espectroscopia não linear em cristais fluoretos e polianilina”/ Viviane Pilla
– São Carlos, 2001

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2001 páginas: 213

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Tomaz Catunda

1. Cristais fluoretos, Polianilina, Lente térmica

I. Título

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE VIVIANE
PILLA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE ABRIL DE 2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Tomaz Catunda

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

S. C. Zilio

Prof. Dr. Sergio Carlos Zilio/IFSC-USP

Francisco Eduardo Gontijo Guimarães

Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães/IFSC-USP

Luiz Carlos Moura Miranda

Prof. Dr. Luiz Carlos Moura Miranda/UEM

Maurício da Silva Baptista

Prof. Dr. Maurício da Silva Baptista/IQ-USP

*“Esta Tese é dedicada ao meu pai **Valfredo Pilla**
(in memoriam), o grande responsável pelo elevado
nível cultural de seus três filhos”*

Agradecimentos

*A todos que efetivamente contribuíram para a realização dessa Tese.
Especialmente aos meus orientadores Prof. Dr. Tomaz Catunda e Prof. Dr.
Sérgio Carlos Zilio*

Índice

ÍNDICE

Lista de Símbolos.....	viii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xxvii
Resumo.....	xxx
Abstract.....	xxxi

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....

1-Introdução.....	
-------------------	--

CAPÍTULO 2: CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ÓPTICA.....7

2.1- Introdução.....	8
2.2-Integral de difração de Kirchhoff (IDK).....	8
2.3- Aplicações da Integral de Fresnel-Kirchhoff.....	10
2.3.1-Difração através de uma lente plano-convexa fina.....	10
2.3.2-Propagações de feixes Gaussianos.....	13
2.3.3- Auto modulação Transversal de Fase.....	17
2.3.4- Efeito de aberração em lente plano- convexa.....	27
2.3.5-Tratamento teórico da técnica LT através da integral de difração.....	30
2.3.6-Tratamento teórico da técnica Z-scan (TZS) através da integral de difração (caso estritamente refrativo).....	40

2.3.7-Tratamento teórico da TZS através da integral de difração (caso de absorção não linear).....	45
--	----

CAPÍTULO 3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....49

3.1-Medidas de fluorescência resolvida no tempo, espectro de emissão e espectro de absorção.....	50
3.2-Técnica de LT.....	53
3.2.1-Detalhes experimentais da técnica de LT.....	53
3.2.2-Otimização da Técnica de LT e propagação de erros nas medidas.....	57
3.2.3-Determinação de dn/dt em materiais sólidos.....	64
3.3-Técnica de Z-scan (TZS).....	65
3.3.1- Princípio fundamental de funcionamento da TZS.....	65
3.3.2-Técnica de Z-scan resolvida em frequência com análise de Fourier em regime cw (TZSRF).....	67
3.3.2.1-Conceitos teóricos da TZSRF.....	67
3.3.2.2-Cálculo das componentes de Fourier do sinal não linear (componente em $2f$) e do sinal linear (componente em f).....	69
3.3.2.2.1-Definição da série de Fourier.....	70
3.3.2.2.2- Componentes de Fourier do sinal não linear.....	71
3.3.2.2.3- Componentes de Fourier do sinal linear.....	71
3.3.2.2.4-Expressão geral da TZSRF.....	72
3.3.2.2.5-Aplicação da TZSRF em cristal de rubi.....	74
3.3.3-Técnica de Z-scan utilizando um Trem de Pulsos (TZSTP).....	75
3.3.3.1-Introdução.....	75
3.3.3.2-Procedimento experimental.....	77
3.3.3.3-Conceitos teóricos da TZSTP.....	79

CAPÍTULO 4 ESTUDO DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA, USANDO A TÉCNICA DE LENTE TÉRMICA.....84

4.1-Introdução	85
4.2-Características espectroscópicas dos colquiriites	86
4.3-Supressão térmica da fluorescência.....	92
4.4-Efeito de conversão ascendente Auger (“upconversion”).....	96
4.5-Conceitos teóricos do estudo de eficiência quântica da fluorescência η , utilizando a técnica de LT.....	100
4.6-Resultados e discussões.....	103
4.6.1- Aplicação da técnica de LT para determinação dos parâmetros térmicos.....	103
4.6.2-Estudos em função da temperatura.....	110
4.6.2-Estudos em função da intensidade do feixe de excitação.....	120
4.7. Conclusão.....	130

CAPÍTULO 5 ASPECTOS GERAIS DOS POLÍMEROS CONJUGADOS, COM ÊNFASE EM POLIANILINA.....133

5.1-Introdução.....	134
5.2-Polímeros Conjugados.....	135
5.3-Polianilina.....	137
5.3.1-Aspectos gerais	137
5.3.2-Estados de Oxidação.....	138
5.3.3-Mecanismo de dopagem.....	139
5.4-Descrição do material polimérico investigado e preparação de filmes pelo método “casting”	140
5.5-Descrição das soluções de polianilina investigadas.....	145

CAPÍTULO 6: PROPRIEDADES TÉRMICAS E ÓPTICAS DOS POLÍMEROS150

6.1-Propriedades térmicas dos polímeros.....	151
6.1.1-Resultados experimentais das propriedades térmicas e ópticas das soluções de PANI.....	151

6.1.2-Resultados experimentais das propriedades térmicas e ópticas dos filmes de blendas de PANI e PVA.....	155
6.1.3-Formação de anéis e espalhamento em blendas de PANI/PVA.....	167
6.2-Óptica não linear em amostras de polianilina com a TZSTP.....	170
6.3-Conclusões.....	185
<u>CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</u>	187
<u>CAPÍTULO 8: REFERÊNCIAS</u>	190
<u>APÊNDICES</u>	200
<u>APÊNDICE A</u> Integral de difração de Fresnel-Kirchhoff em coordenadas cilíndricas.....	201
<u>APÊNDICE B</u> A equação de difusão de calor em um meio isotrópico e a distribuição radial de Temperatura para um meio cilíndrico.....	204
<u>APÊNDICE C</u> Determinação da concentração dos cristais fluoretos LiSAF e LiSGaF.....	209
<u>APÊNDICE D</u> População do estado excitado dependente da frequência de modulação óptica.....	212

LISTA DE SÍMBOLOS

a , diâmetro da lente plano-convexa

α , coeficiente de absorção

β , coeficiente de expansão linear (K^{-1})

β^* , coeficiente de absorção de dois fótons

c_p , calor específico

C_p , calor específico molar

$\chi^{(1)}$, susceptibilidade de primeira ordem

$\chi^{(2)}$, susceptibilidade de segunda ordem

$\chi^{(3)}$, susceptibilidade de terceira ordem

$\chi_R^{(3)}$, parte real susceptibilidade de terceira ordem

$\chi_I^{(3)}$, parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem

d , distâncias entre os planos S e P da geometria da IDFK

D , difusividade térmica (cm^2/s)

d_{01} , distância do ponto $P_2(x_2, y_2, z+d)$ do ponto $P_1(x_1, y_1, z)$, na derivação da IDFK

dn/dT , variação do coeficiente óptico com a variação da temperatura

ds/dT , variação do caminho óptico com a variação da temperatura

δ' , parâmetro $\gamma\tau N_0$

ΔE , energia de ativação

$\Delta\phi(r)$, variação de fase

$\Delta\phi_0(x)$, variação de fase dependente da posição

$\Delta\phi_{pv}^n$, variação de fase do efeito de origem térmica (durante a duração do pulso de 70 ps)

$\Delta\phi_{pv}^n \text{ } i < j$, variação de fase do efeito de origem térmica (para os pulsos i menor que j)

$\Delta\phi_{pv}^{n2}$, variação de fase do efeito eletrônico

$\Delta\phi_{th}$, variação de fase térmica

$\Delta\Phi_0$, variação de fase no foco

$\Delta n(r)$, variação transversal do índice de refração

$\Delta T(z, f)$, transmitância não linear dependente da frequência

ΔQ , deslocamento horizontal de Frank-Condon que depende do modo de frequência vibracional ω

$\Delta\rho$, variação da densidade

ΔT , distribuição de temperatura com simetria radial em função do tempo

$\Delta T_{pv}^n{}_j$, variação de transmitância do efeito de origem térmica (durante a duração do pulso de 70 ps)

$\Delta T_{pv}^n{}_{i<j}$, variação de transmitância do efeito de origem térmica (para os pulsos i menor que j)

$\Delta T_{pv}^{n2}{}_j$, variação de transmitância do efeito eletrônico

Δz , posição de intensidade máxima devido ao efeito de aberração em lente plano-convexa

ΔZ_{pv} , separação entre o pico e vale na curva de z-scan

ϵ_0 , permissividade elétrica no vácuo

$\epsilon_s(r_1)$, amplitude do campo incidente da teoria da IDFK

f , distância focal da lente

F_j , fluência do pulso j pertencente ao envelope de pulsos do trem de pulsos

ϕ_{NL} , variação de fase não linear

ϕ , fração de energia transformada em calor

$G(r, r', t')$, função de Green

$h\nu$, energia do fóton de excitação

η , eficiência quântica da fluorescência térmica

η_T , eficiência quântica da fluorescência

$I(r)$, intensidade do feixe de excitação

I_m , intensidade média na direção da espessura do material

I_M , intensidade média nas direções da espessura do material e radial

I_s , intensidade de saturação

k , constante de Boltzmann

K , condutividade térmica (W/cmK)

L , espessa da amostra
 L_1 , espessura da lente plano-convexa
 L_{eff} , espessura efetiva da amostra
 λ_{exc} , comprimento de onda do feixe de excitação
 λ_p , comprimento de onda do feixe de prova
 $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle$, comprimento de onda médio de emissão
 m , parâmetro de configuração da técnica de LT ($m=(w_p/w_e)^2$)
 N , número de anéis de interferência no padrão de luz
 N_{char} , população característica
 P , plano de observação na teoria a integral de difração de Fresnel-Kirchoff
 P_e , potência do feixe de excitação
 $Q(r)$, calor gerado pelo feixe e excitação
 q_{11}, q_{22} , coeficientes de estresse óptico
 Θ , amplitude de LT normalizada por $P_{e=aL=\text{eff}}$ ($\Theta=\theta/P_{e=aL=\text{eff}}$)
 S , parâmetro de saturação
 γ , parâmetro de conversão ascendente
 n^{acust} , índice do efeito acústico
 n^{dif} , índice do efeito difusivo
 n_0 , índice de refração linear
 N_0 , população total dos íons de Cr^{+3}
 n_2 , fração da população no estado excitado
 n_{2c}^{th} , índice térmico
 n_{2f} , índice de refração não linear
 θ , proporcional a amplitude do sinal de LT

θ^* , ângulo de difração

R , raio de curvatura da superfície convexa de uma lente fina

R_1 , raio de curvatura no plano S

R_{1p} , raio de curvatura do feixe de prova na posição Z_1

r_2 , raio da fenda circular no plano P de observação

ρ , densidade (g/cm^3)

S , fator de abertura da íris na técnica de z-scan

S , plano de posicionamento da amostra na teoria da integral de Fresnel- Kircchoff

σ , seção de choque da absorção

σ_{gan} , seção de choque de ganho

τ , tempo de vida total de emissão

T_1 , tempo de transferência de energia entre a metade das moléculas dos solventes adjacentes

t_c , constante de tempo térmico (tempo que o calor leva para atingir a posição $r=w_e$ na amostra)

t_{fit} , tempo final considerado para ajuste teórico das curvas transientes de LT

τ_{ac} , tempo de propagação de onda acústica

τ_R , tempo de vida radiativo

$T_{n2}(x)$, transmitância normalizada

τ_{NR} , tempo de vida não radiativo

J_0 , função de Bessel de ordem zero

w_0 , raio na cintura do feixe ($Z=0$)

w_{oe} , raio do feixe de excitação no foco

w_{op} , raio do feixe de prova no foco

w_e , raio do feixe de excitação

w_p , raio do feixe de prova na posição da amostra

W_{1p} , raio do feixe de prova na posição da amostra Z_1

W_e , taxa de emissão

W_p , taxa de bombeamento

W_{up} , taxa de conversão ascendente

ν , taxa de Poisson

V , parâmetro de configuração da técnica de LT ($V=Z_1/z_{0p}$)

V_s , velocidade de propagação do som

Y , módulo de Young

z_0 , comprimento de Rayleigh (parâmetro confocal)

Z_1 , posição da amostra com relação a cintura do feixe de prova (LT)

Z_{op} , parâmetro confocal do feixe de prova

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

Fig. 2.1-Geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff

Fig. 2.2- Esquema mostrando a espessura $L_1(r)$ de uma lente plano-convexa, com raio de curvatura R , sendo L a espessura da lente sob o eixo óptico.

Fig. 2.3- Propagação de um feixe Gaussiano. A figura mostra à direita o perfil de intensidade do feixe de laser no modo TEM_{00} com ângulo de difração θ^*

Fig. 2.4-(a) Ilustração do efeito de auto-focalização, em que o meio não linear ($n_{2f}>0$) de espessura L , se comporta como uma lente convergente (b)Efeito de auto-defoclicização em que o meio $n_{2f}<0$ se assemelha a uma lente divergente.

Fig. 2.5- Ilustração simplificada da expressão para potência crítica do “self-trapping”.

Fig. 2.6- (a) Perfil da variação de fase $\Delta\phi(\rho_1)/2\pi$ (Eq. (2.23)) em função da coordenada radial ρ_1 para $\Delta\Phi_0=4$ (a-1) $x=2.3$, (a-2) $x=-2.3$, (a-3) $x=0.83$ e (a-4) $x=-0.83$ (b) Efeito de auto focalização ($n_{2f}>0$), para os casos: (b-1) $C(x)<0$ e (b-2) $C(x)>0$.

Fig. 2.7- Propagação de um feixe Gaussiano através de um meio não linear de espessura L a distância z da origem, observado num anteparo a uma distância $d \gg z$. A figura à direita retirada da referência [2.9], é um padrão típico de anéis de difração num filme fino de cristal líquido ($N \sim 20$ anéis).

Fig. 2.8- Efeito de modulação de Fase Espacial (a) Perfil de fase $\Delta\phi_0$ em função de ρ_1 , para o caso $\Delta\Phi_0=4$ e $x=0$, em que duas posições diferentes a e b , apresentam as fases $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_b$, respectivamente (b) $kn_0\theta^*(\rho_1)$ em função de ρ_1 , em que dois feixes em posições diferentes a e b , propagam-se paralelamente com mesmo ângulo θ^* , porém com diferentes fases e que irão se interferir no campo distante originando a formação de anéis.

Fig. 2.9- Simulações de $I(\rho_2=0)$ em função da variação de fase $\Delta\Phi_0$, para diferentes posições de x .

Fig. 2.10- Simulações de perfis de intensidade para valores fixos (a) $x=-2.3$, (b) $x=2.3$, (c) $x=0$, (d) $x=-0.83$ e (e) $x=0.83$, com $\Delta\Phi_0$ variando de 0 a 50, em que $\rho_2 \equiv r_2/\omega_2$. Todas as curvas estão normalizadas ao valor do ponto de máximo para $\Delta\Phi_0 = 0$.

Fig. 2.11- Intensidade ($r_2=0$) em função do diâmetro a de uma lente plano-convexa, as curvas foram normalizadas por $I^*(r_2=0)$, que corresponde a intensidade em $r_2=0$ para a lente ideal ($f=10$ cm, $d=10$ cm, $\lambda=514.5$ nm e $n_0=1.5$).

Fig. 2.12- Simulação do perfil de intensidade (plano P) de uma onda plana ao passar por uma lente plano-convexa de diâmetro $a=0.92$ cm ($f=10$ cm). Considerando $n_0=1.5$ e $\lambda=514.5$ nm. As curvas foram normalizadas por $I^*(r_2=0)$, que corresponde a intensidade em $r_2=0$ para a lente ideal.

Fig. 2.13- Perfil da intensidade em função de ΔZ , para uma lente de diâmetro $a= 0.92$ cm (em preto), cujo valor máximo é obtido antes do foco da lente em $\Delta Z= -0.021$, como previsto pela equação (2.34). Em azul o perfil de intensidade para uma lente com $a= 2$ cm

Fig. 2.14- Distribuição de temperatura na direção radial (normalizada pelo raio do feixe w_e), para um feixe Gaussiano em um meio infinito (modelo aberrante), para o estado estacionário em um meio finito e para o modelo parabólico.

Fig. 2.15- Simulação do perfil da intensidade $I(\rho_2)$ em função de ρ_2 , para diferentes limites de integração da Eq. (2.46), $m=1$ e $V=-0.83$.

Fig. 2.16- Simulação da Intensidade $I(\rho_2=0)$ em função de θ , para diferentes posições de V e $m=1$.

Fig. 2.17- $I(t)/I(0)$ em função t/t_c e θ , com raio de abertura $r_2=0$, no plano de observação do feixe de prova, utilizando a Eq. (2.56).

Fig. 2.18- Função $\Delta T(\Delta\phi_0, r_2)$ com raio de abertura r_2 no plano de observação entre 0 e 0.5887 e em função de z/z_0 .

Fig. 2.19- (a) Cálculo de ΔT_{pv} como função do deslocamento de fase $\Delta\phi_0$ no foco (b) Simulação da transmitância normalizada em função de z/z_0 para a fenda aberta $S=1$, para os casos $\beta I_0 L_{eff}=-0.04$ em linha azul (positivo em linha contínua preta).

CAPÍTULO 3

Fig. 3.1- Medida de Tempo de vida em cristal de (a) LiSAF e (b) LiSGaF com tempo de vida de $(67.91 \pm 0.04) \mu s$ e $(87.13 \pm 0.06) \mu s$, respectivamente. Essas medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Fig. 3.2- Arranjo experimental para medida de tempo de vida da fluorescência em função da temperatura (L representam lentes convergentes e D detetores)

Fig. 3.3-Esquema do suporte da amostra utilizado para variação da temperatura controlado.

Fig. 3.4-Arranjo experimental para medida de espectro de Emissão

Fig. 3.5-Aparato experimental utilizado para a aplicação da técnica de Lente Térmica, com um feixe de prova (He-Ne) e um feixe de excitação (argônio, por exemplo). L representa as lentes convergentes utilizadas no sistema, M espelhos e D os fotodiodos de silício de resposta de 40 μ s.

Fig. 3.6-Configuração geométrica dos feixes de prova e de excitação, na técnica de LT incidentes na amostra, posicionada a distância Z_1 da cintura do laser de prova. Z_{oe} e Z_{op} representam as distâncias focais das lentes do feixe de laser de excitação e de prova (separadas por uma distância d), com raio na cintura w_{oe} e w_{op} , respectivamente.

Fig. 3.7- (a)Perfil da intensidade do laser de argônio($\lambda=488\text{nm}$), cujo ajuste teórico obtemos a distância focal da lente $Z_{oe}=(18.78\pm0.01)$ cm e o parâmetro confocal $z_{0e}=(1.79\pm0.02)$ cm

Fig. 3.8-Sinal transiente de LT para o vidro silicato com ferro sob 35 mW do feixe de excitação (514.5 nm) e usando He-Ne (632.8 nm) como feixe de prova. Obtemos os parâmetros $\theta=0.0543\pm0.0001$ e $t_c=0.803\pm0.004$. O ajuste teórico pela Eq.(2.53) foi realizado considerando o intervalo de tempo até $t_{fit}=40$ ms. Os valores obtidos foram $ds/dT=(4.30\pm0.05)\times10^{-6}$ K⁻¹ e $D=(4.91\pm0.06)\times10^{-3}$ cm²/s.

Fig. 3.9- θ/θ_{10} e t_c/t_{c10} em função de t_{fit}/t_c para a amostra silicato com ferro

Fig. 3.10-Estimativa do erro nos parâmetros θ_m/θ e t_{cm}/t_c em função de V, mantendo $m=28.34$, para desvios em V de ±2 , ±5 e $\pm10\%$ do seu valor obtido do ajuste de uma curva transiente de LT para o material silicato com ferro.

Fig. 3.11-Estimativa do erro nos parâmetros θ_m/θ e t_{cm}/t_c em função de m, mantendo $V=1.717$, para desvios em V de ±2 , ±5 e $\pm10\%$ do seu valor obtido do ajuste de uma curva transiente de LT para o material silicato com ferro.

Fig. 3.12- θ em função da potência de excitação para o vidro silicato com ferro, excitando em 514.5 nm.

Fig. 3.13-Esquema experimental da técnica de Z-scan, na qual a transmitância normalizada pelo sinal de entrada é aquisitionada como função da posição da amostra. A íris frente ao detetor, determina o parâmetro S (fator de abertura).

Fig. 3.14-Efeito lente na técnica de varredura-Z para material $n_{2f}>0$ (a) Amostra próxima do foco ($z<0$), o feixe aparece expandido na posição da abertura (b) Amostra após o foco ($z>0$), o feixe tende a ser colimado (c) Curva característica de varredura-z, para materiais com $n_{2f}<0$ (linha pontilhada) e $n_{2f}>0$ (linha contínua). A linha pontilhada em preto representa o plano focal ($Z=0$) no regime linear.

Fig. 3.15-Arranjo experimental utilizado nas medidas de Z-scan com análise de Fourier, em que Lock-ins em f e $2f$, aquisitionam as componentes ímpares e pares do espectro de Fourier, L representa lentes convergentes, C chopper, D detetores de silício e SA sistema de aquisição.

Fig. 3.16 - Representações dos sinais de transmitância para os casos de um efeito linear (a-1) e não linear (a-2). No primeiro caso a transmitância é uma onda quadrada que apresenta apenas as componentes ímpares de Fourier (b-1). Enquanto no caso do sinal não linear, surgem a contribuição das componentes pares de Fourier.

Fig. 3.17 - Evolução temporal da transmitância expressa por uma função $f(t)$.

Fig. 3.18-Medida de Z-scan em cristal de rubi ($L=2.1$ mm), com excitação em 514.5 nm e frequência do chopper em 51 Hz, focado por uma lente de distância focal de 18 cm.

Fig. 3.19 -(a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper, para uma amostra de cristal de rubi sob excitação de 184.2 W/cm^2 ($\lambda=514$ nm), aplicando a TZSRF (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.19), obtemos o valor de $n_{2f}=1.49 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$

Fig. 3.20 -(a)Envelope de um pulso de emissão do laser Nd:YAG (532 nm), mode-locked e Q-switched, contendo cerca de 20 pulsos menores e (b)Largura aproximada dos pulsinhos de 70 ps separados por 13.5 ns.

Fig. 3.21- Arranjo experimental da técnica de Z-scan convencional, utilizando como fonte de luz o laser de Nd:YAG.

Fig. 3.22 -Sinal de Z-scan para um pulso selecionado do trem de pulsos. As posições 1, 2 e 3, representam as posições que o material será posicionado, para aquisição de um envelope de transmitância (Fig.3.20(a)), em um osciloscópio de memória.

Fig. 3.23 $-\Delta T_{pv}$ em função do número de pulsos do trem de pulso para CS_2 , utilizando Nd:YAG (Q-switched e mode-locked) em 532 nm sob 300 mW de potência de incidência (1000 Hz) com os parâmetros de ajuste teórico $n_2 = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, $n_{2e} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\tau < 1$ ns utilizando a Eq.(3.26).

Fig. 3.24-(a)Envelope truncado do trem de pulso de Nd:YAG (532 nm), utilizando uma célula Pockels (b)Um único pulso de emissão do laser Nd:YAG, mode-locking e Q-switching, isolado pela célula Pockels, adquirido no osciloscópio Tektronix

Fig. 3.25- Arranjo experimental da TZSTP, utilizando como fonte de luz o laser de Nd:YAG, utilizando pulsos de trem truncados ou não.

CAPÍTULO 4

Fig. 4.1-Estrutura do cristal $LiCaAlF_6$, retirado da referência [4.11].

Fig. 4.2-(a)Diagrama de níveis de energia do rubi (b)Espectro de absorção do rubi, em escala arbitrária e em (c) Espectro de absorção ampliada das linhas R_1 e R_2 [4.12-4.13]

Fig. 4.3-Diagrama de níveis de energia de Tanabe e Sugano para o Cr^{+3} , em simetria octaédrica, para o caso $C/B=4.5$. Retirado da referência [4.14].

Fig. 4.4-(a)Espectro de absorção em LiSAF com 7 % de dopagem com Cr^{+3} ($L=0.152$ cm).
(b)Espectro de absorbância em LiSGaF com 4.7% de dopagem com Cr^{+3} ($L=0.284$ cm).

Fig. 4.5- Ilustração do diagrama de energia para cristais colquiriites dopados com Cr^{+3} (a) Supressão térmica, (b)Efeito de conversão ascendente e (c)Representação da equação de Taxa Eq.(4-4)

Fig. 4.6- Diagrama da coordenada de configuração para o estado fundamental 4A_2 e o estado excitado 4T_2 do íon de Cr^{+3} , para matrizes cristalinas com campo de interação fraco.

Fig. 4.7- Medida do tempo de vida da fluorescência τ em função da temperatura para LiSAF (1 % de Cr^{+3}) apresentado em círculo preenchido em preto e LiSGaF (4.7% de Cr^{+3}) em círculo aberto em azul. As amostras foram excitadas em 488 nm.

Fig. 4.8- Eficiência quântica em função da temperatura LiSAF (curva em preto) e LiSGaF (curva em azul).

Fig. 4.9- Curvas teóricas do decaimento da emissão Eq. (4.6) para diferentes valores de δ ($\delta= 0, 0.2, 0.5, 1$ e 5).

Fig. 4.10- Curvas transientes de emissão para LiSAF com 51 % de Cr^{+3} , para diferentes energias dos pulsos do laser de corante ($E=0.009-1.17$ mJ)

Fig. 4.11- (a)Simulação da fração de população do estado excitado, para o caso de um sistema de três níveis do Cr^{+3} , em função do parâmetro de saturação(b)Resultados teóricos da eficiência quântica da fluorescência

Fig. 4.12- Resposta transiente do sinal de LT em cristal de LiSGaF (4.7 % de Cr^{+3}), na orientação $E \perp c$. $\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$ com 605 mW de potência. Obtemos os valores de $\theta = -(0.01174 \pm 0.00005)$ e $\tau_c = (1.44 \pm 0.02) \text{ ms}$.

Fig. 4.13- Orientação das amostras investigadas nesta tese. Para LiSAF (1 e 7% de Cr^{+3}) as medidas foram realizadas nas configurações (a) e (b), e os cristais de LiSGaF (4.7%) foram investigados na orientação (a), (b) e (c).

Fig. 4.14- (a) Resultados experimentais da potência da distância focal térmica em função da potência absorvida (b) Aquecimento dos cristais fluoretos em função da potência do laser de excitação. Esses resultados foram retirados da Fig. [4.18].

Fig. 4.15- ϕ em função da temperatura para os cristais de LiSAF e LiSGaF, utilizando $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 802 \text{ nm}$ e $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 799 \text{ nm}$, respectivamente

Fig. 4.16- Curva transiente de LT para o cristal de LiSGaF 4.7 % de Cr^{+3} ($E \perp c^*$).

Fig. 4.17- Difusividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 1 % de dopagem de Cr^{+3} (círculo fechado em preto) e LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul). As amostras foram excitadas em 488 nm, na orientação $E \perp c^*$.

Fig. 4.18- Difusividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 1 e 7 % de dopagem de Cr^{+3} . As amostras foram excitadas em 488 nm, na orientação $E \perp c^*$. Utilizando dois sistemas de aquecimento do cristal.

Fig. 4.19- Porta amostra utilizado nas medidas de LT dos cristais fluoretos, cuja temperatura pode ser controlada utilizando um controlador de temperatura termoeletrônico (Peltier), utilizando um termômetro digital

Fig. 4.20- Calor específico em função da temperatura, para o cristal LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo aberto em preto), LiSGaF com 1% de dopagem (círculo preenchido em preto) e LiSGaF não-dopado (círculo aberto em azul).

Fig. 4.21-Condutividade térmica em função da temperatura para LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul) e LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto).

Fig. 4.22- Condutividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 7% de dopagem de Cr^{+3} . Estas medidas foram realizadas na orientação da $E \perp c^*$, utilizando um Peltier para controlar a temperatura no intervalo de $(13-100)^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4.23- Medidas do coeficiente de absorção α (cm^{-1}) para $\lambda_{\text{exc}} = 488$ nm, em função da temperatura para LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul) e LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto).

Fig. 4.24- Sinal de LT normalizada vs temperatura para LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto) e LiSGaF com 4.7% de dopagem (diamante fechado em azul), $E \perp c^*$, usando potência do feixe de laser de excitação constante em 488 nm.

Fig. 4.25- ds/dT em função da temperatura para LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto) e LiSGaF com 1% de dopagem (círculo aberto em azul). Orientação $E \perp c^*$.

Fig. 4.26- η em função da temperatura para LiSAF com 1 e 7 % de dopagem de Cr^{+3} .

Fig. 4.27- (a) Θ e (b) ds/dT em função da temperatura para LiSGaF com 4.7 % de dopagem de Cr^{+3} na orientação $E \perp c$.

Fig. 4.28- (a) Sinal de Lente Térmica para diferentes potências do feixe de excitação em 488 nm. Os círculos preenchidos são os resultados LiSAF 1 % Cr^{+3} e círculos abertos para LiSAF 7 % Cr^{+3} ($E \perp c^*$) (b) Θ em função do parâmetro de saturação S.

Fig. 4.29 - Θ em função do parâmetro de saturação S, com excitação em 488 nm em LiSGaF, 4.7 % de dopagem com Cr^{+3} , para $E \perp c$

Fig. 4.30- Resposta transiente do sinal de LT em cristais de LiSAF (1 e 7 % de Cr^{+3}), na orientação Elc, excitando em 600.8 nm, sob 65 mW de potência.

Fig. 4.31- Θ em função do parâmetro de saturação S, para excitação em 600.8 nm Os círculos preenchidos são os resultados LiSAF de 1 % de dopagem e círculos abertos em azul para LiSAF com 7 % de dopagem de Cr^{+3} (Elc).

Fig. 4.32- Θ em função do parâmetro de saturação S, com excitação em 488 e 600.8 nm Os círculos preenchidos representam LiSGaF Elc com 4.7% de dopagem com Cr^{+3} e diamantes fechados em azul para LiSAF Elc* (4.7% de dopagem de Cr^{+3})

Fig. 4.33- Medidas em cristal de LiSAF dopado com 7 % de Cr^{+3} (Elc*) da (a) amplitude da LT (proporcional a θ) em função da potência de excitação do laser em 488 nm, realizado a temperatura ambiente com a amostra posicionada em suporte de teflon. (b) Θ em função do parâmetro de saturação e (c) Eficiência quântica em função do parâmetro de saturação.

Fig. 4.34- Variação da temperatura do cristal de LiSAF (7 % de Cr^{+3}) em função do parâmetro de saturação.

Fig. 4.35- η em função de S para cristal de LiSAF (7 % de Cr^{+3}), realizado a temperatura ambiente com a amostra posicionada em suporte de teflon.

Fig. 4.36- Resultados do parâmetro de conversão ascendente obtidos por diferentes grupos de pesquisa para o cristal de LiSAF e LiSGaF

CAPÍTULO 5

Fig. 5.1- Estruturas químicas de alguns polímeros condutores (a) polipirrol(PPy), (b) politiofeno (PTh), (c) polianilina(PANI), (d) poli-p-fenileno e (e) poli(fenileno vinileno) (PPV).

Fig. 5.2- Estrutura geral da polianilina

Fig. 5.3- Processo de dopagem da polianilina (EB)

Fig. 5.4- Aparato experimental para preparação de filmes poliméricos pelo método de “casting”

Fig. 5.5- Espectro de absorbância de filme de PVA/PANI/GLUT na forma de base esmeraldina (linha sólida) e na forma sal de esmeraldina, dopada com H_2SO_4 (linha pontilhada).

Fig. 5.6- Varredura por microscopia eletrônica de um filme de PVA/PANI/GLUT em sua forma dopada por H_2SO_4 .

Fig. 5.7- Espectro de absorção em soluções para diferentes concentrações de PANI (dopada com ácido sulfúrico).

Fig. 5.8- Espectro de emissão das soluções de PVA/PANI dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO.

Fig. 5.9- Espectro de absorbância em soluções para diferentes concentrações de PANI (dopada e não-dopada com ácido sulfúrico)

Fig. 5.10- Espectro de emissão das soluções de PANI dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO.

CAPÍTULO 6

Fig. 6.1- Sinal Transiente de LT sob excitação de um feixe de $136 \mu W$ ($\lambda_e=457.9 \text{ nm}$) para diferentes concentrações (1) 0.00794%, (2) 0,01405%, (3) 0.0189%, (4) 0,0228% e (5) 0.0261 % de PANI (dopada com ácido sulfúrico) diluída em DMSO. A cubeta de quartzo tem 2 mm de espessura.

Fig. 6.2- Medida de LT no solvente DMSO sob 16 mW de potência, focado por uma lente de distância focal de 19 cm obtemos um $\theta = -(0.0722 \pm 0.0001)$ e $t_c = (2.85 \pm 0.02)$ ms (Configurações da técnica de LT, $m=28.34$ e $V=1.717$)

Fig. 6.3- Difusividade térmica em função da concentração de PANI (dopada com H_2SO_4) dissolvida em DMSO.

Fig. 6.4- Medida do índice de refração em função da temperatura para o solvente DMSO, em $\lambda=546.1$ nm. O valor obtido é $dn/dT = -(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-4} K^{-1}$

Fig. 6.5- (a)- $\phi dn/dt$ em função do porcentagem de PANI na solução de PANI/PVA dissolvidos em DMSO (b) Comportamento da eficiência quântica em função da concentração de polianilina excitados em 457.9 nm.

Fig. 6.6- Medida de Z-scan em blenda de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 , com excitação em 604 nm e frequência do chopper em 300 Hz.

Fig. 6.7- (a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper e ajuste teórico (linha sólida) com uma função exponencial para uma amostra de PVA/PANI dopada com ácido sulfúrico ($L=830 \mu m$) sob excitação de 560 μW em 604 nm, usando a técnica de Z-scan com análise de Fourier, e (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.16).

Fig. 6.8- (a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper usando a TZSRF para o filme de PVA/PANI ($L \sim 860 \mu m$) (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.16).

Fig. 6.9- Sinal transiente de LT para filme de PVA sob 2.4 mW do feixe de excitação e usando He-Ne (632.8 nm) como feixe de prova e argônio (514.5 nm) como laser de excitação.

Fig. 6.10- (a) Sinal transiente de LT para filme de PVA/PANI sob 151 μW do feixe de excitação de um laser Ti:Sa (820 nm) e usando He-Ne (632.8 nm) como feixe de prova (b) Amplitude da LT em função da potência do feixe de excitação.

Fig. 6.11- (a) Difusividade térmica em função do comprimento de onda (cm^{-1}), para poli(vinil-alcool) e polianilina dopada com ácido sulfúrico e (b) variação do caminho óptico com a variação da temperatura em função do feixe de excitação utilizando 632.8 nm como feixe de prova na aplicação da técnica de LT.

Fig. 6.12- Medida de LT em filme fino de PANI não dopado em substrato de vidro B270, sob excitação de 5.6 mW de potência em 514.5 nm.

Fig. 6.13- Medidas de difusividade térmica em função da temperatura para filme de PVA/PANI dopado com ácido sulfúrico.

Fig. 6.14- (a) Absorbância da blenda de PVA e PANI dopada com ácido sulfúrico, em função da temperatura (1) 22 °C, (2) 43 °C, (3) 57 °C, (4) 73 °C e (5) 92 °C. Há um aumento do coeficiente de absorção em 457.9 nm em função da temperatura como mostrado em (b). Em (c) é apresentado uma representação da formação de domínios de PANI imersos no “substrato” de PVA. O aumento da temperatura promove a aproximação desses domínios de PANI.

Fig. 6.15- (a) Padrão de anéis difrativos para blenda de poli(vinil álcool)-polianilina excitada em 632.8 nm. (b) Número de anéis em função de $\Delta\phi_{\text{TH}}$ excitadas em 457.9 nm. A cubeta da solução de PVA/PANI/H₂SO₄ (0.0261% PANI) é posicionado no foco do feixe de laser.

Fig. 6.16- (a) Efeito de dinâmica do feixe de laser em filme de blenda de PVA/PANI dopado com ácido sulfúrico excitado em 632.8 nm (b) Espalhamento de luz estático do feixe de excitação ao incidir uma amostra “envelhecida”.

Fig. 6.17- Resposta transiente da transmitância do feixe de excitação 632.8 nm, para um detetor foto multiplicadora posicionado numa posição deslocada com relação a posição de

incidência do feixe de laser sem a presença do efeito dinâmico do feixe de luz. ($P_e=1.6$ mW focado por uma lente de 12 cm).

Fig. 6.18- Dinâmica de ΔT_{pv} em função do número de pulsos do laser Nd:YAG (Q-switched e mode-locked) em 532 nm sob 420 mW de potência de incidência (100 Hz)(a) para solução de PANI não-dopada e (b) solução de PANI dopada com H_2SO_4 .

Fig. 6.19- Simulação das partes acústica (Eq. (6.9)), difusiva (Eq. (6.10)), e a soma das duas contribuições. Considerando $m=5.33$, $\tau_{ac}=16$ ns, $w_0=16$ μ m, $\tau=3$ ns, $r=0$ e $n^{acust}=n^{dif}=2$

Fig. 6.20- Simulação dos efeitos eletrônicos ΔT^{n2} , efeito de origem térmica ΔT^{th} e contribuição dos processos difusos e acústicos ΔT^{dif} e ΔT^{acust} . Parâmetros utilizados $T_1=10$ ps, $\tau_{ac}=20$ ns, $n^{th}=n^{dif}e+n^{acust}=1.4 \times 10^{-4}$ cm²/J, $n_{2f}=3 \times 10^{-15}$ cm²/We $\alpha=1$ cm⁻¹

Fig. 6.21- Curvas de Z-scan para cada pulso pertencente ao envelope do trem de pulsos truncado, para solução de PVA/PANI dopado H_2SO_4 dissolvida em DMSO ($\alpha=3.64$ cm⁻¹).

Fig. 6.22- (a) Medida de Z-scan para cada pulso do envelope truncado para a solução de PANI dopado com H_2SO_4 dissolvida em DMSO ($\alpha=4.82$ cm⁻¹) e (b) solução não dopada de polianilina ($\alpha=1.9$ cm⁻¹)

Fig. 6.23- ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO para concentração de (a) $2,289 \times 10^{-6}$ mon/ml e (b) 7.32×10^{-6} mon/ml. Os ajustes foram realizados considerando $T_1=10$ ps e $\tau_{ac}=20$ ns. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de espessura.

Fig. 6.24- Resultados obtidos para as soluções de PANI dopadas aplicando a TZSTP. Os ajustes foram realizados utilizando a Eq. (6.4), e considerando $T_1=10$ ps e $\tau_{ac}=20$ ns. Os valores médios obtidos são: $n_{2f}/\alpha=(4.22 \pm 0.06) 10^{-15}$ cm³/W, $n_{2c}^{th}/\alpha=-(1.4 \pm 0.4) 10^{-4}$ cm³/J, $n^{dif}/\alpha=-(0.8 \pm 0.2) 10^{-4}$ cm³/J e $n^{acus}/\alpha=-(0.8 \pm 0.2) 10^{-4}$ cm³/J.

Fig. 6.25- ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO para concentração de (a) 1.307×10^{-6} mon/ml e (b) 5.232×10^{-6} mon/ml. Os ajustes foram realizados considerando $T_1=10$ ps e $\tau_{ac}=20$ ns.

Fig. 6.26- ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PANI não dopadas dissolvidas em DMSO para concentração de (a) 0.0051 % PANI ($\alpha=1.3 \text{ cm}^{-1}$) e (b) 0.019 % PANI ($\alpha=6.17 \text{ cm}^{-1}$). Os ajustes foram realizados considerando $T_1=10$ ps e $\tau_{ac}=20$ ns.

Fig. 6.27 - Δn em função da concentração de PANI dopada normalizada pela concentração do solvente DMSO (N_{PANI}/N_{DMSO}). O ajuste foi realizado pela Eq. (6.12), considerando $T_1=10$ ps. Os valores obtidos para n^{2f}/α e n_{2c}^{th}/α foram $3.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$ e $-1.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$.

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1- Valores típicos de alguns parâmetros usados no experimento de LT. O laser de He-Ne foi mantido fixo como laser de prova.

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1- Propriedades dos colquiriites

Tabela 4.2- Resultados obtidos para os cristais LiSAF, utilizando o laser de excitação (488 e 600.8 nm) como feixe de excitação.

Tabela 4.3- Resultados obtidos para os cristais de LiSGaF, utilizando 488 e 600.8 nm como feixe de excitação, sob 15°C .

Tabela 4.4- Resultados médios finais obtidos para os cristais de LiSAF e LiSGaF, em 15°C , para $\lambda_p=632.8 \text{ nm}$.

Tabela 4.5- Comparação de propriedades para diferentes materiais ópticos, retirado da referência [4.21].

Tabela 4.6- Valores do coeficiente de absorção α (cm^{-1}) dos cristais colquiriites, medido em $\lambda=488$ e 600.8 nm à temperatura de 15°C .

Tabela 4.7- Comparação de propriedades para diferentes materiais ópticos, retirado da referência [4.21].

Tabela 4.8- Resultados obtidos para os cristais LiSAF e LiSGaF, utilizando $\lambda_{\text{exc}}=488$ e 600.8 nm.

Tabela 4.9- Comparação dos resultados de conversão ascendente para cristais colquiriites

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1- Composição das amostras de PANI e PVA, utilizadas nas soluções de blendas investigadas com a técnica de LT.

Tabela 5.2- Composição das amostras de soluções de PANI não-dopadas e dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO, investigadas com a TZSTP

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1- Propriedades térmicas de solventes, em que ρ é a densidade, c_p calor específico, K condutividade térmica e v_s a velocidade de propagação do som.

Tabela 6.2- Valores médios dos parâmetros térmicos obtidos para blenda de poli(vinil álcool) e polianilina na forma de base e sal de esmeraldina, de medidas realizadas por diferentes técnicas e diversos comprimentos de onda de excitação.

Tabela 6.3- Parâmetros térmicos de alguns polímeros encontrados na literatura

Tabela 6.4- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PANI (dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. (6.4). As amostras foram investigas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

Tabela 6.5- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PVA/PANI (dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. 6.4. As amostras foram investigas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

Tabela 6.6- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PANI (não dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. (6.4). As amostras foram investigas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

RESUMO

Nesta trabalho estudamos o efeito de refração não linear em cristais fluoretos dopados com Cr^{+3} e polímeros. Tais cristais fluoretos têm recebido bastante atenção dos pesquisadores por apresentarem um espectro de emissão de banda larga e ação laser sintonizável na região de aproximadamente 780-1010 nm. Aplicando a técnica de lente Térmica (LT), realizamos um estudo quantitativo do comportamento da eficiência quântica de emissão, na presença dos processos de supressão térmica da fluorescência e conversão ascendente. Apresentamos um novo método de aplicação da técnica de LT, que possibilita a determinação da eficiência quântica em função do parâmetro de saturação S ($S = I_M/I_s$, em que I_M é a intensidade média incidente no material e I_s a intensidade de saturação). A partir desses resultados é possível determinar o parâmetro de conversão ascendente Auger (γ), desde que se conheça a população total do Cr^{+3} (N_0) e o tempo de vida de emissão τ ($\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$) do material investigado. Este método é apresentado para LiSAF dopados com 1 % e 7 % de Cr^{+3} , e LiSGaF 4.7 % de dopagem de Cr^{+3} , excitados em regime cw sob 15 °C.

No caso dos polímeros, estudamos a caracterização das propriedades não lineares (eletrônica e térmica) das amostras de polianilina (PANI) dopadas e não-dopadas com H_2SO_4 na forma plastificada e dissolvida em dimetil sulfóxido (DMSO). Utilizamos para isso as técnicas de LT (cw) e Z-scan (cw e pulso de 70 ps). As medidas foram realizadas em função da concentração de PANI e temperatura. Utilizando um laser de Nd:YAG com um trem de pulsos, realizamos uma estudo dinâmico da não lineariedade em função da concentração da PANI. Dessa forma pudemos discriminar o efeito eletrônico do efeito térmico, determinando o índice de refração não linear (n_{2f}) e um índice térmico (n_{2c}^{th}) que está relacionado ao parâmetro térmico dn/dT (variação do coeficiente óptico com a temperatura).

ABSTRACT

In this work we studied the effect of nonlinear refraction in Cr^{+3} doped fluoride host crystals and polymers. The fluoride crystals have been attractive due a broad emission bandwidth and a tunable solid-state lasing in the range of approximately 780-1010 nm. Applying the Thermal Lens (TL) technique, we accomplished a quantitative study of the behavior of the quantum efficiency, in the presence of the processes of the fluorescence thermal quenching and upconversion processes. We introduced a new method of application of the TL technique, that makes possible the determination of the quantum efficiency as a function of the saturation parameter S ($S = I_M/I_s$, where I_M is the medium intensity in the material and I_s the saturation intensity). Based on those results it is possible to determine the Auger upconversion parameter (γ), it one knows the total population of Cr^{+3} (N_0) and the emission lifetime τ ($\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$) of the investigated material. This method is presented for 1 % and 7 % Cr^{+3} doped LiSAF, and 4.7 % of Cr^{+3} doped LiSGaF, upon excitation in the cw regime at 15 °C.

In the case of the polymers, we studied the nonlinear properties (electronics and thermal nonlinearities) of the polyaniline samples (PANI) doped and nondoped with H_2SO_4 in the film form and dissolved in dimethylsulfoxide. We used the LT (cw) and Z-scan (cw and pulse of 70 ps) techniques. The measurements were accomplished as a function of the concentration of PANI and temperature. Using a laser of Nd:YAG with pulse trains, we accomplished the dynamic behavior of the optical nonlinearity as a function of the PANI concentration. By this method we were able to discriminate between electronic and thermal lensing nonlinearities, and allows the determination of the nonlinear refractive index (n_{2f}) and thermal index (n_{2c}^{th}) that is related to the thermal parameter dn/dT (temperature coefficient of refractive index).

Capítulo 1

Introdução

1-Introdução

Desde a descoberta do laser em 1960 [1.1], as investigações de óptica não-linear, tem utilizado a interação do laser com a matéria para estudos como: geração de segundo harmônico, amplificação paramétrica, absorção de muitos fótons, auto-focalização e espalhamento estimulado. Estes estudos têm por objetivo observar a variação das propriedades ópticas da matéria em função da intensidade luminosa. Vários trabalhos, analisam também como os diversos campos de luz interagem entre si por intervenção do meio material e tentam elucidar os processos ópticos envolvidos nos mais diversos materiais. Uma quantidade ainda maior de investigações foram possíveis, assim que os lasers sintonizáveis e de pulsos ultracurtos surgiram.

A necessidade de se compreender os efeitos de origem térmica surge desde que se iniciou as investigações de laser sob a matéria e para a própria otimização da operação do dispositivo laser. O processo de excitação, através da incidência de uma fonte de luz intensa ou descarga elétrica, para promover a inversão de população do estado fundamental para um estado excitado, está associado à geração de calor. Isso ocorre por diversas formas, como por exemplo, pelo defeito quântico, em que a diferença de energia do fóton emitido e a banda de excitação é perdida através do aquecimento da rede. Desde que a eficiência quântica do material seja menor do que um, surge o aquecimento devido a efeitos de supressão da fluorescência, como é o caso dos cristais fluoretos. Com isso, uma remoção eficiente e a redução do efeito térmico que são causados pelo gradiente de temperaturas através da área ativa do meio laser, são importantes considerações a serem providenciadas no planejamento dos sistemas que envolvam altas potências.

Considerando a ação do efeito térmico, um tópico importante de estudo nesta tese é o estudo da diminuição da eficiência quântica, devido aos processos de conversão ascendente

[1.2] e supressão térmica da fluorescência [1.3]. Utilizamos para isso, a técnica de Lente Térmica (LT), cuja teoria foi apresentada por Shen *et al.* [1.4], resolvida no tempo, no modo descasado, utilizando dois feixes: um de prova e um de excitação, que será apresentada no capítulo 2.

Realizamos um estudo quantitativo da eficiência quântica, em função da temperatura e potência do feixe de excitação, nos colquiriites LiSAF e LiSGaF. Apresentamos uma extensão da técnica de LT, que permite determinar a eficiência quântica da fluorescência em função do parâmetro de saturação S ($S = I_M/I_s$, em que I_M é a intensidade média incidente no material e I_s o parâmetro de saturação). A partir desses resultados, é possível determinar o parâmetro de conversão ascendente Auger (γ), desde que se conheça a população total de íons (N_0) e o tempo de vida de emissão τ ($\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}$) do material investigado.

A incidência do laser no material se comporta como uma fonte de calor e induz uma distribuição de temperatura, a qual implica em várias consequências, dependendo do tempo de incidência no material investigado, como degradação do material (quando se trata, por exemplo de reações químicas, biológicas e polímeros); predominância de efeitos térmicos (que mascara outros efeitos, facilitando a interpretação errônea dos processos ópticos que surgem nos materiais) e o aparecimento de anéis de interferência no padrão da luz transmitida devido ao efeito de modulação transversal de fase (abordado em simulações no capítulo 2).

Justamente por ser baseado nos efeitos gerados pela ação do laser em polímeros, que destacamos um outro ponto interessante desta tese, as propriedades térmicas e ópticas dos polímeros. Realizamos inicialmente um estudo dos parâmetros térmicos em blendas de poli(vinil-álcool) e polianilina, utilizando laser de onda contínua (cw) e aplicando as técnicas de Z-scan [1.5] e LT. A técnica de Z-scan desenvolvida por Sheik-Bahae *et al.* vem sendo muito utilizada em diversos materiais desde 1990, tais como: semicondutores [1.6], vidros

[1.7] e materiais orgânicos [1.8]. A grande aplicabilidade dessa técnica se deve ao fato de ser muito simples e ao mesmo tempo extremamente sensível. No capítulo 2, são abordadas as ferramentas matemáticas dessa técnica, e nos capítulos 3 e 6 aplicamos nos estudos das propriedades térmicas e ópticas não lineares em polímeros, utilizando laser cw e um Nd:YAG com trem de pulsos de 70 ps cada.

O surgimento do índice de refração não linear, parâmetro determinado pela técnica de Z-scan, é devido a fenômenos físicos como [1.9-1.10]: modificações na polarizabilidade (redistribuição e reorientação molecular, redistribuição eletrônica) e modificações na densidade populacional (electrostricção, calor). Os mecanismos de reorientação e redistribuição molecular, e distorção eletrônica, predominante nos líquidos e gases, são muito mais rápidos que a electrostricção (efeito de minimizar a energia livre do sistema, através da redistribuição da densidade induzida, ou deslocamento das moléculas para as regiões de maior intensidade do campo elétrico, via aplicação de um campo óptico que aumenta a densidade do meio) e a transferência de calor. Esses processos serão discutidos no capítulo 6.

Recentemente, as técnicas de Z-Scan e mistura de quatro ondas foram empregadas para a caracterização das propriedades de óptica não linear de blendas de polianilina e PVA [1.11-1.12]. Utilizando um trem de pulsos completo da operação do laser, Q-switched e mode-locked em 532 nm e um detetor lento, encontraram um valor de índice de refração não linear sendo $n_{2f} = -6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. Nesse comprimento de onda, o coeficiente de absorção é suficientemente alto e a população do estado excitado produz uma variação de índice refrativo de origem cumulativo. Por outro lado, resultados de medidas de Z-scan em sal de polianilina resultou em um valor de $n_{2f} = 5.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ quando empregado um laser de pulso único com 35 ps de duração em 527 nm. No capítulo 6, explicamos essa discrepância aplicando a técnica de Z-scan com um trem de pulsos do laser Nd:YAG, que funciona em regime simultâneo de

mode-locked e de Q-Switched em 532 nm. Essas medidas foram realizadas em soluções de PANI em diferentes concentrações, assim foi possível discriminar o efeito de origem eletrônica do efeito de origem térmico relacionado a dn/dT (variação do coeficiente óptico com a temperatura).

Esta tese de doutorado está dividida em capítulos, resumidamente descritos nos seguintes itens:

Capítulo 1 - Introdução.

Capítulo 2 – Conceitos fundamentais de óptica: *Apresentamos uma importante ferramenta, a integral de difração de Kirchhoff que permite determinar o comportamento do perfil da intensidade no campo distante em diversos casos de interesse na área de óptica linear e não linear. Aplicamos a integral para analisarmos efeitos de automodulação de fase, efeitos de aberração em lentes e derivação das expressões básicas das técnicas de Lente Térmica e Z-scan (Abordadas nesta tese para estudos de novos materiais).*

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais: *Neste item, discutimos as técnicas de Lente Térmica e Z-scan. Detalhes experimentais e calibração do sistema. Argumentos teóricos das técnicas de Z-scan resolvida em frequência e utilizando um trem de pulsos do laser Nd:YAG são apresentados.*

Capítulo 4 - Estudo da eficiência quântica usando a técnica de Lente Térmica: *Utilizamos a técnica de Lente Térmica para investigar propriedades termo-ópticas em LiSAF (1 % e 7 % de dopagem de Cr^{+3}) e LiSGaF (4.7 % de dopagem de Cr^{+3}), realizamos o estudo da eficiência quântica em função da temperatura, possibilitando verificar o efeito do processo de supressão térmica. Apresentamos uma nova extensão da técnica de LT para determinação da eficiência quântica η em função do parâmetro de saturação, tornando possível obter o parâmetro conversão ascendente Auger (γ) em sólidos visados para aplicações como meio ativos para laser.*

Capítulo 5 – Aspectos gerais dos polímeros conjugados com ênfase em Polianilina: *Neste capítulo, são abordados os aspectos gerais da polianilina (PANI), como estados de oxidação e mecanismo de dopagem. É descrita a metodologia para preparação dos filmes pelo método “casting” e as concentrações das soluções de PANI, investigadas no capítulo 6.*

Capítulo 6 – Propriedades térmicas e ópticas dos polímeros: *Realizamos uma caracterização térmica das amostras de PANI dopadas e não-dopadas com H_2SO_4 na forma plastificada e dissolvida em DMSO, aplicando as técnicas de Z-scan e LT. As medidas de LT nas amostras líquidas foram realizadas em função da concentração de PANI, permitindo determinar o comportamento da eficiência quântica. Por outro lado, nas blendas de PVA/PANI um estudo em função do feixe de excitação e da temperatura foram realizados. Utilizando um laser de Nd:YAG com um trem de pulsos, realizamos um estudo da dinâmica da não linearidade em função da concentração da PANI. Dessa forma pudemos discriminar o efeito eletrônico do efeito térmico, determinando o índice de refração não-linear n_{2f} e o índice térmico n_{2c}^{th} que está relacionado ao parâmetro térmico dn/dT . Determinamos também os índices relativos a parte difusiva n^{dif} e efeito acústico n^{acust} . Pudemos com isso entender a discrepância dos resultados da literatura, que envolvem o estudo desse material.*

Capítulo 7 - Conclusões e perspectivas.

Capítulo 8- Referências

Capítulo 2

Conceitos fundamentais de Óptica

2-Conceitos fundamentais de óptica

2.1-Introdução

Neste capítulo serão abordados conceitos fundamentais de ótica linear e ótica não linear para que se discuta efeitos como, por exemplo o efeito de Modulação Transversal de Fase [2.1]. Uma vez que estamos interessados em apresentar de forma quantitativa alguns dos fenômenos causados pela propagação de um feixe luminoso ao atravessar um material, e sua correspondente modificação no perfil da intensidade no campo de observação, iremos inicialmente descrever a integral de difração Kirchhoff (IDK). Aplicaremos no decorrer desse capítulo a Integral de Fresnel-Kirchhoff (IDFK), que é uma ferramenta bastante aplicada em ótica na resolução de problema de difração e aplicações práticas, como projetos de sistemas ópticos. Utilizaremos também, este formalismo (IDFK) para o tratamento teórico das técnicas de Lente Térmica [2.2] e Z-scan [2.3], empregadas nesta tese, para investigações de espectroscopia não linear em novos materiais (polímeros e cristais fluoretos).

2.2- Integral de difração de Kirchhoff (IDK)

Inicialmente, consideremos um campo monocromático na aproximação escalar em que os campos estão uniformemente (linear ou circularmente) polarizados. Seja o campo elétrico dado por:

$$E(\vec{r}, t) = \epsilon(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (2.1)$$

sendo que em coordenadas cartesianas $\vec{r}=(x,y,z)$. A amplitude do campo ϵ que satisfaz a equação de onda, é expressa por:

$$(\nabla^2 + k^2)\epsilon(\vec{r}) = 0 \quad (2.2)$$

sendo $k=\omega/c=2\pi/\lambda$, pois o campo propaga no vácuo ou no ar ($n_0 \approx 1$).

Consideremos agora, que este campo esteja propagando-se na direção dada pelo versor $\hat{n}$ e seja difratado por um orifício finito num plano opaco infinito S (Fig. 2.1). Supomos que o orifício no plano S seja descrito pelas coordenadas (x_1, y_1, z) , e $(x_2, y_2, z+d)$, as coordenadas no plano de observação P , situado a uma distância d_{01} do orifício. A amplitude complexa do campo $\varepsilon(r_2)$ num ponto P_2 do plano de observação pode ser obtida pela somatória do campo ε_s devido a todos os pontos P_1 do plano do orifício. Esta é a idéia básica do princípio de Huygens-Fresnel [2.4], segundo o qual cada ponto da frente de onda é o centro de uma perturbação que origina uma onda esférica, e estas novas ondas esféricas interferem para definir a frente de onda num instante posterior. Matematicamente, esta idéia é expressa pela integral de Fresnel-Kirchhoff [2.5], na forma:

$$\varepsilon(x_2, y_2) = \frac{i}{\lambda} \iint_S \frac{e^{-ikd_{01}}}{d_{01}} \cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{01}) \varepsilon_s(x_1, y_1) dx_1 dy_1 \quad (2.3)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz. Para a integral acima ser uma ferramenta efetiva, faz-se algumas aproximações válidas para pequenos ângulos, como considerar a distância d muito maior que o máximo da dimensão linear da abertura no plano S , $r_1 \ll d$ ($r_1^2 = x_1^2 + y_1^2$), e posicionar a fonte de luz centralmente localizada com relação a abertura da fenda ($\cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{01}) = 1$).

Nosso interesse é estudar problemas com simetria cilíndrica onde a amplitude do campo incidente é expressa por $\varepsilon_s(x_1, y_1) = \varepsilon_s(r_1)$ no plano S , e o campo no plano P de observação $\varepsilon(x_2, y_2) = \varepsilon(r_2)$, com $r_2^2 = x_2^2 + y_2^2$. A Eq. (2.3) pode ser resolvida utilizando coordenadas cilíndricas devido a simetria radial ou cilíndrica do feixe de luz analisado. Desta forma, na aproximação de Fresnel [2.6], obtemos (Apêndice A):

$$\varepsilon(r_2) = \frac{ik}{d} e^{-ik\left(d + \frac{r_2^2}{2d}\right)} \int_0^\infty e^{-\frac{ikr_1^2}{2d}} \varepsilon_s(r_1) J_0\left(\frac{kr_1 r_2}{d}\right) r_1 dr_1 \quad (2.4)$$

Fig. 2.1- Geometria da Difração de Fresnel-Kirchhoff.

2.3- Aplicações da Integral de difração de Fresnel-Kirchhoff (IDFK)

2.3.1- Difração através de uma lente plano-convexa fina

Como primeira aplicação da IDFK, mencionaremos brevemente a difração de uma onda plana em uma abertura circular de diâmetro a na aproximação do campo distante. Suporemos que d é suficientemente grande de forma que $ka^2/2d \ll 1$ (que é equivalente a condição de Fraunhofer), assim o termo da exponencial dentro da integral da Eq. (2.4) pode ser desprezado. Consideremos que a amplitude do campo elétrico seja uma constante $\varepsilon_s=1$

para $r \leq a/2$ e se anule fora da abertura ($\epsilon_s=0$, para $r > a/2$), de forma que a Eq. (2.4) possa ser escrita na forma:

$$\epsilon(r_2) = \frac{ik}{d} e^{-ik \left(d + \frac{r_2^2}{2d} \right)} \int_0^{a/2} J_0 \left(\frac{kr_1 r_2}{d} \right) r_1 dr_1 \propto J_1(u)/u \quad (2.5)$$

em que

$$u = kar_2/2d \quad (2.6)$$

O padrão de intensidade é nomeado padrão de Airy [2.5] e seu tamanho é caracterizado pelo primeiro zero da função $J_1(u)$, em que: $u = 1.22\pi$.

Aplicaremos agora a IDFK no cálculo do efeito de difração através de uma lente fina plano-convexa com raio de curvatura da superfície convexa R [2.7] e diâmetro a . Para isso, consideremos inicialmente uma onda plana incidindo em uma lente plano-convexa (Fig. 2.2).

O caminho óptico de uma lente plano-convexa, pode ser expresso como $S = L + L_1(n_0 - 1)$, cuja espessura da lente é $L_1(r) = L - R(1 - \cos\theta^*)$ sendo $\cos\theta^* = (1 - r^2/R^2)^{1/2}$. Na aproximação do campo distante $R \gg r$, podemos utilizar a expansão:

$$\sqrt{1 - (r/R)^2} \approx 1 - \frac{(r/R)^2}{2} - \frac{1}{8}(r/R)^4 - \frac{1}{16}(r/R)^6 \dots$$

De forma que a espessura da lente, L_1 , pode ser escrita na forma:

$$L_1(r) = L - R \left[\frac{1}{2} \left(\frac{r^2}{R^2} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{r^4}{R^4} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{r^6}{R^6} \right) \right] \quad (2.7)$$

Após a lente, o campo elétrico pode ser escrito na forma $\epsilon_s(z) = \epsilon e^{-i(kz)} e^{-i\Delta\phi}$, no caso em que o feixe se propaga para direita na direção z , sendo que ϵ representa a amplitude da onda.

Fig. 2.2- Esquema mostrando a espessura $L_1(r)$ de uma lente plano-convexa, com raio de curvatura R , sendo L a espessura da lente sob o eixo óptico.

A frente de onda sofrerá uma variação de fase $\Delta\phi(r)$, causada pela presença da lente, expressa por:

$$\Delta\phi(r) = kn_0L - k(n_0 - 1)\left(\frac{1}{2}\frac{r^2}{R} + \frac{1}{8}\frac{r^4}{R^3} + \frac{1}{16}\frac{r^6}{R^5}\right) \quad (2.8)$$

Sendo n_0 o índice de refração do vidro da lente. Podemos então escrever:

$$\exp\{-i\phi_1\} = C_0 \exp\left\{ik(n_0 - 1)\left(\frac{r^2}{2R} + \frac{r^4}{8R^3} + \frac{1}{16}\frac{r^6}{R^5}\right)\right\} \quad (2.9)$$

Em que C_0 é um fator constante, podendo ser desprezado em nossos cálculos. A equação do fabricante de lentes [2.8], válida na aproximação paraxial para qualquer tipo de lente fina (uma lente é dita fina, quando sua espessura for muito menor que a distância focal), é dada por:

$$\frac{1}{f} = (n_0 - 1)\left[\frac{1}{R_a} - \frac{1}{R_b}\right] \quad (2.10)$$

No caso de uma lente plano-convexa $R_a = \infty$ e $R_b = -R$, temos que $f = R/(n_0 - 1)$, sendo que f é a distância focal da lente, é possível desse modo escrever o campo elétrico na saída da lente, utilizando a Eq. (2.9), por:

$$\varepsilon_s(r_1) = D_0 \exp \left\{ ik \left(\frac{r_1^2}{2f} + \frac{r_1^4}{8R^2 f} + \frac{1}{16} \frac{r_1^6}{R^4 f} \right) \right\} \quad (2.11)$$

Em que $D_0 = C_0 \varepsilon \exp\{-ikz\}$

Será utilizada a notação r_1 para indicar que o parâmetro se refere ao plano S da Fig.

2.1. Consideraremos também que a amplitude do campo é nula fora do raio de abertura $a/2$ ($\varepsilon_s = 0$, para $r > a/2$).

Se desprezarmos o efeito de aberração esférica, manteremos apenas o primeiro termo da Eq. (2.11), que corresponde a onda esférica com raio de curvatura igual a distância focal da lente fina. Tal aproximação é válida para lentes de pequenos diâmetros ($a \ll 2R$) e o efeito de aberração esférica será discutida posteriormente neste capítulo.

2.3.2- Propagações de feixes Gaussianos

Consideremos agora o caso em que o campo incidente é um feixe Gaussiano de ordem zero (TEM_{00}), uma vez que lasers comerciais, como helio-neônio (He-Ne), argônio, titânio de safira e Nd:YAG, emitem feixes aproximadamente Gaussianos (TEM_{00}). Nosso interesse é analisar a propagação de um feixe de laser num meio não linear, no caso em que o índice de refração varia com a intensidade. Entretanto, inicialmente vamos considerar a propagação de um feixe Gaussiano na ausência de efeitos não lineares.

A propagação de um feixe Gaussiano pode ser abordada pela IDFK (Eq. 2.4), substituindo a amplitude $\varepsilon_s(r_1, z)$ para um feixe Gaussiano no modo TEM_{00} , expresso por [2.7]:

$$\varepsilon_s(r_1, z) = A_0 \frac{w_0}{w_1(z)} \exp\left[-\frac{r_1^2}{w_1^2(z)} + i \frac{kr_1^2}{2R_1(z)} + i \tan^{-1}(z/z_0)\right] \quad (2.12)$$

em que w_0 é o raio na cintura do feixe ($Z=0$), R_1 é o raio de curvatura do feixe no plano S, o chamado comprimento de Rayleigh é definida por $z_0 = n_0 \pi w_0^2 / \lambda$, em que n_0 é o índice de refração do meio ($n_0 \approx 1$, para o ar). Por uso da Eq. (2.2), pode-se mostrar que a expressão acima é válida em todo espaço, se as relações (2.13) e (2.14) foram satisfeitas. É conveniente escrevermos a distância z (fora da posição $Z=0$ ao plano S) em termos de uma nova variável adimensional $x \equiv z/z_0$, logo $w_1(x)$ e $R_1(x)$ no plano S são dadas por:

$$w_1^2(x) = w_0^2 (1 + x^2), \quad (2.13)$$

e

$$R_1(x) = (z_0/x)(x^2 + 1), \quad (2.14)$$

É importante notar que em $r_1 = w_1$ a amplitude do campo cai por um fator de $1/e$, ou seja, a intensidade cai por $1/e^2$. Denomina-se w_1 o valor do raio do feixe, ou $2 w_1$ o valor de sua cintura ("beam waist") no plano S, sendo mínimo na posição $Z=0$.

Na Fig. 2.3 é representada a propagação de um feixe Gaussiano. A propagação desse tipo de feixe não segue as leis de óptica geométrica devido à difração da luz no ponto focal, sendo dessa forma muito utilizado em investigações de óptica não linear. A difração causa um alargamento transversal do feixe propagado e o ângulo θ^* de difração é dado por $\theta^* = w_1(z)/z = \lambda/\pi w_0$. No caso z muito grande $w_1(z) \approx \lambda z/\pi w_0$ é aproximadamente constante. O parâmetro R

(Eq. (2.14)) é o raio de curvatura da frente de onda esférica em z (note que $R < 0$ em $z < 0$ e $R > 0$ para $z > 0$).

Fig. 2.3- Propagação de um feixe Gaussiano, em que S representa o plano em que situa a amostra, a uma distância d de P (plano de observação). A figura mostra à direita o perfil de intensidade $\varepsilon(r_2)$ do feixe de laser no modo TEM_{00} , com ângulo de difração θ .

Mostraremos agora que podemos calcular a amplitude de um feixe Gaussiano no campo distante. A IDFK (Eq. (2.4)) por substituição de $\rho_1 \equiv r_1/w_1$ e $\psi \equiv kw_1r_2/d$, pode ser escrita na forma:

$$\varepsilon(r_2) = A'e^{-\frac{ikr_2^2}{2d}} \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+iC)} J_0(\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.15)$$

em que

$$A' = \frac{ik}{d} A_0 w_0 w_1(x) e^{-i \tan^{-1}(x)} e^{-ikd}$$

$$C = \frac{kw_1^2}{2} \left(\frac{1}{d} + \frac{1}{R_1} \right)$$

Utilizando a integral resolvida abaixo, na forma:

$$\int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+iC)} J_0(\psi \rho_1) \rho_1 d\rho_1 = \frac{e^{\left(\frac{\psi^2}{4(1+iC)}\right)}}{2(1+iC)} \quad (2.16)$$

e substituindo $k = 2z_0/w_0^2$ (sendo $z_0 = \pi w_0^2 n_0/\lambda$ e $\lambda = 2\pi_0/k$) e $x_2 \equiv (z+d)/z_0 \approx d/z_0$, pois no campo distante $d \gg z$, obtemos:

$$\varepsilon(r_2) = \frac{A'}{2(1+iC)} \exp\left(-\frac{\psi^2}{4(1+iC)} - \frac{ikr_2^2}{2d}\right) \quad (2.17)$$

que pode ser escrita como:

$$\varepsilon(r_2) = A_2 e^{-r_2^2/w_2^2} e^{-ikr_2^2/2R_2}$$

com

$$A_2 = \frac{A'}{2(1+iC)}$$

$$w_2 = \frac{2d(1+C^2)^{1/2}}{kw_1} \quad w_2 \approx w_0 x \quad (x \gg 1)$$

$$R_2 = \frac{2d^2(1+C^2)}{2d(1+C^2) - kw_1^2 C} \quad R_2 = (z_0/x_2) x_2^2 = z_0 x_2 \quad (x \gg 1)$$

Neste caso A_2 , w_2 e R_2 representam a amplitude do campo, o raio e o raio de curvatura, respectivamente, no plano **P** de observação. Como um exemplo, vamos considerar o caso particular em que a cintura mínima do feixe é localizada no plano **S**, assim pelas Eqs. (2.13) e (2.14), $w_1 = w_0$ e $R_1 = \infty$. Substituindo estes valores na Eq. (2.17) encontraremos $w_2 = w_0[1+(d/z_0)^2]^{1/2}$ e $R_2 = d[1+(z_0/d)^2]$, com $z_0 = kw_0^2/2$. Estes valores estão em acordo com as Eqs. (2.13) e (2.14) considerando-se que $x = d/z_0$.

É interessante observar que no caso simples da propagação de um feixe Gaussiano a Eq. (2.12) descreve muito bem e de uma forma simples o comportamento do feixe numa posição z arbitrária, sendo mais conveniente utilizá-la neste caso. Porém, nas abordagens em que descreveremos nos próximos itens deste capítulo, a integral de difração de Kirchhoff é a única forma de descrição do campo elétrico na região do plano de observação (no campo próximo ou distante).

2.3.3-Auto modulação Transversal de Fase

Ao se propagar através de um meio não linear de espessura L , um feixe Gaussiano induz uma variação de fase $\Delta\phi(r)$, devido à variação transversal no índice de refração $\Delta n(r)$. A variação de fase citada pode ser determinada por [2.9]:

$$\Delta\phi(r) = k \int_0^L \Delta n(r, z) dz \quad (2.18)$$

Consideremos, por exemplo, um meio tipo Kerr, $\Delta n(r) = n_0 + n_{2f} I(r)$, sendo n_0 índice de refração linear e n_{2f} índice de refração não linear, que origina o efeito de auto-modulação de fase. No caso do perfil de intensidade radial do feixe ser Gaussiano, temos: $I(r) = I_0 \exp\{-2r^2/w^2\}$. Deve-se notar que, para $r \ll w$, $I(r) \approx I_0 (1 - 2r^2/w^2)$, logo $\Delta n(r)$ tem uma forma parabólica $\Delta n(r) \approx n_0 + n_{2f} I_0 - 2 n_{2f} I_0 r^2/w^2$. Este índice de refração gera um perfil de fase parabólico análogo ao de uma lente (Eq. (2.8)). Essa lente é convergente ($f > 0$) quando $n_{2f} > 0$ e divergente ($f < 0$) no caso $n_{2f} < 0$.

Quando analisado no domínio espacial o efeito Kerr causa efeitos de auto-focalização ($n_{2f} > 0$) ou auto-defocalização ($n_{2f} < 0$). A diferença entre elas é que a distância focal da lente (f) depende da intensidade da luz, $f = L/2m$ (em que L é o comprimento do meio e m é um fator proporcional a $n_{2f} I_0$ do meio não linear). O efeito de focalização se superpõem ao efeito de difração que contribui para o aumento das dimensões transversais do feixe óptico. No caso do

efeito de auto-focalização, o feixe de luz, por possuir a parte central mais intensa, provoca um índice de refração maior em seu centro, relativo às suas extremidades. Este fato implica numa diferença de caminho óptico que aumenta na região central do feixe, relativo às bordas fazendo com que o meio se comporte como uma lente convergente, focalizando o feixe (Fig. 2.4(a)). Porém, para o caso do efeito de auto-defocalização, devido a combinação de um valor negativo do índice de refração não linear e um feixe que possui intensidade maior no seu centro, o meio se comporta como uma lente divergente, pois o índice de refração é menor relativo as extremidades (Fig. 2.4 (b)).

Fig. 2.4- (a) Ilustração do efeito de auto-focalização, em que o meio não linear ($n_2 > 0$) de espessura L , se comporta como uma lente convergente (b) Efeito de auto-defocalização em que o meio ($n_2 < 0$) se assemelha a uma lente divergente.

Pode-se compreender qualitativamente melhor o efeito de auto-focalização considerando-se a difração do feixe de luz, juntamente com o efeito “lente” gerado pelo meio não linear. O efeito de auto-focalização tende a compensar o efeito de difração do feixe de luz, podendo suprimi-lo em campos suficientemente intensos. Este fenômeno é denominado auto-aprisionamento (“self-trapping”) [2.10].

Na Fig. 2.5, é mostrado um raio incidindo no meio não linear, representado em forma de um guia de ondas cilíndrico, com seção reta de diâmetro D , sendo n_0 o índice de refração do meio, e na presença do feixe intenso temos $n = n_0 + n_2 I$. Esta diferença de índice de refração

$n_2 I$ pode ser equivalente a um guia de onda. No caso de ocorrer uma reflexão total, o feixe fica preso no guia. O ângulo crítico para que isso ocorra é θ_0 , expresso por:

$$\cos \theta_0 = \frac{n_0}{(n_0 + n_2 I)} \approx 1 - \frac{n_2 I}{n_0} \quad (2.19)$$

Se $n_2 I / n_0 \ll 1$ e $\theta_0 \ll 1$, a equação anterior se torna:

$$\theta_0 = \left(2 \frac{n_2 I}{n_0} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Os raios com $\theta^* > \theta_0$ emergem no exterior do guia, e os raios com $\theta^* < \theta_0$ retornam ao eixo. Sendo o ângulo de difração $\theta_d = 1.22 \lambda / D$, a condição necessária para que o efeito de auto-focalização ocorra é $\theta_0 = \theta_d$. De forma que obtemos a relação:

$$D = 1.22 \lambda \left(\frac{n_0}{2 n_2 I} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Uma vez que a intensidade $I = 4P / \pi D^2$, em que P é a potência do feixe, podemos escrever a potência crítica de auto-focalização, na forma:

$$P_{\text{crit}} = \frac{\pi 1.22^2 \lambda^2 n_0}{8 n_2} \quad (2.22)$$

Assim, quando $P > P_{\text{crit}}$, ocorre somente o efeito de auto-focalização no meio não linear, e no caso $P = P_{\text{crit}}$, o feixe se propaga no meio sem alterar seu diâmetro (processo “self-trapping”). Para $P < P_{\text{crit}}$ o feixe diverge com um ângulo $\theta^* < \theta_d$ (em que $\theta^* = \theta_d$ para $P=0$). Observe que a condição de auto-focalização, depende da potência P do feixe de luz e não de sua intensidade I .

Fig. 2.5- Ilustração simplificada da expressão para potência crítica do “self-trapping”. D é o diâmetro do feixe do laser. Ângulos maiores do que o ângulo crítico ($\theta^* > \theta_0$), os raios emergem no exterior do guia. Porém, para $\theta^* < \theta_0$ retornam ao eixo.

Por outro lado, num meio tipo Kerr de espessura L posicionado a uma distância z da cintura do feixe Gaussiano (Fig. 2.3), a intensidade gera um perfil de fase dependente da coordenada radial (Fig. 2.6(a)), sendo $\rho_1 = r_1/w_1$, na forma [2.11]:

$$\Delta\phi(\rho_1) = \Delta\phi_0 \exp\{-2\rho_1^2\} + C(x)\rho_1^2 \quad (2.23)$$

Em que

$$C(x) = kw_1^2 \left(\frac{1}{2d} + \frac{1}{2R_1(x)} \right)$$

A variação de fase $\Delta\phi_0(x) = kn_2L2P/\pi w_0^2$ pode ser expressa como função do seu valor no foco $\Delta\phi_0(z=0) = \Delta\Phi_0$, segundo a expressão:

$$\Delta\phi_0(x) = \frac{\Delta\Phi_0}{(1+x^2)} \quad (2.24)$$

Na Fig. 2.6(a), podemos observar a inversão do formato da variação de fase para os casos $z > 0$ ($R_1(x) > 0$) e $z < 0$ ($R_1(x) < 0$). Isto pode ser entendido analisando a Eq. (2.23), pois para cada caso há uma soma ou subtração dos termos. A Eq. (2.23) na aproximação do campo distante ($d \gg r_1$) implica em fazer $C(x) \approx kw_1^2/2R_1$. Além disso, como no campo distante $x \gg 1$, logo pela Eq. (2.13) e Eq. (2.14), $w_1 \approx w_0 x$ e $R_1 \approx z_0 x$, assim $C(x) \approx x$, de forma que inverter o sinal de $C(x)$ equivale a trocar o sinal do raio de curvatura R_1 . Na Fig. 2.6(b), é representado o caso do efeito de auto-focalização ($n_2 > 0$) para um feixe de laser Gaussiano, no limite da difração de Fraunhofer: (b-1) $\Delta\phi_0 > 0$ implica numa Gaussiana com concavidade positiva e $C(x) < 0$ numa parábola com concavidade positiva. A contribuição das duas concavidades se somam, consequentemente a variação de $\Delta\phi$ é maior e a intensidade axial menor; (b-2) $\Delta\phi_0 > 0$ e $C(x) > 0$, temos contribuições de concavidades de sinais opostos para $\Delta\phi$, implicando numa intensidade axial maior (no caso $C(x) = 0$, equivale a fazer $d = f$).

Fig. 2.6- (a) Perfil da variação de fase $\Delta\phi(\rho_1)/2\pi$ (Eq. (2.23)) em função da coordenada radial ρ_1 para $\Delta\Phi_0=4$ (a-1) $x=2.3$, (a-2) $x=-2.3$, (a-3) $x=0.83$ e (a-4) $x=-0.83$ (b) Efeito de auto focalização ($n_{2f} > 0$), para os casos: (b-1) $C(x) < 0$ e (b-2) $C(x) > 0$.

A modulação transversal de fase também é responsável pelo aparecimento de anéis de interferência no padrão da luz transmitida ($\Delta\phi_0 \gg 2\pi$), sendo o número destes aproximadamente igual a $N \approx \Delta\phi_0/2\pi$. A Fig. 2.7(a) mostra uma ilustração de formação de anéis no perfil de intensidade, cujo meio não linear está situado em $z > 0$. A Fig. 2.7(b), mostra um exemplo experimental típico [2.9] de anéis de difração num filme fino de cristal líquido de 340 μm de espessura, com uma variação do índice de refração $\Delta n \approx 0.1$. Nesse caso, utilizou-se o laser argônio cw em 514.5 nm, focalizado ($Z = 0$) na amostra com uma intensidade de aproximadamente 145 W/cm^2 , provocando o surgimento de cerca de 20 anéis de interferência.

Matematicamente, a equação que descreve a trajetória de deflexão de um raio que se propaga num meio com índice de refração $\Delta n(r)$, numa distância r do eixo de propagação do feixe antes de incidir na amostra é expressa por [2.12]:

$$\theta^*(r) = \left| \frac{\partial}{\partial r} \int_0^L \frac{\Delta n(r, z) dz}{n_o} \right| \quad (2.25)$$

sendo que L é o comprimento da amostra e n_o é o índice de refração da parte independente da intensidade.

Fig. 2.7- Propagação de um feixe Gaussiano através de um meio não linear de espessura L a uma distância z da origem, observado num anteparo a uma distância $d \gg z$. Em linha contínua é apresentado um perfil de intensidade $I(\rho_2)$, calculado para o caso da amostra situada em $Z=0$ e $\Delta\Phi_0=50$. A figura à direita retirada da referência [2.9], é um padrão típico de anéis de difração num filme fino de cristal líquido ($N \approx 20$ anéis).

A Fig. 2.8 ilustra o caso da interferência de raios que constituem um feixe, que após atravessar o meio não linear saem paralelamente com diferentes fases $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_b$. Isto significa que dois raios incidindo em ρ_a e ρ_b saem paralelos ($\theta^*(\rho_a) = \theta^*(\rho_b)$) com mesmo vetor de onda, e portanto irão se interferir. Esta interferência será construtiva ou destrutiva no plano P de observação, dependendo da diferença de fase $\Delta\phi(\rho_a) - \Delta\phi(\rho_b)$ serem múltiplos pares ou ímpares de π , originando o surgimento de anéis. Por esse motivo, o número de anéis é aproximadamente expresso por $N \approx \Delta\Phi_0/2\pi$. A Fig. 2.8(a) ilustra esse conceito, utilizando as Eqs. (2.23) e (2.24), com $\Delta\Phi_0 = 4$ e $x = 0$, na aproximação do campo distante ($r_1 \ll d$). É apresentado o perfil da variação de fase ($\Delta\phi$) em função de ρ_1 . Na Fig. 2.8(b) é mostrada a derivada de $\Delta\phi$, que por utilização das Eqs. (2.18) e (2.25), é possível ser escrita em termos de $kn_0\theta^*(\rho_1)$.

No caso de um feixe Gaussiano a Eq. (2.25) deve ser generalizada incluindo o efeito do seu raio de curvatura R_1 . Substituindo as equações (2.18) e (2.23) na relação (2.25), obtemos $\theta^*(\rho_1, x)$ para $d \gg r_1$, na forma:

$$\theta^*(\rho_1, x) = \frac{w_1}{kn_0} \left| \frac{k\rho_1}{R_1(z)} - \frac{4\rho_1}{w_1^2} \Delta\phi_0 \exp\{-2\rho_1^2\} \right| \quad (2.26)$$

Para o caso particular $Z=0$ ($R_1=\infty$), obtemos:

$$\theta^*(\rho_1) = \frac{4\rho_1}{kn_0 w_0} \Delta\phi_0 \exp\{-2\rho_1^2\} \quad (2.27)$$

Fig. 2.8- Efeito de modulação de Fase Espacial (a) Perfil de fase $\Delta\phi_0$ em função de ρ_1 , para o caso $\Delta\Phi_0=4$ e $x=0$, em que duas posições diferentes a e b , apresentam as fases $\Delta\phi_a$ e $\Delta\phi_b$, respectivamente (b) $kn_0\theta^*(\rho_1)$ em função de ρ_1 , em que dois feixes em posições diferentes a e b , propagam-se paralelamente com mesmo ângulo θ^* , porém com diferentes fases e que irão se interferir no campo distante originando a formação de anéis.

Derivando a Eq. (2.27) em função de ρ_1 , encontramos o valor máximo de $\theta^*(\rho)$ em $\rho_1=0.5$. Desta forma, obtemos um valor de desvio máximo igual :

$$\theta_{\max} = \left| \theta^*(\rho_1 = 0.5) \right| = \frac{\Delta\phi_0}{\pi n_0} \frac{\lambda}{w_0} e^{-1/2} \quad (2.28)$$

A Eq. (2.28) pode ser escrita em termos de números de anéis ($N \approx \Delta\phi_0/2\pi$), na forma:

$$\theta_{\max} \approx \frac{2N\lambda}{n_0 w_0} e^{-1/2} \quad (2.29)$$

Para o caso do exemplo da Fig. 2.7, sendo $2w_0=960 \mu\text{m}$, $\lambda=514.5 \text{ nm}$ e $N=20$, obtemos $\theta_{\max}=0.026/n_0$. Ou seja, aproximadamente 150 vezes maior do que o ângulo de difração ($\theta = \lambda/\pi w_0$).

Aplicaremos agora a integral de difração para abordar o efeito de auto-modulação de fase, com o aparecimento de anéis de interferência no perfil do intensidade na direção radial no campo distante. Para tanto, suporemos que um feixe Gaussiano incide numa amostra opticamente fina ($L \ll z_0$) a uma distância z da origem, em que a intensidade axial do feixe é máxima. O campo incidente na saída da amostra é expresso por $\varepsilon_s(r_1) = \varepsilon(r_1)e^{-i\Delta\phi(r_1)}$, sendo r_1 o raio no plano S da Fig. 2.1. Substituindo esta expressão na Eq. (2.4) e utilizando a variável adimensional $\rho_1 \equiv r_1/w_1$, como realizado no item de propagação de feixes Gaussianos, podemos obter informações a respeito do campo no plano de observação do efeito de auto-modulação de fase, dado por:

$$\varepsilon(r_2) = A'e^{-ik\frac{r_2^2}{2d}} \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+iC)} e^{-i\phi_{NL}} J_0(\gamma\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.30)$$

sendo $\phi_{NL}=\Delta\phi$

A integral de difração (2.30) na aproximação de Fraunhofer ($d \gg r_1$) (por exemplo, para $k = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ e $w_1=50 \mu\text{m}$, a aproximação de Fraunhofer seria possível para $d \gg 1.25\text{cm}$), pode ser escrita como:

$$\varepsilon(r_2) = A'e^{-ik\frac{r_2^2}{2d}} \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} e^{-i\phi_{NL}} J_0(\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.31)$$

O perfil de intensidade I no plano de observação P é $I = |\varepsilon(r_2)|^2$. Na Fig. 2.9 são apresentados perfis de intensidade no centro do feixe de laser ($\rho_2=0$) em função da variação de fase $\Delta\Phi_0$. O surgimento de anéis no padrão de intensidade $I(\rho_2)$ faz com que sua resposta não seja linear com o aumento de $\Delta\Phi_0$. Observando a Fig. 2.10 é possível elucidar o fato com as simulações numéricas do aparecimento de anéis no perfil de intensidade, devido aos efeitos da auto-modulação transversal de fase [2.13].

O aparecimento desses anéis foi estudado em vários materiais como: cristais líquidos [2.14], cristais dopados com Cr^{+3} [2.1, 2.15] e diversos meios não lineares [2.16].

Fig. 2.9- Simulações de $I(\rho_2=0)$ em função da variação de fase $\Delta\Phi_0$, para diferentes posições de x .

Convém lembrar que o entendimento dos efeitos de auto-modulação de fase, permite manipular a duração de pulsos no domínio do tempo e/ou o perfil espacial do feixe óptico para corrigir distorções. Atualmente tais efeitos têm sido estudados visando aplicações espectroscópicas e em dispositivos fotônicos [2.17].

Fig. 2.10- Simulações de perfis de intensidade para valores fixos (a) $x = -2.3$, (b) $x = 2.3$, (c) $x = 0$, (d) $x = -0.83$ e (e) $x = 0.83$, com $\Delta\Phi_0$ variando de 0 a 50, em que $\rho_2 \equiv r_2/\omega_2$. Todas as curvas estão normalizadas ao valor do ponto de máximo para $\Delta\Phi_0 = 0$. Em (c) os gráficos com $\Delta\Phi_0 = 0, 4$ e 8 , tiveram suas intensidades reduzidas por fatores de 17, 3.6 e 2.2 respectivamente. Em (d), $\Delta\Phi_0 = 0$ e 4 foram reduzidas 10 e 3 vezes, respectivamente. Enquanto que na Fig. 2.10 (e), as simulações reduzidas por fatores de 5, 6.62, 3.3 e 1.6, correspondes as variações de fase 0, 4, 8 e 16 respectivamente

2.3.4-Efeito de aberração em lente plano-convexa

Outro efeito importante de ser tratado pela IDFK é o efeito de difração em uma lente plano-convexa, que permite o estudo do efeito de aberração. Como citado anteriormente o segundo termo da expressão (2.11) é responsável pelo efeito de aberração [2.18], que é o causador de imagens distorcidas, quando se trata de feixe de luz monocromático e a aproximação do raio paraxial não ser válida. Efeitos dessa origem são denominados coma, astigmatismo, aberração esférica, distorção e curvatura do campo. Em casos da fonte de luz ser composta de mais de um comprimento de onda é denominado efeito de aberração cromática. Nestas situações a distância focal de uma lente depende de seu índice de refração que varia com o comprimento de onda, formando imagens situadas em posições diferentes para cada frequência do espectro de luz.

Considerando apenas os dois primeiros termos da Eq. (2.11) e introduzindo na IDFK (Eq. (2.4)) obtemos:

$$\varepsilon(r_2) = \frac{ikD_0}{d} e^{-ik\left(d + \frac{r_2^2}{2d}\right)} \int_0^{a/2} e^{-\frac{ik}{2}\left[\left(\frac{1}{d} - \frac{1}{f}\right)r_1^2 + \frac{1}{4(n_0-1)^2 f^3} r_1^4\right]} J_0\left(\frac{kr_1 r_2}{d}\right) r_1 dr_1 \quad (2.32)$$

em que a é o diâmetro da lente plano-convexa. Na aproximação de raios paraxiais (pequenos ângulos com relação ao eixo óptico) o terceiro termo da exponencial dentro da integral na Eq. (2.32), pode ser desprezado, minimizando assim o efeito de aberrações monocromáticas. No caso particular $d = f$ (o padrão de interferência é visto na posição do foco) o segundo termo da integral da Eq. (2.32) cancela o termo $kr_1^2/2d$. Dessa forma, obtém-se o padrão de Airy com o raio do primeiro mínimo da intensidade em $r_2 = 1.22\lambda f/a$ [2.19, 2.5, 2.8]

Comparando as equações (2.30) e (2.32), observamos que a variação de fase do perfil da intensidade no efeito de auto-modulação de fase é análogo ao que acontece em ótica

clássica, ilustrado com a propagação de uma onda plana através de uma lente plano-convexa.

O termo r_1^4 na Eq. (2.32) atua semelhantemente ao termo ϕ_{NL} na Eq. (2.30).

Para o caso de uma lente plano-convexa de distância focal $f = 10$ cm, o perfil da intensidade $I(r_2=0)$ se afasta do esperado para uma lente ideal para um diâmetro da lente $a > 0,4$ cm (como mostra a Fig. 2.11). No perfil da intensidade de uma lente ideal, apenas os termos de Bessel apresentam contribuições para o cálculo do campo elétrico. Para uma lente com diâmetro $a = 0,92$ cm, utilizando a Eq. (2.32) é possível observar que a intensidade diminui pela metade do valor esperado para uma lente ideal (de distância focal $f = 10$ cm e plano de observação posicionado a 10 cm da lente).

Fig. 2.11- Intensidade ($r_2=0$) em função do diâmetro a de uma lente plano-convexa, as curvas foram normalizadas por $I^*(r_2=0)$, que corresponde a intensidade em $r_2=0$ para a lente ideal ($f=10$ cm, $d=10$ cm, $\lambda=514.5$ nm e $n_0=1.5$).

A Fig. 2.12 apresenta simulações do perfil da intensidade no plano **P** de observação utilizando a Eq. (2.32). É possível observar o surgimento de anéis devido ao efeito de aberração de terceira ordem, que aumenta com o aumento do diâmetro da lente plano-

convexa. A linha contínua em preto é uma simulação para o caso de uma lente ideal. A contribuição do termo r_1^4 pode ser observada, aplicando a integral da Eq. (2.32), no caso do plano de observação **P** estar situado a uma distância $d=10$ cm (linha contínua em azul). As curvas em vermelho e verde referem-se ao caso geral para $d= 9.9$ e 10.1 cm, respectivamente. Nesses casos, todos os termos exponenciais da integral contribuem para o aumento da aberração da lente.

Fig. 2.12- Simulação do perfil de intensidade (plano **P**) de uma onda plana ao passar por uma lente plano-convexa de diâmetro $a= 0.92$ cm ($f= 10$ cm). Considerando $n_0= 1.5$ e $\lambda= 514.5$ nm. As curvas foram normalizadas por $I^*(r_2=0)$, que corresponde a intensidade em $r_2=0$ para a lente ideal.

Em sistemas ópticos é importante obter a posição de máximo valor de intensidade, com esta finalidade constroem-se complexos sistemas de lentes. Para estimarmos a posição $\Delta Z=(d-f)$, em que a intensidade é máxima, expandiremos a Eq. (2.8) para $d \sim f$ (considerando apenas os dois primeiros termos dependentes de r_1), dessa forma obtemos:

$$\Delta\phi(r_1) = - \left(\frac{K r_1^2}{2f^2} \Delta Z + K(n_0 - 1) \frac{r_1^4}{8R_1^3} \right) \quad (2.33)$$

Pode-se mostrar que o valor da intensidade é máxima, no caso:

$$\Delta Z = -m = -\frac{a^2}{16f(n_o - 1)^2} \quad (2.34)$$

Na presença do termo de aberração esférica, a intensidade é maximizada, quando ela é observada um pouco antes do foco em $d = f - m$ (Fig. 2.13). Por outro lado, a intensidade decresce se observarmos a imagem atrás do foco.

Fig. 2.13- Perfil da intensidade em função de ΔZ , para uma lente de diâmetro $a = 0.92$ cm (em preto), cujo valor máximo é obtido antes do foco da lente em $\Delta Z = -0.021$, como previsto pela equação (2.34). Em azul o perfil de intensidade para uma lente com $a = 2$ cm.

2.3.5- Tratamento teórico da técnica LT através da integral de difração

Algumas técnicas, como a técnica de LT [2.2], espectrometria fotoacústica, e radiometria optotérmica, fazem parte de uma classe de técnicas fototérmicas, de muito interesse em análises químicas e físicas. O princípio básico dessas técnicas consiste em medir os efeitos devido o calor gerado na amostra pela absorção do feixe de luz de excitação. Esse

aquecimento na amostra causa estresse, birefringência, alongação da superfície, variação do índice de refração, lente térmica e fraturas mecânicas.

A técnica de LT aplicada nessa tese utiliza um arranjo experimental com dois feixes descasados, um de prova e um de excitação, como será descrito no capítulo 3. A intensidade $I(r)$ do feixe de excitação Gaussiano TEM_{00} de potência de excitação P_e e com diâmetro do feixe $2w_e$, pode ser expresso por:

$$I(r) = \frac{2P_e}{\pi w_e^2} \text{Exp}\left[-\frac{2r^2}{w_e^2}\right] \quad (2.35)$$

O calor gerado pelo feixe de excitação na amostra de coeficiente de absorção α , $Q(r)$, por unidade de comprimento e por unidade de tempo entre as distâncias do eixo r e $r+dr$, é expresso por $Q(r) = 2\pi\alpha I(r)rdr$. No caso da técnica LT, o laser de excitação atua como fonte de calor na amostra, gerando então uma distribuição de temperatura com simetria radial $\Delta T(r,t)$ em função do tempo.

A equação de difusão de calor em um meio isotrópico com calor específico c_p e de densidade ρ , pode ser escrita como (Apêndice B [2.20]):

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - K \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (2.36)$$

A solução da Eq. (2.36), para o caso em que o material investigado é considerado um meio infinito (nas direções axial e radial), de forma que as condições de contorno sejam $\Delta T(r,0) = 0$ e $\Delta T(\infty,t) = 0$ ($t > 0$), pode ser expressa por [2.21]:

$$\Delta T(r, t) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} 2\pi r' Q(r') G(r, r', t') dt' dr' \quad (2.37)$$

Sendo $G(r, r', t')$ a função de Green, de um material de difusividade térmica $D=K/\rho c_p$, expressa por:

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi K t'} \text{Exp} \left[-\frac{(r^2 + r'^2)}{4Dt'} \right] J_0 \left(\frac{rr'}{2Dt'} \right) \quad (2.38)$$

em que J_0 representa a função de Bessel de ordem zero modificada.

Substituindo a Eq. (2.38) na Eq. (2.37) e utilizando a definição de $Q(r)$, o aumento da temperatura na amostra pode ser escrito como [2.21, 2.22]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{2P_e \alpha}{\pi \rho c_p w_e^2} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \text{Exp} \left[-\frac{2r^2 / w_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right] dt' \quad (2.39)$$

Sendo $t_c = w_e^2 / 4D$ a constante de tempo térmico característico (tempo que o calor leva para atingir a posição $r = w_e$ na amostra), e K a condutividade térmica do material (W/cmK). A expressão (2.39) pode ser escrita em termos de integrais exponenciais E_i [2.21, 2.23], na forma:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \alpha}{4\pi K} \left[E_i \left(-\frac{2r^2}{w_e^2} \right) - E_i \left(-\frac{2r^2}{8Dt + w_e^2} \right) \right] \quad (2.40)$$

Em termos de uma série [2.21, 2.23], a expressão (2.40) pode ser escrita como:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \alpha}{4\pi K} \left\{ \ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\left(-2r^2 / w_e^2 \right)^m}{m m!} \left[1 - \left(\frac{1}{1 + 2t/t_c} \right)^m \right] \right\} \quad (2.41)$$

O modelo parabólico da técnica de LT faz a aproximação da $\Delta T(r, t)$, considerando apenas os termos de r^2 , enquanto que o modelo aberrante leva em consideração em sua aplicação termos de ordem mais alta. Na aproximação parabólica, o campo de temperatura induz um perfil de índice de refração parabólico, que se comporta como uma lente fina ideal. Aplicando o conceito da matriz de sistema óptico (Lei ABCD), é possível obter a distância focal [2.21, 2.24], na forma:

$$f(t) = \frac{\pi K w_e^2}{P_e \alpha L (dn/dT)} \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right) \quad (2.42)$$

em que L é a espessura do material e dn/dT é o coeficiente de variação do índice de refração com a temperatura (K^{-1}).

A distribuição de temperatura para o estado estacionário, na simetria cilíndrica de um material de raio a , pode ser escrita na forma [2.23]:

$$\Delta T(r, t) = \frac{P_e \alpha}{4\pi K} \left[E_i \left(-\frac{2r^2}{w_e^2} \right) - E_i \left(-\frac{2a^2}{w_e^2} \right) - 2 \ln \frac{r}{a} \right] \quad (2.43)$$

Na Fig. 2.14 em linhas contínuas, são apresentadas simulações da solução numérica da Eq. (2.41), para $t/t_c = 0.5, 1, 2$ e 35 (modelo aberrante). O modelo parabólico é apresentado em linha verde. Neste caso, consideramos apenas o primeiro termo ($m=1$) da série da Eq. (2.41). É possível observar que o aumento da temperatura é maior no centro do feixe, e tende a zero para valores de r/w_e maiores do que a unidade. O modelo parabólico é coincidente com o modelo aberrante até r aproximadamente 87 % de w_e . Por outro lado, a temperatura aumenta com o tempo, tendendo ao estado estacionário quando $t \gg t_c$. Em linha pontilhada preta é representado o gráfico da Eq. (2.43) para o estado estacionário (aproximadamente $t/t_c = 180$) considerando $a = 10 w_e$.

Fig. 2.14 Distribuição de temperatura na direção radial (normalizada pelo raio do feixe w_e), para um feixe Gaussiano em um meio infinito (modelo aberrante), para o estado estacionário em um meio finito e para o modelo parabólico.

A variação do índice de refração em função do raio do feixe e do tempo pode ser escrita em termos de n_0 , o índice de refração na temperatura inicial, e dn/dT , a variação do índice de refração com a temperatura, na forma:

$$n(r, z, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, z, t) \quad (2.44)$$

A variação no índice de refração em um material de espessura L , causa uma diferença de fase no feixe de prova de comprimento de onda λ_p , dada por:

$$\Phi = \Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \int_0^L [n(r, z, t) - n(0, z, t)] dz \quad (2.45)$$

Substituindo a Eq. (2.44) e a Eq. (2.39) na Eq. (2.45), obtemos:

$$\Phi = \frac{\theta}{t_c} \int_0^t \frac{1}{1 + 2t'/t_c} \left[1 - \text{Exp} \left(-\frac{2r^2/w_e^2}{1 + 2t'/t_c} \right) \right] dt' \quad (2.46)$$

$$\text{Sendo} \quad \theta = -\frac{P_e \alpha L}{K \lambda_p} \frac{dn}{dT} \quad (2.47)$$

Por outro lado, o campo elétrico do feixe de prova antes de incidir na amostra pode ser escrita, pela Eq. (2.12) na forma [2.22]:

$$\varepsilon(r) = B \text{Exp} \left[-ik \left(\frac{r_1^2}{2R_{1p}} \right) - \frac{r_1^2}{w_{1p}^2} \right] \quad (2.48)$$

sendo

$$B = A_0 \frac{w_0}{w_1} e^{-i \tan^{-1}(x)}$$

Em que R_{1p} é o raio de curvatura, w_{1p} é o raio do feixe de prova na posição da amostra (Z_1).

Ao passar pela amostra o feixe de prova sofre uma diferença de fase Φ , expressa pela Eq. (2.46), e então a amplitude do campo elétrico no plano S (Fig. 2.1), sai da amostra na forma:

$$\varepsilon_s(r_1) = B \text{Exp} \left[-ik \frac{r_1^2}{2R_{1p}} - i\Phi - \frac{r_1^2}{w_{1p}^2} \right] \quad (2.49)$$

Substituindo $\varepsilon_s(r_1)$ na IDFK (Eq. (2.4)), obtemos:

$$\varepsilon(r_2) = A' e^{-ik \frac{r_2^2}{2d}} \int_0^\infty \text{Exp} \left[-\rho_1^2 - i(\phi_d + \Phi) \right] J_0(\psi \rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.50)$$

Sendo $\rho_1 = r_1/w_{1p}$

$$\phi_d = \frac{\pi}{\lambda_p} \left(\frac{w_{1p}^2}{R_{1p}} + \frac{w_{1p}^2}{d} \right) \rho_1^2 = k r_1^2 \left(\frac{1}{2R_1} + \frac{1}{2d} \right) = \frac{k r_1^2}{2d} + x \rho_1^2$$

Na Fig. 2.15 são mostradas as curvas teóricas de $I = |\varepsilon(r_2)|^2$ em função de $\rho_2 = r_2/w_{2p}$ na posição do plano P de observação. Para isso consideramos a aproximação do campo distante e $w_p = w_e$, isto é, o diâmetro do feixe de excitação coincidente com o diâmetro do feixe de prova, na configuração geométrica de modo casado dos feixes. É possível observar uma diminuição do perfil da intensidade I ($\rho_2 = 0$) com o aumento do tempo t de integração da Eq. (2.46). Sendo que para $t/t_c > 35$ o perfil da intensidade é muito próximo do obtido para um tempo de integração infinito.

Para o caso específico $r_2 = 0$, o campo elétrico no plano P de observação do feixe de prova, é expresso na forma:

$$\varepsilon(r_2 = 0) = A' e^{-ik \frac{r_2^2}{2d}} \int_0^\infty \text{Exp} \left[-\rho_1^2 - i(\phi_d + \Phi) \right] \rho_1 d\rho_1 \quad (2.51)$$

Fig. 2.15- Simulação do perfil da intensidade $I(\rho_2)$ em função de ρ_2 , para diferentes limites de integração da Eq. (2.46), $m=1$ e $V=-0.83$.

Para o feixe de prova Gaussiano, podemos escrever as equações (2.13) e (2.14), na forma:

$$R_{1p} = \frac{(Z_1^2 + z_{cp}^2)}{Z_1} \quad (2.52)$$

Sendo que a distância confocal do feixe de prova, será escrita na forma:

$$z_{cp} = \frac{\pi w_{op}^2}{\lambda_p} \quad (2.53)$$

Podemos escrever ϕ_d da Eq. (2.51), na forma:

$$\frac{\pi}{\lambda_p} w_p^2 \left(\frac{1}{R_{1p}} + \frac{1}{d} \right) = V + \frac{z_{cd}}{d} (V^2 + 1) \quad (2.54)$$

Sendo $V = Z_1/z_{cp}$, quando $d \gg z_{cp}$, a Eq. (2.54) se reduz a V . De forma que, na aproximação $e^{-i\Phi} \approx 1 - i\Phi$, podemos escrever:

$$\varepsilon(r_2 = 0) = A' e^{-ik \frac{r_2^2}{2d}} \int_0^\infty (1 - i\Phi) \text{Exp} \left[- [1 + iV] \rho_1^2 \right] \rho_1 d\rho_1 \quad (2.55)$$

Na Fig. 2.16 são apresentados as curvas teóricas da Eq. (2.51), para diferentes valores de V . O comportamento do perfil de I ($\rho_2=0$) deixa de ser linear para altos valores de θ , semelhantemente ao caso do efeito não linear da Fig. 2.9 , para valores elevados de $\Delta\Phi_0$.

Fig. 2.16- Simulação da Intensidade I ($\rho_2=0$) em função de θ , para diferentes posições de V e $m=1$.

Substituindo a Eq. (2.46) na Eq. (2.55) e, integrando primeiro em ρ_1 e depois em t , o resultado final da intensidade no centro do feixe $I(t) = |\varepsilon(r_2)|^2$ é expresso por:

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] t_c / 2t + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 + \left[\frac{\theta}{4} \ln \left(\frac{[1 + 2m / (1 + 2t/t_c)]^2 + V^2}{(1+2m)^2 + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad (2.56)$$

Sendo $m=(w_p/w_e)^2$, $V=Z_1/z_{cp}$ e $I(0)$ o valor de $I(t)$ quando t ou θ for zero. Se fizermos $m=1$ na Eq. (2.56), obtemos a equação determinada por Sheldon *et al.*[2.25]. Este caso se refere a utilização de um arranjo experimental com feixe simples ou com feixe duplo na configuração casada, em que os feixes de prova e excitação são coincidentes.

Na Fig. 2.17 são mostradas as simulações da Eq. (2.56), $I(t)/I(0)$ em função de t/t_c (0.001-1100) e de θ (0.001-0.2), mantendo fixo os valores de $m=15$ e $V=1.732$.

Fig. 2.17- $I(t)/I(0)$ em função t/t_c e θ , com raio de abertura $r_2=0$, no plano de observação do feixe de prova, utilizando a Eq. (2.56).

A referência [2.22] discute a possibilidade de um ajuste teórico possível e viável, utilizando a Eq. (2.56) com o termo de $\ln$ truncado, para o modelo de LT em duas dimensões (2D), de forma que tal equação poderá ser escrita na forma abaixo, como uma boa aproximação.

$$I(t)=I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2]^{1/2} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (2.57)$$

Em que θ é expressa pela Eq. (2.47), que para materiais fluorescentes deve ser escrita, na forma:

$$\theta = -\frac{P_e \alpha L_{eff}}{K \lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad (2.58)$$

ds/dT é a variação do caminho óptico com a variação da temperatura. L_{eff} é a espessura efetiva da amostra de coeficiente de absorção α . Em situações em que a amostra apresenta um coeficiente de absorção não desprezível, a intensidade média ao longo da amostra (assumindo que $L \ll z_0$) é expressa por:

$$I_m = \frac{I}{L} \int_0^L e^{-\alpha z} dz = (1 - e^{-\alpha L}) I / \alpha L \quad (2.59)$$

Logo $L_{eff} = LI_m/I$, que pode ser escrito, na forma: $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L})/\alpha$.

φ é a fração de energia transformada em calor, que para materiais fluorescentes é expressa por:

$$\varphi = 1 - \eta \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \quad (2.60)$$

em que λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação, $\langle \lambda_{em} \rangle$ é o comprimento de onda médio de fluorescência e η é a eficiência quântica de fluorescência.

A Eq. (2.57) é a expressão básica utilizada para os ajustes teóricos das curvas transientes da técnica de LT. Sendo os parâmetros m e V fixos e determinados na montagem do experimento. Os detalhes experimentais da técnica de LT serão abordados no capítulo 3.

2.3.6- Tratamento teórico da técnica Z-scan (TZS) através da integral de difração (caso estritamente refrativo)

Aplicaremos agora o formalismo da IDK para o tratamento teórico da TZS [2.3]. A técnica conhecida como Z-scan desenvolvida em 1989 por Sheik-Bahae *et al.*, a mais popular para medidas de índice de refração não linear n_2 , tem sido utilizada para estudos de diversos materiais como cristais dopados com Cr^{+3} [2.26], vidros [2.27], semicondutores [2.28] e materiais orgânicos [2.29]. A técnica de varredura-Z permite determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear, relacionado a susceptibilidade de terceira ordem ($\chi^{(3)}$). Seu princípio básico consiste na detecção da distorção espacial do feixe devido a n_{2f} através da medida da intensidade do centro do feixe (no campo distante) em função da variação da posição do meio não linear, em torno do ponto focal de um feixe de laser focalizado. A grande aplicabilidade dessa técnica se destaca pela simplicidade experimental (descrita em detalhes no capítulo 3) e sua alta sensibilidade, comparada a técnicas, como: mistura de ondas e de interferometria não linear, que embora sensíveis, necessitam de um aparato experimental mais complexo.

Aplicaremos a IDFK para derivar a expressão para o cálculo do perfil da intensidade no campo distante. Consideraremos para isso um meio tipo Kerr de espessura L , cuja espessura é menor do que o comprimento da difração do feixe de laser. Em geral, na aplicação da TZS consideramos que o material investigado apresente efeito não linear pequeno, isto é $\Delta\phi \ll 1$, então podemos aproximar $e^{(-i\Delta\phi)} \sim 1 - i\Delta\phi$. Na difração de Fraunhofer a Eq. (2.31) torna-se:

$$\varepsilon(r_2) = D \int_0^\infty e^{-\rho_1^2} (1 + ix) \left(1 - i\Delta\phi(\rho_1) \right) J_0(\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.61)$$

Sendo

$$D' = A' e^{-ikr_2^2/2d}$$

A integral da Eq. (2.61) pode ser separada em dois termos para facilitar seu tratamento, de forma que:

$$\varepsilon(r_2, x) = D'(\mu + \delta\mu) \quad \text{sendo} \quad (2.62)$$

$$\mu = \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} J_0(\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 = \frac{e^{\left(-\frac{\psi^2}{4(1+ix)}\right)}}{2(1+ix)} \quad (2.63)$$

$$\delta\mu = -i \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} \Delta\phi(\rho_1) J_0(\psi\rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.64)$$

A intensidade no plano **P** de observação é proporcional ao quadrado da soma dos campos elétricos dos dois feixes, expressa por:

$$I(r_2) = |\varepsilon(r_2)|^2 \propto |\mu + \delta\mu|^2 \approx |\mu|^2 + \mu \cdot \delta\mu^* + \mu^* \cdot \delta\mu \approx |\mu|^2 + 2\text{Re}\{\mu^* \cdot \delta\mu\} \quad (2.65)$$

Na aproximação $|\delta\mu| \ll |\mu|$, no caso que $\Delta\phi$ é pequeno, podemos desprezar o termo $|\delta\mu|^2$. Experimentalmente se trabalha com transmitância normalizada por $\Delta\phi(\rho_1) = 0$. Esta transmitância é dada por $T = |\mu + \delta\mu|^2 / |\mu|^2$ e determina-se então a expressão geral TZS da Eq. (2.65), expressa por:

$$T = 1 + 2 \text{Re}\{\delta\mu/\mu\} \quad (2.66)$$

em que $\text{Re}\{\arg\}$ significa a parte real do argumento.

No caso particular do cálculo da intensidade radial no centro do feixe $I(\rho_2=0)$ da TZS, em que nos restringimos ao cálculo do campo elétrico e sua intensidade apenas num ponto do plano **P** de observação ($r_2=0$), podemos substituir o perfil de fase $\Delta\phi(\rho_1)$ (expresso pela Eq. (2.23)) na Eq. (2.64) obtendo:

$$\delta\mu = -i \frac{\Delta\Phi_0}{(1+x^2)} \frac{e^{\left(-\frac{\Psi^2}{4(3+ix)}\right)}}{2(3+ix)} \quad (2.67)$$

O termo $\delta\mu$ representa também um campo Gaussiano, cuja amplitude é proporcional a $i \Delta\Phi_0$, estando defasado de $\pi/2$ do campo μ . Porém, possui raio de curvatura e cintura diferentes das do campo μ . Conhecendo-se μ e $\delta\mu$ temos então o perfil de intensidade I que é proporcional a $|\epsilon(r_2)|^2$.

A expressão para a forma da curva Z-scan no centro do campo axial ($r_2 = 0$) em que $\Psi = 0$ e a função $J_0(0) = 1$, é expressa por:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4x\Delta\Phi_0}{(x^2+9)(x^2+1)} \quad (2.68)$$

Este resultado é o derivado por Sheik-Bahae *et al.* [2.3] usando o método da decomposição Gaussiana de Weaire *et al.* [2.30].

Experimentalmente, não medimos apenas o ponto $r_2 = 0$, mas usamos um orifício circular de raio r_2 (íris), fundamental para aplicação desta técnica. Então, a potência medida no detetor é a integral do perfil de intensidade em toda a área do orifício. Para comparar os resultados teóricos com os experimentos é preciso integrar o perfil de intensidade em toda a área do detetor, ou seja, o sinal é dado por:

$$P_{med} = \int_0^{r_2} |\epsilon_s(r_2)|^2 2\pi r_2 dr_2 \quad (2.69)$$

Integrando o sinal normalizado $\Delta T = T - 1$, temos:

$$\Delta T(\Delta\Phi_0, r_2) = \int_0^{r_2} 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{\delta\mu}{\mu} \right\} 2\pi r_2 dr_2 \quad (2.70)$$

A Eq. (2.70) não possui solução analítica e pode ser calculada numericamente. A Fig. 2.18 mostra a função $\Delta T(\Delta\phi_o, r_2)$ com r_2/w_2 variando entre 0 e 0.5887 ($0 \leq S \leq 0.5$). Quando ($r_2 \rightarrow 0$) obtemos o resultado dado pela Eq. (2.68). Assim com o aumento do fator de abertura ΔT diminui e no caso $S = 0.5$ temos $\Delta T_{p-v} = 0.34 \Delta\Phi_o$. Este resultado está de acordo com a expressão empírica obtida por Sheik - Bahae *et al.* [2.3]:

$$\Delta T_{p-v} = 0.406 (1-S)^{0.25} \Delta\Phi_o \quad (2.71)$$

Fig. 2.18- Função $\Delta T(\Delta\phi_o, r_2)$ com raio de abertura r_2 no plano de observação entre 0 e 0.5887 e em função de z/z_o .

A relação entre a variação de transmitância normalizada ΔT_{pv} e a variação de fase calculadas para vários tamanhos da abertura é mostrado na Fig. 2.19(a), em que para uma dada ordem da não linearidade, essas curvas são independentes do comprimento de onda do laser, da geometria e do sinal da não linearidade.

Como sabemos, a variação entre o pico e vale está relacionada com o índice de refração não linear n_{2f} . Substituindo $\Delta\Phi_o = Kn_{2f}L_{eff}I_o$ na Eq. (2.71), obtemos:

$$n_{2f} = \frac{\Delta T_{pv}}{0.81(1-S)^{0.25} \pi I_0 L_{eff}} \quad (2.72)$$

Fig. 2.19- (a) Cálculo de ΔT_{pv} como função do deslocamento de fase $\Delta\phi_0$ no foco (b) Simulação da transmitância normalizada em função de z/z_0 para a fenda aberta $S=1$, para os casos $\beta I_0 L_{eff} = -0.04$ em linha azul (positivo em linha contínua preta).

As equações anteriores foram obtidas com base em uma não linearidade cúbica (efeito de $\chi^{(3)}$). Um análise similar pode ser realizada para não linearidade de ordens superiores [2.3], uma vez que a susceptibilidade $\chi(E)$ pode ser escrita em termos de uma série de potência do campo elétrico E , na forma:

$$\chi(E) = \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}EE + \chi^{(4)}EEE + \dots \quad (2.73)$$

De forma que a polarização induzida no material, pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} P &= \epsilon_0 \chi(E) E \\ &= \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}EE + \chi^{(4)}EEE + \dots) E \end{aligned} \quad (2.74)$$

sendo ϵ_0 a permissividade dielétrica no vácuo. Nesta situação $\chi^{(1)}$ é o tensor susceptibilidade linear e é muito maior que os tensores de mais alta ordem $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(4)}$,...

Os termos $\chi^{(n)}$ dependem da frequência de cada um dos campos e do tipo de processo não linear que ocorre. Esse termo é um tensor de ordem n cujos elementos dependem da

direção e frequência dos n campos incidentes no meio $E_1, E_2, \dots, E_n$, que interagem gerando um campo E_{n+1} . Convém ressaltar que na ressonância mesmos os termos de altas ordens são importantes e não podem ser desprezados. O símbolo $\chi^{(1)}$ representa as propriedades lineares, tais como o índice de refração, absorção, ganho e birrefringência. Em um meio linear, as ondas de luz não sofrem influência mútua. A saturação desses efeitos lineares é um processo não linear descrito por termos de ordem mais alta. $\chi^{(2)}$ representa as propriedades lineares de segunda ordem, que se originam de transições do dipolo elétrico e devido às restrições de simetria, as susceptibilidades de dipolo elétrico pares são nulas ($\chi^{(2)}=0$), em materiais com simetria de inversão. Os processos de terceira ordem, podem ser observados independentemente das propriedades de simetria do meio. Embora sejam efeitos de mais alta ordem $\chi^{(3)}$ pode ser mais intenso que $\chi^{(2)}$ nos casos de interação quase ressonantes e em cristais de simetria de inversão.

2.3.7-Tratamento teórico da TZS através da integral de difração (caso de absorção não linear)

A aplicação da TZS, com a íris totalmente aberta ($S=1$), em amostras que apresentam absorção não linear, permite a determinação do coeficiente de absorção não linear. Nesta situação a técnica se torna insensível a casos estritamente refrativos. A curva do deslocamento- Z com a fenda aberta é simétrica com respeito a posição $Z=0$ (plano focal), em que a curva possui a transmitância mínima, no caso de absorção de vários fótons, ou transmitância máxima, no caso da saturação da absorção. Altas não linearidades em materiais podem ser associadas às transições ressonantes, por natureza de um único ou vários fótons [2.3]. Já a

absorção não linear origina-se da absorção de multifótons, saturação da absorção de um único fóton, ou dinâmica da absorção de portadores livres.

A susceptibilidade não linear de terceira ordem, pode ser escrita na forma complexa:

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (2.75)$$

sendo que a parte real está relacionada à refração não linear, na forma:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \epsilon_0 c n_{2f} \quad (2.76)$$

em que c é a velocidade da luz no vácuo, e a parte imaginária está relacionada ao coeficiente de absorção de dois fótons, β^* , pela expressão:

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2 \epsilon_0 c^2}{w} \beta^* \quad (2.77)$$

Considerando apenas o caso da absorção não linear de dois fótons, a intensidade dentro de uma amostra é atenuada segundo a equação:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta^* I^2 \quad (2.78)$$

Por integração da Eq. (2.78), obtemos:

$$I_s(z + z', r) = \frac{I(z, r) e^{-\alpha z'}}{1 + \beta^* I(z, r) (1 - e^{-\alpha z'}) / \alpha} \quad (2.79)$$

Em que z é a posição da amostra e z' a coordenada ao longo do material ($0 < z' < L$). A intensidade média na amostra é obtida pela integral abaixo descrita:

$$I_m(z, r) = \frac{1}{L} \int_0^L I(z', r) dz' = \frac{\ln[1 + \beta^* L_{\text{eff}} I(z, r)]}{\beta^* L} \quad (2.80)$$

Analogamente ao procedimento da seção anterior, podemos obter a equação do campo elétrico no plano de saída da amostra, na forma:

$$\varepsilon_s = \frac{\varepsilon(z, r, t) e^{-\alpha L/2} e^{i\Delta\phi(z, r)}}{\sqrt{1 + \beta^* I(z, r) L_{\text{eff}}}} \approx \varepsilon(z, r, t) e^{-\alpha L/2} \left[1 + (iKn'_{2f} - \frac{\beta^*}{2}) I(z, r) L_{\text{eff}} \right] \quad (2.81)$$

Em que a aproximação acima foi realizada considerando que $\Delta\phi$ e $\beta^* L_{\text{eff}} I(z, r)$ são pequenos.

Substituindo o campo incidente na saída da amostra expressa pela Eq. (2.81) na Eq. (2.4), podemos obter informações a respeito do campo no plano de observação similarmente realizado para o caso de Z-scan estritamente refrativo, na forma:

$$\varepsilon(r_2) = D' \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} e^{-\alpha L/2} \left[1 + (iKn'_{2f} - \frac{\beta^*}{2}) I(\rho_1) L_{\text{eff}} \right] J_0(\psi \rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.82)$$

A integral (2.82) pode também ser separada em dois termos para facilitar seu tratamento, de forma que:

$$\varepsilon(r_2, x) = D'(\mu + \delta\mu) \quad \text{sendo} \quad (2.83)$$

$$\mu = \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} J_0(\psi \rho_1) \rho_1 d\rho_1 = \frac{e^{\left(-\frac{\psi^2}{4(1+ix)} \right)}}{2(1+ix)} \quad (2.84)$$

$$\delta\mu = \int_0^\infty e^{-\rho_1^2(1+ix)} \left(iKn'_{2f} - \frac{\beta^*}{2} \right) \frac{\Delta\phi(\rho_1)}{Kn'_2} J_0(\psi \rho_1) \rho_1 d\rho_1 \quad (2.85)$$

No caso particular do cálculo da intensidade radial no centro do feixe $I(\rho_2=0)$ da técnica Z-scan, em que nos restringimos ao cálculo do campo elétrico e sua intensidade apenas num ponto do plano P de observação ($r_2=0$), podemos substituir o perfil de fase $\Delta\phi(\rho_1)$ (expresso pela Eq. (2.23)) na Eq. (2.85) obtendo:

$$\delta\mu = -\left(i - \frac{\beta^*}{2Kn'_{2f}} \right) \frac{\Delta\Phi_0}{(1+x^2)} \frac{e^{\left(-\frac{\psi^2}{4(3+ix)} \right)}}{2(3+ix)} \quad (2.86)$$

A expressão para a forma da curva Z-scan no centro do campo axial ($r_2 = 0$) em que $\Psi = 0$ e a função $J_0(0) = 1$, é expressa por:

$$T(x, \Delta\Phi_0) = T_{n2f}(x) - \frac{\beta^* I_0 L_{\text{eff}} (x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.87)$$

em que $T_{n2f}(x)$ é a transmitância normalizada dada pela Eq. (2.68), deduzida na seção anterior para o caso estritamente refrativo ($\beta^*=0$). Na Fig. 2.19(b) são apresentados dois gráficos de simulações possíveis das medidas de Z-scan ($S=1$), para $\beta^* I_0 L_{\text{eff}} = \pm 0.04$, permitindo determinar a absorção não linear β^* .

A técnica de Z-scan original com a utilização de um único feixe para medidas de refração não linear sofreu algumas modificações, permitindo o aumento da sensibilidade das medidas não lineares. Estas extensões incluem a medida em meios com não linearidades saturáveis [2.31], Z-scan de duas cores para o estudo de não linearidades não degeneradas [2.32], Z-scan resolvida no tempo [2.33] e Z-scan resolvida em frequência com análise de Fourier (descrita no capítulo 3) [2.34].

Técnicas alternativas como o uso de um feixe com perfil “Top-hat” permite um aumento da sensibilidade de cerca de 2.5 vezes de uma varredura-Z relativa a uma medida similar, utilizando apenas um feixe Gaussiano [2.35]. Fazendo-se a troca da abertura por um disco escuro que bloqueia a maior parte do feixe, proposto inicialmente por Xia *et al.* e usando-se um laser pulsado com uma frequência próxima de 10 Hz, observa-se uma sensibilidade de distorção de fase de $\lambda/10^4$. Esta técnica denominada varredura-Z eclipsante, está baseada no aspecto experimental que lembra um auréola de luz de uma eclipse solar [2.36].

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3-Técnicas experimentais

3.1-Medidas de fluorescência resolvida no tempo, espectro de emissão e espectro de absorção

Na Fig. 3.1 são mostradas as medidas transientes do tempo de vida τ (ou fluorescência resolvida no tempo) para os cristais de LiSAF e LiSGaF (20 °C). Essas medidas foram realizadas utilizando um laser de argônio Coherent Innova 90 Plus, excitando os cristais em 488 nm. O arranjo experimental utilizado é apresentado na Fig. 3.2. Utilizamos um chopper para bloquear o feixe incidente e a pá do chopper foi posicionada entre duas lentes iguais, de distância focal de 5 cm, afim de focalizar o laser e minimizar o efeito do tempo de abertura da pá (aproximadamente de 2 μ s para a frequência do chopper de 800 Hz). O sinal do detetor da medida de fluorescência (com tempo de resposta menor de que 1 μ s) foi adquirido em um osciloscópio de memória Tektronix 60 MHz. Os resultados experimentais serão abordados no capítulo 4. As medidas de fluorescência em função da temperatura, foram realizadas por utilização de um dispositivo desenvolvido no nosso grupo de pesquisa: “forninho”, que permite a realização de medidas sob temperatura controlada (Fig. 3.3).

Fig. 3.1-Medida de tempo de vida em cristal de (a)LiSAF e (b)LiSGaF com tempo de vida de $(67.91 \pm 0.04) \mu$ s e $(87.13 \pm 0.06) \mu$ s, respectivamente. Essas medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

Fig. 3.2- Arranjo experimental para medida de tempo de vida da fluorescência em função da temperatura (*L* representam lentes convergentes e *D* detectores)

Fig. 3.3- Esquema do suporte da amostra utilizado para variação controlada da temperatura.

As medidas de espectro de emissão nos cristais colquiriites e nos polímeros foram realizadas utilizando um monocromador Digikrön (0.5 m com grade de 1200 linhas/mm), acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu (Ag-O-Cs). Utilizamos um Lock-in (Model SR830 DSP) para receber o sinal da fotomultiplicadora com uma placa de interface ao sistema de aquisição. A resolução dessas medidas é de cerca de 0.7 nm e utilizamos um cristal de rubi para a calibração do sistema, que é mostrado na Fig. 3.4.

O valor do comprimento de onda médio de emissão $\langle \lambda_{em} \rangle$, pode ser obtido pela expressão:

$$\langle \lambda_{em} \rangle = \frac{\int \lambda f(\lambda) d\lambda}{\int f(\lambda) d\lambda} \tag{3.1}$$

em que $f(\lambda)$ é função que descreve a forma do espectro de emissão.

Fig. 3.4- Arranjo experimental para medição de espectro de emissão

As medidas de absorção polarizadas nos cristais fluoretos (capítulo 4) foram realizadas no espectrômetro CARY-17, utilizando para isso dois polarizadores (um para o feixe incidente no material e outro para o feixe de referência) para possibilitar a obtenção do espectro nas duas orientações do cristal. Os espectros de absorção nas blendas de PVA/PANI dopada com ácido sulfúrico em função da temperatura, também foram realizadas no

espectrômetro CARY-17. Usamos o dispositivo de aquecimento da Fig. 3.3 para controlar a temperatura. As medidas de absorção nas soluções de polianilina foram realizadas no espectrômetro (U-2001), do grupo de polímeros de nosso Instituto de Física, cuja resolução utilizada, em nossas medidas, é de cerca 0.1 nm.

O espectro de absorbância ($-\log(I/I_0)$) de uma amostra de espessura L , nos permite determinar o coeficiente de absorção linear (α) correspondente a cada comprimento de onda, na forma, $\alpha = -\frac{1}{0.4343L} \log I/I_0$.

Porém, as medidas de coeficiente de absorção das amostras investigadas nessa tese foram medidas localmente com o laser focalizado na posição utilizada para a realização das medidas ópticas, por utilização da expressão de Beer-Lambert, $I=I_0\exp\{-\alpha L\}$. Medimos a intensidade incidente no material (I_0) e a intensidade transmitida (I). As medidas são corrigidas pela perda por reflexão nas faces da amostra. De uma forma geral, os resultados obtidos pelos dois métodos estão em bom acordo.

Os espectros polarizados de absorção dos cristais fluoretos foram utilizados para a determinação da concentração de Cr^{+3} na matriz dos colquiriites. Isto foi realizado por comparação dos espectros de absorção ou espectro de seção de choque de absorção encontrados na literatura (Apêndice C).

3.2-Técnica de LT

3.2.1-Detalhes experimentais da técnica de LT

Existem diversos arranjos experimentais para aplicação da técnica de LT, que utilizam um único feixe de laser, e outros, com feixe duplo (um de prova e outro de excitação) em diferentes tipos de configurações.

O arranjo experimental utilizado nesta tese (Fig. 3.5), consiste no modo descasado de feixe duplo na posição da amostra, em que o feixe de prova e o feixe de excitação de cinturas diferentes apresentam interseção num pequeno ângulo (menor do que 2 graus). A realização das medidas de LT transientes foram realizadas por utilização de um chopper que controla a incidência do feixe de laser de excitação sob a amostra.

Fig. 3.5- Aparato experimental utilizado para a aplicação da técnica de LT, com um feixe de prova (He-Ne) e um feixe de excitação (argônio, por exemplo). L representa as lentes convergentes utilizadas no sistema, M espelhos e D os fotodiodos de silício de resposta de 40 μ s.

Na Fig. 3.6 é mostrado uma representação mais detalhada dos dois feixes Gaussianos (TEM_{00}) focalizados por duas lentes convergentes, em que a cintura do feixe de prova é tomada como referência do sistema e é denominado seu raio nessa posição w_{0p} . A amostra investigada em nossos experimentos é situada na posição Z_1 da cintura do feixe de prova (He-Ne), cujo raio do feixe de excitação é nomeado w_{0e} .

Fig. 3.6- Configuração geométrica dos feixes de prova e de excitação na técnica de LT incidentes na amostra, posicionada a distância Z_1 da cintura do laser de prova. Z_{oe} e Z_{op} representam as distâncias focais das lentes do feixe de laser de excitação e de prova (separadas por uma distância d), com raio na cintura w_{oe} e w_{op} , respectivamente.

Sheldon *et al.* determinaram a otimização da técnica de LT, para as amostras situadas na posição $Z_1 = 1.7 z_{op}$ (em que $z_{op} = \pi w_{op}^2 / \lambda \pi$) [3.1]. Porém, Fang e Swofford observaram que a técnica de LT torna-se ainda mais sensível, usando um sistema com dois feixes, um de prova e um de excitação, com cinturas não coincidentes [3.2]. Sendo investigados teoricamente por Berthoud *et al.*, que derivaram um modelo teórico para o arranjo com dois feixes no modo descasado [3.3]. Os resultados desses estudos mostraram que a sensibilidade da técnica é aumentada situando a amostra no foco do feixe de excitação e fora do foco do feixe de prova. Recentemente, Shen *et al.* desenvolveram um modelo quantitativo para essa técnica no modo descasado, que pode ser usado em medidas no estado estacionário e resolvidas no tempo, tanto em experimentos de feixe único como feixe duplo na configuração casada ou descasada (esse modelo foi derivado no capítulo 2).

Na prática a determinação dos parâmetros $m = (w_p/w_{oe})^2$ e $V = Z_1/z_{op}$, necessários para aplicação da técnica de LT em que $Z_1 = d - Z_{oe} - Z_{op}$, foram obtidos medindo-se a intensidade axial no centro de cada feixe em função do deslocamento na direção da propagação do feixe

de laser. Experimentalmente, deslocamos uma íris (5 µm de diâmetro) acoplada a um detector de potência, montado em um trilho óptico com um suporte do tipo “xyz”, em torno da distância focal da lente convergente.

Na Fig. 3.7, é mostrado um resultado experimental para o laser de Ar⁺ (λ=488 nm), cujo ajuste teórico para o centro do feixe do laser (r=0) é realizado pela expressão:

$$I(r=0) = \frac{2P}{\pi w_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2 \right)} \tag{3.2}$$

Fig. 3.7- (a) Perfil da intensidade do laser de argônio(λ=488nm), cujo ajuste pela Eq. (3.2) obtemos a distância focal da lente $Z_{oe} = (18.78 \pm 0.01)$ cm e o parâmetro confocal $z_{0e} = (1.79 \pm 0.02)$ cm

As medidas do diâmetro do feixe de prova e excitação também foram medidas em alguns conjuntos de medidas diretamente por um medidor apropriado (Thorlabs, modelo WM100 Omega meter), e os resultados obtidos pelos dois métodos estão em bom acordo. Na Tabela 3.1 são listados os parâmetros utilizados nas medidas de LT para três comprimentos de onda de excitação (488, 600.8 e 820.6 nm). É importante salientar que foram realizados vários alinhamentos do sistema para diversos comprimentos de onda, sendo que estão sendo tabelados apenas um conjunto dos parâmetros para três comprimento de onda.

λ_{exc} (nm)	Z_l (cm)	w_{oe} (10^{-3} cm)	w_{op} (10^{-3} cm)	w_p (cm)	$m=(w_p/w_{oe})^2$	$V=(Z_l/z_{op})$
488	7.0 ± 0.1	5.3 ± 0.1	9.2 ± 0.1	0.0185 ± 0.0003	12.18 ± 0.01	1.727 ± 0.006
600.8	7.3 ± 0.1	4.26 ± 0.09	9.15 ± 0.09	0.0185 ± 0.0004	18.86 ± 0.02	1.776 ± 0.007
820.6	6.8 ± 0.1	3.51 ± 0.04	9.4 ± 0.1	0.0173 ± 0.0002	24.30 ± 0.02	1.545 ± 0.006

Tabela 3.1- Valores típicos de alguns parâmetros usados no experimento de LT. O laser He-Ne foi mantido fixo como laser de prova.

3.2.2-Otimização da Técnica de LT e propagação de erros nas medidas

O procedimento para a realização da medida de LT consiste no seguinte: 1) em determinação das distâncias focais das lentes do feixe de prova (Z_{op}) e feixe de excitação (Z_{oe}), raio dos feixes de prova e excitação no foco (w_{oe} e w_{op}) e raio do feixe de prova na posição da amostra (w_p); 2) em alinhar o sistema de forma que o feixe de prova e excitação se cruzem formando um ângulo de aproximadamente 2 graus (Fig. 3.5); 3) em posicionar a amostra no foco da lente de excitação e determinar o parâmetro Z_l (Fig. 3.6); 4) em calcular o parâmetro V , caso seja muito distinto de 1.73, deslocar as lentes no trilho óptico, mantendo a amostra no foco da lente de excitação, e recalculer o parâmetro V ; 5) em permitir que o feixe de prova incida no meio investigado e centralizar o feixe no detetor situado no campo distante (aproximadamente 2 metros). A maximização do sinal é monitorado por um multímetro (Digitest DT 105) acoplado ao detetor de silício (tempo de resposta de 40 μ s). Normalmente colocamos um filtro que corte o possível espalhamento do feixe de excitação e deixe passar o feixe de prova. Em seguida inserir um chopper, com sua pá focalizada entre duas lentes, para minimizar o seu efeito de abertura nas medidas transientes. Em nosso

sistema experimental para um chopper com frequência de 2 Hz o tempo de abertura (aquisicionado em um osciloscópio Tektronix 60 MHz acoplado ao detetor) é de aproximadamente 70 μ s; finalmente, desbloquear o feixe de excitação para incidir no material calibrador, verificar o sinal transiente da ordem de milisegundos no osciloscópio (Fig. 3.8). Um pequeno alinhamento na lente do feixe de excitação permite uma maximização considerável no sinal transiente de LT.

O material calibrador utilizado para garantia da otimização e aplicabilidade da técnica foi o vidro silicato com ferro (cuja composição consiste em 70.5 % SiO_2 , 17.5 % Na_2O , 10 % CaO e 2 % de Fe_2O_3). Esse material não é fluorescente e apresenta a fração de energia transformada em calor $\phi = 1$. Na Fig. 3.8, é mostrado um sinal transiente típico da TL para esse vidro, excitado em 514.5 nm e medido com um feixe de prova em 632.8 nm. Esse material se comporta sob excitação do laser como um lente convergente, característica de um ds/dT positivo.

A expressão analítica para intensidade do feixe de prova $I(t)/I_0$, para o modelo aberrante na técnica LT, é apresentada no capítulo 2. A variação da intensidade do feixe de prova é proporcional a amplitude θ induzido pela LT, definida pela Eq. (2.58). A evolução temporal do sinal $I(t)$ é característica do tempo de resposta $t_c = w_e^2/4D$. Os parâmetros θ e t_c são determinados experimentalmente pelo ajuste da Eq. 2.57, e substituindo a Eq. 2.58 e equação de t_c (definida acima), a taxa de variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT) e a difusividade térmica (D), podem ser determinados.

Os parâmetros térmicos do silicato com ferro são bem caracterizados na literatura, e o valor de ds/dT e D determinados em nosso aparato experimental, são: $ds/dT = (4.30 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $D = (4.91 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente, em acordo com os resultados da literatura [3.4].

O ajuste teórico na curva transiente do sinal de LT, foi realizado, considerado um intervalo até o tempo final, denominado t_{fit} (Fig. 3.8). O erro nas medidas foram calculados como desvio médio do erro das medidas realizadas para diferentes potências do feixe de excitação. Porém, é importante estimar o erro intrínseco ao sistema experimental.

Fig. 3.8- Sinal transiente de LT para o vidro silicato com ferro, $P_e = 35 \text{ mW}$ ($\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$ e $\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$). Obtemos os parâmetros $\theta = 0.0543 \pm 0.0001$ e $t_c = 0.803 \pm 0.004$. O ajuste teórico pela Eq. (2.57) foi realizado considerando o intervalo de tempo até $t_{fit} = 40 \text{ ms}$. Os valores obtidos foram $ds/dT = (4.30 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $D = (4.91 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Afim de estimar o erro acarretado na determinação dos parâmetros obtidos com a técnica LT, realizamos o ajuste teórico na curva transiente da Fig. 3.8, considerando diferentes intervalos de tempo t_{fit} , e obtivemos os correspondentes valores de θ e t_c . Normalizamos esses parâmetros pelo valor determinado utilizando um valor de t_{fit} igual a 10, denominados θ_{10} e t_{c10} . Os resultados são apresentados na Fig. 3.9, e é possível observar que acima de $t_{fit}/t_c = 30$, os parâmetros de θ/θ_{10} e t/t_{c10} convergem para um valor constante. Os

valores utilizados em nossas medidas de t_{fit}/t_c variaram de 35-40, em que os erros correspondentes para θ e t_c são menores de que 0.2 e 1 %, respectivamente

Fig. 3.9- θ/θ_{10} e t_c/t_{c10} em função de t_{fit}/t_c para a amostra silicato com ferro.

Consideraremos agora a propagação do erro experimental acarretado nos resultados das medidas com a técnica LT. Suporemos inicialmente, que o valor obtido para o parâmetro V , possa estar errado por um fator $\pm 2\%$, $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$ e analisaremos a propagação dessas incertezas nos parâmetros θ e t_c , obtidos pelo ajuste da curva transiente. Isto é, manteremos fixo o valor de m , e variaremos os valores de V ($\pm 2\%$, $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$). Os novos valores obtidos para θ e t_c , serão nomeados θ_m e t_{cm} . Os resultados são mostrados na Fig. 3.10, e verificamos um erro menor que 8% para t_c (considerando que o valor de V tenha sido utilizado no ajuste teórico com 10 % de erro), e 5 % para θ na mesma situação de desvio de 10 % de erro no cálculo do parâmetro V .

Fig. 3.10- Estimativa do erro nos parâmetros θ_m/θ e t_{cm}/t_c em função de V , mantendo $m=28.34$, para desvios em V de ± 2 , ± 5 e $\pm 10\%$ do seu valor obtido do ajuste de uma curva transiente de LT para o material silicato com ferro.

Consideremos agora que não haja erro da determinação do parâmetro V , e que o parâmetro m esteja errado por um fator de $\pm 2\%$, $\pm 5\%$ e $\pm 10\%$. Na Fig. 3.11 são mostrados os resultados para esse caso, sendo que o erro para o parâmetro t_c é menor que 11 % e 0.4 % no parâmetro θ (cometendo um erro de 10 % da determinação do parâmetro m).

Finalmente consideremos a possibilidade de um erro de ± 1 mm no posicionamento da amostra, com relação a cintura do feixe de excitação. Isso implica um erro de 2 % em m e V , refletindo num desvio de 2 % em t_c e 1 % em θ . Um processo de otimização da técnica de LT, pode ser também encontrado na referência [3.5].

Fig. 3.11- Estimativa do erro nos parâmetros θ_m/θ e t_{cm}/t_c em função de m , mantendo $V=1.717$, para desvios em V de ± 2 , ± 5 e ± 10 % do seu valor obtido do ajuste de uma curva transiente de LT para o material silicato com ferro.

Outro aspecto importante que precisa ser levado em consideração para se obter valores confiáveis dos parâmetros térmicos utilizando a técnica de LT é a potência incidente no material investigado. Na Fig. 3.12, apresentamos os resultados de θ em função da potência de excitação para o vidro silicato com ferro. Para $\theta > 0.2$ o comportamento linear de $\theta \times P_{exc}$ desaparece, pois θ diminui com o aumento da potência do feixe de excitação. Esse resultado pode ser entendido pelo fato de que a variação de fase Φ não ser pequena suficiente para que a aproximação de $e^{-i\Phi} \approx 1-i\Phi$, considerada na teoria da técnica LT, seja válida. Portanto, apenas os valores obtidos para baixa potência de excitação (correspondentes a $\theta < 0.2$) poderão ser considerado na obtenção dos parâmetros térmicos. Não existe uma potência ideal para a realização da medida de LT, pois o valor de θ varia para diferentes amostras. O valor de θ também não deve ser usado como verificação de uma medida correta, pois como

veremos no capítulo 4, valores muito pequenos de θ ($\theta < 0.05$ para o cristal de LiSAF 7 % de Cr^{+3}) são obtidos e não correspondem a região linear de θ versus potência de excitação. Portanto, a forma correta de determinação dos parâmetros térmicos é iniciar as medidas com o menor valor possível de potência do feixe de excitação, e fazer algumas medidas para potências maiores.

Fig. 3.12- θ em função da potência de excitação para o vidro silicato com ferro, excitando em 514.5 nm.

É importante destacar que a técnica de LT só é válida se algumas condições forem satisfeitas. A espessura da amostra investigada deve ser menor do que as distâncias confocais das lentes dos feixes de prova e de excitação, para que o diâmetro do feixe se mantenha aproximadamente constante dentro da amostra. As dimensões da amostra devem ser muito maior do que o raio do feixe de excitação na amostra ($w_e \leq 10 a$, sendo a o diâmetro da amostra). A potência absorvida pela amostra deve ser baixa o suficiente para que não seja induzido efeitos de convecção. E o parâmetro dn/dT (ou ds/dT) deve se manter constante com o aumento da temperatura do sistema [3.6].

O modelo de LT em 2 dimensões abordado no capítulo 2, pode ser utilizado como boa aproximação para amostras finas ($L \approx 30-200 \mu\text{m}$), considerando o tempo de incidência do laser sob a amostra rápido ($t \sim (0.6-5) t_c$) [3.6, 3.7].

3.2.3-Determinação de dn/dT em materiais sólidos

A variação do caminho óptico ($S(T) = n_o(T)L(T)$) nas investigações de amostras líquidas está relacionada diretamente à variação do índice de refração com a temperatura dn/dT . Porém, para as amostras sólidas é necessário considerar o efeito fotoelástico, a variação com a temperatura do índice de refração e da espessura da amostra.

A amplitude da técnica de LT está relacionada a dS/dT , que normalizada por L , obtemos $ds/dT = (1/L) dS/dT$. A variação da trajetória óptica com a variação da temperatura ds/dT , está relacionado com a variação do índice de refração com a temperatura dn/dT , pela equação [3.5, 3.8]:

$$\frac{ds}{dT} = (n_0 - 1)(1 + \nu)\beta + \frac{1}{4}n_0^3 Y(q_{11} + q_{22})\beta + \frac{dn}{dT} \quad (3.3)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, ν a relação de Poisson, Y o módulo de Young e q_{11} , q_{22} são os coeficientes de estresse óptico. De forma geral o aquecimento da amostra pela excitação do laser, induz uma variação de temperatura entre o centro e a borda. Este gradiente de temperatura produz uma tensão (ou estresse) mecânico, devido à dilatação térmica. Essa tensão é proporcional a βY , e devido ao efeito fotoelástico, o estresse provoca uma variação de índice de refração $\Delta n \propto \beta Y(q_{11} + q_{22})$.

No capítulo 6 será abordado a variação do coeficiente óptico com a variação da temperatura (dn/dT) para amostras líquidas.

3.3-Técnica de Z-scan (TZS)

3.3.1- Princípio fundamental de funcionamento da TZS

A Fig. 3.13, ilustra o esquema experimental da técnica de varredura-Z. A variável medida nesse experimento é a potência transmitida através de uma abertura circular (P_t), posicionada frente ao detetor D_2 , quando um feixe Gaussiano atravessa um meio não-linear, se deslocando ao longo do seu eixo de propagação, juntamente com a potência de luz incidente (P_i) sobre o detetor de referência (D_1). A técnica consiste em se registrar a transmitância normalizada (P_t/P_i) em função da posição da amostra, em relação ao plano focal ($Z=0$) [3.9].

A Fig. 3.14 permite entender qualitativamente o resultado de uma varredura-Z, no caso de uma amostra ($n_{2f} > 0$), em que a lente induzida é convergente. Iniciando a varredura longe do foco ($z \ll z_0$), a intensidade do feixe do laser é insuficiente para produzir efeitos não lineares, de forma que o detetor não percebe a presença da amostra em seu caminho. Prosseguindo a varredura-Z, quando a amostra se aproxima do foco (Fig. 3.14(a)), a focalização adicional provocada pela mudança do índice de refração, faz com que o feixe focalize antes do plano $Z=0$, tornando-se mais expandido na posição da íris, diminuindo a intensidade de luz que chega ao detetor. Por outro lado na Fig. 3.14(b), a amostra se desloca após ao foco, nesse caso sua presença tende a colimar o feixe de luz, provocando um aumento de intensidade de luz no detetor. Finalmente em $z \gg z_0$ a transmitância normalizada tende novamente ao valor 1. A Fig. 3.14(c), mostra duas simulações da expressão (2.68) que é a assinatura característica da curva de Z-scan, com pontos críticos: um máximo (posição de pico) e um mínimo (posição de vale) dados por $x = \pm 0.858$ ou $z = \pm 0.858z_0$, de tal forma que a separação entre o pico e o vale é expressa por $\Delta z_{p-v} \sim 1.7z_0$. A forma da curva da varredura-

Z , para meios com $n_{2f} < 0$, apresenta um máximo de transmitância (pico), seguido por um mínimo de transmitância (vale). O inverso é obtido para um material que apresente $n_{2f} > 0$.

Fig. 3.13- Esquema experimental da técnica de Z-scan, na qual a transmitância normalizada pelo sinal de entrada é aqisionada como função da posição da amostra. A íris frente ao detetor, determina o parâmetro S (fator de abertura).

Fig. 3.14- Efeito lente na técnica de varredura-Z para material $n_{2f} > 0$ (a) Amostra próxima do foco ($z < 0$), o feixe aparece expandido na posição da abertura (b) Amostra após o foco ($z > 0$), o feixe tende a ser colimado (c) Curva característica de varredura-z, para materiais com $n_{2f} < 0$ (linha pontilhada) e $n_{2f} > 0$ (linha contínua). A linha pontilhada em preto representa o plano focal ($Z= 0$) no regime linear.

3.3.2-Técnica de Z-scan resolvida em frequência com análise de Fourier em regime cw (TZSRF)

Aplicaremos no Capítulo 6, a TZSRF para a caracterização térmica das blendas de poli(vinil álcool) e polianilina. Porém, nessa seção iremos abordar a teoria dessa técnica e detalhes experimentais, com a aplicação do sistema em um cristal de rubi.

3.3.2.1-Conceitos teóricos da TZSRF

O arranjo experimental para a aplicação da TZSRF é apresentada na Fig. 3.15. O feixe de laser é modulado por um chopper C, com frequência f , e o sinal que incide no detetor para uma dada posição z da amostra, pode ser escrito na forma [3.10]:

$$I = F(z)[I + \zeta(z, t)I^2] \quad (3.4)$$

em que o primeiro termo diz respeito à transmitância linear e o segundo termo à transmitância não-linear. $\xi(z, t)$ está relacionada à transmitância não-linear de acordo com a expressão $\Delta T(z, t) = \xi(z, t)I$, em que I é a intensidade no centro do feixe na posição focal. $F(z)$ inclui a integração radial (de 0 até o raio de abertura r_a nos experimentos de Z-scan convencional) e sua dependência em z leva em consideração o espalhamento de luz devido às imperfeições superficiais da amostra.

A TZSRF consiste basicamente em discriminar, via utilização de dois amplificadores lock-ins, as componentes de Fourier da evolução temporal da transmitância linear e não-linear. Na Fig. 3.16, são mostradas as representações desses efeitos. Na Fig. 3.16(a-1), é apresentado o primeiro termo da Eq. (3.4), um sinal em forma de uma onda quadrada, que representa o sinal detectado sem o efeito não-linear [3.11]. Nesse caso existem apenas as componentes ímpares de Fourier, representados na Fig. 3.16(b-1). Por outro lado, o segundo termo da Eq. (3.4) é mostrado na Fig. 3.16(a-2), em que há o efeito não linear e o formato da

transmitância não linear é exponencial em casos de efeitos de origem eletrônico. Nesse caso, além das componentes ímpares surgem também as componentes pares de Fourier Fig. 3.16(b-2).

Fig. 3.15- Arranjo experimental utilizado nas medidas de Z-scan com análise de Fourier, em que Lock-ins em f e $2f$, aquisitionam as componentes ímpares e pares do espectro de Fourier, L representa lentes convergentes, C chopper, D detectores de silício e SA sistema de aquisição.

Um lock-in é preparado para amplificar apenas a componente em f do sinal, aquisitionando a primeira componente de Fourier da onda quadrada (efeitos lineares). A não-linearidade dos materiais investigados são normalmente pequenas e a contribuição para a componente de frequência f é praticamente desprezível. O segundo lock-in amplifica as componentes $2f$ da evolução temporal do sinal, devido o efeito não linear, pois nesse caso surgem componentes de Fourier nas frequências pares.

Fig. 3.16 - Representações dos sinais de transmitância para os casos de um efeito linear (a-1) e não-linear (a-2). No primeiro caso a transmitância é uma onda quadrada que apresenta apenas as componentes ímpares de Fourier (b-1). Enquanto no caso do sinal não linear, surgem a contribuição das componentes pares de Fourier.

3.3.2.2-Cálculo das componentes de Fourier do sinal não linear (componente em 2f) e do sinal linear (componente em f)

A derivação das expressões que regem a TZSRF [3.11], considera que numa forma geral a evolução temporal do efeito não linear (Fig. 3.17), possa ser escrita na forma:

$$f(t) = 1 + \Delta T \left(1 - e^{-t/\tau} \right) \quad (3.5)$$

Fig. 3.17 - Evolução temporal da transmitância expressa por uma função $f(t)$

A dependência temporal no termo não linear está relacionado ao tempo característico τ . No caso de um efeito de origem eletrônico, como ocorre por exemplo, para cristais de rubi e alexandrita, τ é o tempo de relaxação do estado excitado. Em casos de efeito térmico, como ocorre em polímeros e vidros, é denominado tempo característico de formação da lente térmica t_c .

3.3.2.2.1-Definição da série de Fourier

A série de Fourier é definida como:

$$f(t) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{in\pi t/T} \quad -T < t < T \quad (3.6)$$

em que

$$C_n = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T f(t) e^{-in\pi t/T} dt \quad (3.7)$$

Substituindo o termo da exponencial da Eq. (3.5) na Eq. (3.6), e considerando $f=1/2T$, obtemos:

$$C_n = -f\Delta T \left[\frac{1 - e^{-1/2f\tau} e^{-in\pi}}{(1/\tau) + 2in\pi f} \right] \quad (3.8)$$

Resolvendo para o termo constante, obtemos as duas soluções possíveis:

$$\begin{aligned} C_n &= 0 && \text{para } n \text{ par} \\ \text{ou} &&& (3.9) \\ C_n &= 2 \frac{(1 + \Delta T)}{n\pi} && \text{para } n \text{ ímpar} \end{aligned}$$

3.3.2.2- Componentes de Fourier do sinal não-linear

Para realizar o cálculo da componente de Fourier do sinal não-linear (componente em $2f$), devemos introduzir $n=\pm 2$ na Eq.(3.8), de forma que:

$$C_{\pm 2} = -f\tau\Delta T \frac{(1 - e^{-1/2f\tau})}{\sqrt{1 + (4\pi f\tau)^2}} e^{-i \tan^{-1}(\pm 4\pi f\tau)} \quad (3.10)$$

O termo constante corresponde a uma caixa quadrada, e não apresentam componentes pares de Fourier ($C_{\pm 2} = 0$). Podemos então obter a componente em $2f$ de $f(t)$ na forma:

$$f^{NL}(t) = 2f\tau\Delta T \frac{(1 - e^{-1/2f\tau})}{\sqrt{1 + (4\pi f\tau)^2}} \cos(4\pi fT - \tan^{-1}(\pm 4\pi f\tau)) \quad (3.11)$$

A Eq. (3.11) apresenta uma fase incluída no sinal. Experimentalmente, para resolvemos esse problema, fazemos a soma dos quadrados das medidas realizadas com o lock-in em 0 e 90 graus para cada frequência do chopper. Dessa forma obtemos o módulo do sinal, que é independente da fase.

3.3.2.2.3- Componentes de Fourier do sinal linear

No caso do sinal linear (caixa quadrada) sem considerar a presença do efeito não-linear, a maior componente de Fourier (componente em f) é obtida por introdução de $n=1$ na Eq. (3.9), de forma que:

$$f^L(t) = \frac{(1 + \Delta T)}{\pi} \sin(2\pi f) \quad (3.12)$$

Porém, mesmo distante do plano focal, há uma pequena contribuição de caráter exponencial, tal contribuição para as componentes ímpares de Fourier será mostrada abaixo ser desprezível com relação ao termo linear da onda quadrada. Fazendo $n=\pm 1$ em (3.7), é possível determinar a componente em f da exponencial, de forma que:

$$f^L(t) = 2f\tau\Delta T \frac{(1 - e^{-1/2f\tau})}{\sqrt{1 + (2\pi f\tau)^2}} \cos(2\pi fT - \tan^{-1}(\pm 2\pi f\tau)) \quad (3.13)$$

Por comparação das Eqs. (3.12) e (3.13), é possível verificar que o módulo da componente em f devido a parte exponencial (3.13) é desprezível com relação a parte da caixa quadrada (3.12).

3.3.2.2.4- Expressão geral da TZSRF

Podemos então escrever a intensidade na saída do amplificador 1 na forma :

$$I^L = g_1 F(z) \frac{2}{\pi} I \quad (3.14)$$

em que g_1 é o ganho do lock-in em f e a saída no lock-in em $2f$, sendo g_2 o ganho no lock-in 2, será:

$$I^{NL} = 2g_2 F(z) I f \tau \left(\frac{1 - e^{-1/2f\tau}}{\sqrt{1 + (4\pi f\tau)^2}} \right) \Delta T(z, f) \quad (3.15)$$

Realizando a razão $R(f,z)=I^{NL}/I^L$, é possível determinar a expressão geral da técnica de Z-scan resolvida com análise de Fourier, na forma:

$$R(z, f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f \tau \frac{1 - e^{-1/2f\tau}}{\sqrt{1 + (4\pi f\tau)^2}} \Delta T(z, f) \quad (3.16)$$

em que $\Delta T(z, f)$ é a transmitância não-linear dependente da frequência que está relacionada com $\Delta T(z, 0)$, obtido da técnica de z-scan convencional.

A dependência de $\Delta T(z, f)$ com relação a f , está relacionada ao tempo de relaxação do meio (de origem eletrônica ou de difusão de calor). Em casos de materiais como por exemplo os polímeros, que apresentam um tempo de relaxação térmico na ordem de ms, as aberturas consecutivas da pá do chopper do feixe de excitação, não apresentam tempo suficiente para a difusão do calor. Desta forma um efeito residual do período anterior se soma ao efeito gerado devido a nova exposição do laser sob a amostra com a abertura do chopper. No caso de materiais descritos por um sistema de três níveis de energia (por exemplo, cristais de Cr^{+3}) a relação de $\Delta T(z, f)$, pode ser escrito na seguinte forma [3.11]:

$$\Delta T(z, f) = \left(\frac{1 - e^{-1/2f\tau}}{1 - e^{-1/f\tau}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.17)$$

Em que, como definido no capítulo 2 (Eq. 2.71), ΔT_{pv} pode ser expresso como:

$$\Delta T(z, 0) = 0.406 (1-S)^{0.25} \Delta \Phi_0 \quad (3.18)$$

Definindo r_2 como o raio da abertura da fenda circular, posicionada frente ao detector (Fig. 3.13), a transmitância linear da abertura é, $S = 1 - \text{Exp}(-2 r_2^2/w_2^2)$, em que w_2 é o raio da abertura do feixe no regime linear.

Podemos escrever a Eq. (3.16), substituindo a Eq. (3.17), na forma:

$$R(z, f) = \frac{g_2}{g_1} \pi f \tau \frac{1 - e^{-1/2f\tau}}{\sqrt{1 + (4\pi f \tau)^2}} \left(\frac{1 - e^{-1/2f\tau}}{1 - e^{-1/f\tau}} \right) \Delta T(z, 0) \quad (3.19)$$

Para materiais que se conhece τ , a Eq. (3.19) fornece diretamente o valor de $\Delta T(z, 0)$ para cada frequência de modulação. Se o tempo de resposta não for conhecido, mede-se

$R(z,f)$ para diferentes frequências f e determina-se os correspondentes ΔR_{pv} em função da frequência. Utilizando a Eq. (3.19) é possível determinar a transmitância não linear e o tempo de relaxação da amostra investigada.

3.3.2.2.5-Aplicação da TZSRF em cristal de rubi.

Como aplicação dessa técnica realizamos medidas em cristal de rubi. Utilizamos baixa potência do feixe de excitação do laser, de forma que não houvesse manifestação de nenhum efeito de origem térmica nas medidas em função da frequência. Na Fig. 3.18, é apresentada uma curva de Z-scan em cristal de rubi ($f= 51$ Hz). A intensidade do feixe de laser (514.5nm) utilizada é 184.2 W/cm^2 . Na Fig. 3.19(a), é mostrado os resultados de $\Delta z_{pv}/z_0$ em função da frequência do chopper para o cristal de rubi. Em contraste com as medidas realizadas nos polímeros (que serão apresentadas no capítulo 6), a relação de $\Delta z_{pv}/z_0$ em função da frequência é uma constante. Na Fig. 3.19(b), é apresentada a relação de $\Delta R_{pv}(\%)$ em função da frequência do chopper. Utilizando as Eqs. (3.16) e (3.17), é possível ajustar os resultados experimentais. O valor obtido para o índice de refração não linear é $n_{2f}=1.49 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$, em bom acordo com o valor encontrado na literatura [3.12].

Fig. 3.18- Medida de Z-scan em cristal de rubi ($L=2.1 \text{ mm}$), com excitação em 514.5 nm e frequência do chopper em 51 Hz , focado por uma lente de distância focal de 18 cm .

Fig. 3.19 - (a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper, para o e cristal de rubi sob excitação de 184.2 W/cm^2 ($\lambda_{exc}=514 \text{ nm}$), aplicando a TZSRF (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.19), obtemos o valor de $n_{2f}=1.49 \times 10^{-8} \text{ W/cm}^2$

3.3.3-Técnica de Z-scan utilizando um Trem de Pulsos (TZSTP)

3.3.3.1-Introdução

A teoria da técnica de Z-scan convencional foi abordada nas seções anteriores. Nesse tópico será descrita a técnica de varredura-Z, sob forma de extensão para caracterização da dinâmica da não linearidade óptica com trem de pulsos. Nesse caso, aproveita-se da característica intrínseca do laser Nd:YAG, que são emissões de envelopes de pulsos contendo cerca de 20 pulsos, como mostra a Fig. 3.20(a). A duração do Q-switching é de aproximadamente 250 ns e envolve aproximadamente 20 pulsos (dos modos travados) de 70 ps cada, distanciados de 13.5 ns (Fig. 3.20(b)).

Fig. 3.20 - (a) Envelope de um pulso de emissão do laser Nd:YAG (532 nm), mode-locked e Q-switched, contendo cerca de 20 pulsos menores e (b) Largura aproximada dos pulsinhos de 70 ps separados por 13.5 ns.

A TZSTP foi desenvolvida para promover a discriminação de processos eletrônicos rápidos e efeitos acumulativos. A utilização de pulsos consecutivos, separados por um intervalo de tempo Δt (13.5 ns), possibilita o estudo da dinâmica dos processos não lineares. De forma que se o tempo de relaxação do efeito não linear for mais rápido do que esse intervalo Δt , é denominado efeito eletrônico rápido. Nesse caso os efeitos de cada pulso do trem de pulsos são independentes, e ΔT_{pv} será linear com a intensidade do pulso. Por outro lado, se a não lineariedade causada pelo primeiro pulso do envelope apresentar um tempo de relaxação mais longo do que o tempo Δt , o efeito é denominado de não lineariedade acumulativo. Isso pode ser entendido pelo fato de que o efeito não linear gerada pelo próximo pulsinho do trem de pulsos será acrescido por um efeito residual do pulso anterior. Essa não lineariedade acumulativa pode ser gerada por processos eletrônicos lentos ou efeitos de

origem térmica. Nesse caso a resposta de ΔT_{pv} não é linear com a intensidade de cada um dos pulsos.

3.3.3.2-*Procedimento experimental*

Realizamos medidas de varredura-Z convencional para a determinação do índice de refração não linear e absorção não linear. Porém, nesse caso utilizamos um “boxcar-averager” para selecionar individualmente cada pulso do envelope do trem de pulsos, permitindo realizar o estudo em função da intensidade de cada pulso individualmente. É interessante lembrar que o resultado obtido está relacionado à presença dos outros pulsos do trem de pulsos.

O arranjo experimental para as medidas de varredura-Z com pulso de trens, é mostrada na Fig. 3.21. O material utilizado para calibrar o sistema e determinar a intensidade incidente sobre o material investigado, foi o dissulfeto de carbono (CS_2). A intensidade é determinada, por uma regra de três simples, uma vez que se conhece da literatura a relação de ΔT_{pv} correspondente a uma determinada intensidade do feixe de laser em 532 nm [3.13].

Fig. 3.21 - Arranjo experimental da técnica de Z-scan convencional, utilizando como fonte de luz o laser de Nd:YAG.

A realização de uma medida de Z-scan para cada pulso individual do trem de pulsos, torna-se inadequada por fatores, como: a demora para a realização das varreduras, possibilita a variação do modo do laser e sua correspondente intensidade; deslocamentos consecutivos do material investigado, dificulta a comparação das posições de valores de transmitância máxima e mínima, devido a pequenas variações do intervalo percorridos em cada varredura.

Assim, aplicamos a metodologia apresentada na referência [3.14]. Realizávamos uma varredura da amostra passando pelo plano focal e determinávamos as posições de variação de transmitância máxima (pico) e mínima (vale). Utilizando um osciloscópio digital Tektronix de 400 MHz, aquisicionávamos o trem de pulso correspondente as posições de pico (1), vale (2) e para a amostra distante do foco (3), como apresentada na Fig. 3.22. Realizando a subtração das transmitâncias correspondentes de cada pulso do envelope na posição de pico (1) com relação a posição do vale (2), e normalizando com o valor obtido na posição distante do foco (3), é possível determinar simultaneamente o valor de ΔT_{pv} para cada pulso do envelope. O pulso mais intenso do envelope completo do trem de pulsos foi nomeado de zero (ver Fig. 3.20(a)). Observe que na montagem experimental da Fig. 3.21, pode ser eliminado o boxcar, pois apenas o osciloscópio de memória é necessário para a aquisição dos envelopes do pulso.

Fig. 3.22 -Sinal de Z-scan para um pulso selecionado do trem de pulsos. As posições 1, 2 e 3, representam as posições que o material será posicionado, para aquisição de um envelope de transmitância (Fig. 3.20(a)), em um osciloscópio de memória.

3.3.3.3-Conceitos teóricos da TZSTP

A expressão teórica para interpretação dos resultados experimentais obtidos com TZSTP, é obtida assumindo que a variação do índice de refração tem contribuições dos efeitos eletrônicos rápidos e processos cumulativos lentos. Esses efeitos estão relacionados à população do estado excitado, produzidos por absorção de um fóton e caracterizado pelo tempo de relaxação τ [3.14]. A fração de moléculas no estado excitado pode ser escrita pela equação de taxa, na forma :

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau} + (1 - N_2) \frac{\sigma I}{h\nu} \quad (3.20)$$

em que I é a intensidade de luz, σ é a seção de choque da absorção de um fóton dependente do comprimento de onda e $(1 - N_2)$ é a fração de moléculas restantes no estado fundamental. Resolvendo a Eq. (3.20), obtemos:

$$N_2(t) = \frac{\sigma}{h\nu} e^{-t/\tau} \int_{-\infty}^t I(t') e^{t'/\tau} dt' \quad (3.21)$$

onde $\tau' = \tau / (1 + I/I_s)$ e $I_s = h\nu / \sigma\tau$ é a intensidade de saturação. O comportamento temporal da população no estado excitado depende da cinética da formação e relaxação das espécies como consequência dos pulsos que incidem no material.

Como nossas investigações utilizam um laser pulsado, é necessário tomar uma média temporal da mudança de fase que instantaneamente poderá ou não seguir a forma temporal do pulso, dependendo do tempo de resposta da não linearidade e da duração do pulso. Se o pulso tem um perfil temporal Gaussiano e a não linearidade responde instantaneamente a forma do pulso, a média temporal da variação de fase para cada pulso j , pode ser expressa da seguinte forma :

$$\langle \Delta \phi_o \rangle_j = \frac{Kn_{2f} I_{oj} L_{eff}}{\sqrt{2}} \quad (3.22)$$

Podendo ser escrita em termos da variação do índice de refração, como:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2f} I_j}{\sqrt{2}} \quad (3.23)$$

Por outro lado, a não linearidade cumulativa tem um tempo de decaimento muito mais longo do que a largura do pulso, de forma que:

$$\langle \Delta n_c \rangle_j = \frac{n_c^{th} F_j}{2} \quad (3.24)$$

Em que n_c^{th} é o índice de refração cumulativo, relacionado a população do estado excitado, e F_j é a fluência do pulso pode ser expressa, como:

$$F_j = \int I_j(t') dt' \quad (3.25)$$

Podemos então escrever a variação do índice de refração Δn , levando em consideração a não linearidade instantânea e a parte cumulativa, na forma:

$$\langle \Delta n \rangle_j = \frac{n_{2f} I_j}{\sqrt{2}} + \frac{n_c^{th}}{2} \sum_{i \leq j} F_i \exp \left\{ - (j-i) \frac{\Delta t}{\tau} \right\} \quad (3.26)$$

Em que $\Delta t = 13,5$ ns é o tempo de atraso entre dois pulsos consecutivos do trem de pulsos. A exponencial do segundo termo da Eq. (3.26) descreve o decaimento dos efeitos relacionados à população do estado excitado ou da difusão térmica. Essa equação é utilizada para o ajuste dos resultados experimentais do CS₂, apresentado na Fig. 3.23. É possível determinar o tempo de resposta, o índice de refração não linear e a constante relacionada ao

efeito de origem cumulativa. O valor obtido para o índice de refração não linear n_{2f} , para o CS_2 é $n_{2f} = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, que está em bom acordo com a literatura [3.15-3.16].

É importante destacar que o CS_2 deve sempre ser trocado após o uso, e as medidas não devem ser realizadas sob altas potências de excitação do laser, para evitar formação de bolhas e interpretação errôneas das medidas efetuadas.

Fig. 3.23 $-\Delta T_{pv}$ em função do número de pulsos do trem de pulso para CS_2 , utilizando Nd:YAG (Q-switched e mode-locked) em 532 nm sob 300 mW de potência de incidência (1000 Hz) com os parâmetros de ajuste teórico $n_{2f} = 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$, $n_c^{th} = 2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\tau < 1 \text{ ns}$ utilizando a Eq. (3.26).

Em materiais que apresentam um efeito de origem eletrônica rápido muito pequeno comparado ao efeito de origem cumulativa, a utilização do trem de pulsos completo (cerca de 20 pulsos) não permite a discriminação dos processos não lineares. Isso ocorre porque para os primeiros pulsos com baixa intensidade, o efeito eletrônico é muito pequeno, porém o efeito cumulativo torna-se predominante. Para pulsos mais intensos embora o efeito eletrônico seja relativamente alto, fica mascarado pela intensa resposta cumulativa relativa aos pulsos

anteriores. Esse problema acontece nas amostras de polianilina dissolvidas no solvente dimetil sulfóxido (DMSO), cujos resultados experimentais serão abordados no capítulo 6.

Utilizamos então uma célula Pockels para eliminar os primeiros pulsos do trem de pulsos. Desse modo, obtivemos um envelope com cerca de 10 pulsinhos (mostrado na Fig. 3.24(a)), em que o primeiro pulso apresenta uma intensidade alta, facilitando o processo de discriminação dos efeitos não lineares. Os processos de origem eletrônica nas amostras investigadas nesta tese não muito pequenos ($n_{2f}/\alpha \sim 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$), desta forma para certificarmos o sinal dos resultados experimentais realizamos medidas de Z-scan, utilizando um único pulso (Fig. 3.24(b)), selecionado por uso da célula Pockels inserida ao sistema. A montagem experimental é apresentada na Fig. 3.25.

Fig. 3.24-(a)Envelope truncado do trem de pulso de Nd:YAG (532 nm), utilizando uma célula Pockels (b)Um único pulso de emissão do laser Nd:YAG, mode-locked e Q-switched, isolado pela célula Pockels, aquisição no osciloscópio Tektronix

Fig. 3.25- Arranjo experimental da TZSTP , utilizando como fonte de luz o laser de Nd:YAG, utilizando pulsos de trem truncados ou não.

No arranjo experimental da Fig. 3.25 é possível observar a presença de um detetor referência. Esse detetor é utilizado para eliminar o problema da variação do laser durante o período da aquisição da transmitância do feixe em função do deslocamento da amostra. Por outro lado, o sinal do detetor da transmitância não linear (que possui uma íris de abertura $S < 1$) é normalizado pelo sinal do detetor (com a íris totalmente aberta $S = 1$). Com isso as medidas da variação da transmitância (ΔT_{pv}) em função dos números de pulsos, apresentados no capítulo 6, já estão corrigidas pela presença da absorção não linear existentes nas amostras de polianilina (PANI).

Capítulo 4

Estudo da eficiência quântica usando a técnica de Lente Térmica

4-Estudo de supressão térmica e efeitos de upconversion em colquiriites

4.1-Introdução

Desde a descoberta do laser de estado sólido em 1960, vários tipos de materiais vêm sendo investigados para utilização como meio ativo: sólidos, líquidos e gases. Entre as vantagens do laser do estado sólido, podem ser destacados: a qualidade do feixe, tempo de vida de utilização do laser, bombeamento por lâmpadas flash e Q-switching. Na atualidade, cerca de 30 lasers utilizam os cristais dopados com Cr^{+3} [4.1]. O primeiro laser foi o de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$), depois o de alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{+3}$) e mais recentemente os cristais fluoretos, $\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{+3}$ e $\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{+3}$ têm despertado muito interesse. Segundo a literatura [4.1], o laser de LiCAF é tão eficiente quanto o laser de alexandrita, e embora o laser de LiSAF seja um pouco menos eficiente do que o LiCAF, isso é compensado por ele apresentar um espectro de emissão de banda larga. Esses fatores motivaram o estudo de outros cristais como LiSGaF ($\text{LiSrGaF}_6:\text{Cr}^{+3}$), que mostram ter propriedades bastante parecidas ao cristal LiSAF. O grande interesse de estudo dos cristais fluoretos é o fato de serem lasers sintonizáveis. O cristal de LiSAF, por exemplo pode operar no intervalo de 780- 1010 nm [4.1-4.5].

A eficiência quântica da fluorescência, η , é uma propriedade óptica muito relevante para materiais fluorescentes do ponto de vista de caracterização de materiais candidatos a meio ativo para lasers. Recentemente, nosso grupo tem usado a técnica de Lente Térmica para determinação de eficiência quântica em sólidos em função da concentração do íon de dopagem [4.6, 4.7]. Nessa tese estamos propondo e demonstrando uma nova aplicação da técnica para materiais que apresentam o processo de conversão ascendente Auger (“upconversion”) [4.8]. Esse método é apresentado para LiSAF dopados com 1 % e 7 % Cr^{+3} ,

e LiSGaF 4.7 % de dopagem, excitados em regime cw sob 15 °C. De modo geral, os resultados quantitativos que obtivemos para o parâmetro γ de conversão ascendente Auger estão em bom acordo com os da literatura. Porém os resultados de γ desses cristais obtidos por vários pesquisadores são distintos e serão apresentados na conclusão do capítulo. Utilizamos também, a técnica de LT, para investigar a dependência das propriedades termo-ópticas em LiSAF e LiSGaF.

4.2- Características espectroscópicas dos colquiriites

LiSAF ($\text{LiSrAlF}_6:\text{Cr}^{+3}$), LiCAF ($\text{LiCaAlF}_6:\text{Cr}^{+3}$) e LiSGaF ($\text{LiSrGaF}_6:\text{Cr}^{+3}$) são cristais da família dos fluoretos [4.9] e são comumente denominados de colquiriites, Colquiri é o nome da cidade da Bolívia onde esses materiais foram descobertos [4.1]. A estrutura do LiCAF é apresentada na Fig. 4.1 e a do cristal LiSAF, deve ser muito parecida, com a troca do Ca pelo Sr. Esses cristais apresentam boa eficiência para excitação por lasers de diodo (670 nm) e lâmpadas flash. LiSAF e LiSGaF apresentam um tempo de vida de fluorescência de 67 e 88 μs ($T=23^\circ\text{C}$), respectivamente. Sendo que para o cristal de LiSAF o tempo de vida é constante, 67 μs desde 20 K até a temperatura ambiente [4.10].

Nos colquiriites, a exemplo de outros cristais dopados com Cr^{+3} , uma pequena fração de íons Cr^{+3} substituem os íons de $\text{Al}^{+3}(\text{Ga})$, no caso do cristal LiSAF (LiSGaF). O cátion de Cr^{+3} pertence a classe dos íons dos metais de transição 3d, que não possuem camadas eletrônicas mais externas. Dessa forma, as propriedades do Cr^{+3} dependem fortemente das interações do íon livre e da natureza da simetria do campo cristalino que ele está submetido. Essas interações irão modificar os níveis de energia do íon livre de acordo com os sítios cristalográficos ocupados pelo Cr^{+3} .

Fig. 4.1-Estrutura do cristal LiCaAlF_6 , retirado da referência [4.11].

A Fig. 4.2, mostra o diagrama de níveis de energia para o cristal de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{+3}$), e o seu correspondente espectro de absorção no visível de forma que os principais níveis são $^4\text{T}_1$, $^4\text{T}_2$ e ^2E , tal como indicado na Fig. 4.2(b). Nesse caso podemos observar que o nível $^4\text{T}_2$ está situado acima do nível ^2E . O nível ^2E é composto de dois subníveis que correspondem às linhas R_1 e R_2 da ação laser.

Fig. 4.2- (a)Diagrama de níveis de energia do rubi (b)Espectro de absorção do rubi, em escala arbitrária e em (c) Espectro de absorção ampliada das linhas R_1 e R_2 [4.12-4.13]

Os materiais dopados com Cr^{+3} são classificados de acordo com a magnitude da interação entre os íons e o campo cristalino, sendo divididos em três grupos denominados: forte, moderado e fraco. Nas matrizes cristalinas com campo suficientemente forte, o nível ${}^4\text{T}_2$ está normalmente situado bem acima do nível ${}^2\text{E}$. Como exemplo desse caso, temos o cristal de rubi ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) com uma diferença de energia de aproximadamente 2300 cm^{-1} entre os níveis ${}^4\text{T}_2$ e ${}^2\text{E}$ [4.14], à temperatura ambiente. A segunda classe é denominada matrizes cristalinas com campos moderados; nela os níveis ${}^2\text{E}$ e ${}^4\text{T}_2$ estão mais próximos e suas populações estão em equilíbrio térmico. A alexandrita ($\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{+3}$) é um exemplo desse tipo de interação, cuja diferença de energia entre os dois níveis é de cerca de 800 cm^{-1} . A esmeralda ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{+3}$) apresenta um campo de interação um pouco mais fraco, com uma diferença de energia entre os níveis de energia ${}^2\text{E}$ e ${}^4\text{T}_2$ de 400 cm^{-1} . Quando os íons de Cr^{+3} estão sujeitos a um campo cristalino fraco, o nível ${}^4\text{T}_2$ está situado abaixo do nível ${}^2\text{E}$. Os cristais fluoretos pertencem a interação fraca do campo cristalino e a energia do nível ${}^2\text{E}$ está próxima ao pico da banda ${}^4\text{T}_2$, tal como mostram os espectros de absorção da Fig. 4.4 que discutiremos a seguir.

O diagrama da Fig. 4.3 pode ser utilizado para a interpretação do espectro de emissão do íon Cr^{+3} em diferentes matrizes. Analisando o diagrama da Fig. 4.3 é possível verificar a forte dependência dos níveis ${}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{T}_2$ com o campo cristalino. Por outro lado, a energia do nível ${}^2\text{E}$ é pouco modificada pelo campo cristalino. Em casos de campo cristalino com campos fortes, o nível ${}^4\text{T}_2$ está acima do nível ${}^2\text{E}$, de forma que após a excitação para o nível ${}^4\text{T}_2$, há uma relaxação não radiativa rápida de ${}^4\text{T}_2$ para ${}^2\text{E}$, seguida por uma emissão. No rubi, por exemplo, só há luminescência do duplete ${}^2\text{E}$ (${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$). Para o caso do campo cristalino com campos moderados, ocorre emissão devido a transições dos níveis ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ (estado

fundamental) e de uma banda vibrônica ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$. No caso do campo fraco, o espectro de emissão consiste em uma banda larga ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$.

Fig. 4.3- Diagrama de níveis de energia de Tanabr e Sugano para o Cr^{+3} , para simetria octaédrica, para o caso $C/B= 4.5$. Sendo Dq o parâmetro do campo cristalino e, B e C os parâmetros de Racah. Retirado da referência [4.14].

Na Figura 4.4 são mostrados nossas medidas dos espectros de absorção (polarizado) e emissão para o cristal de LiSAF e LiSGaF, realizados à temperatura ambiente. Apresentam uma banda larga centrada em aproximadamente 440 nm devido a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (típica dos níveis de energia do Cr^{+3}) e outra banda por volta de 650 nm, relacionada a transição ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. A banda em aproximadamente 440 nm é mais intensa para a polarização do campo elétrico $E \perp c$, enquanto a banda na região de 650 nm é mais intensa com $E \parallel c$ [4.1, 4.14]. Esta

última banda não apresenta uma forma contínua, e o surgimento dessas duas depressões é devido ao processo de interferência de Fano entre a banda larga 4T_2 e as transições dos níveis de energia 2E e 2T_1 [4.1]. É interessante notar que o comprimento de onda do pico das bandas 4T_1 (440 nm) e 4T_2 (650 nm), nesses fluoretos é bem maior do que no rubi, que são 400 e 550 nm, respectivamente. Esse resultado está em acordo com os diagramas da Fig. 4.3, que indica que a energia dessas bandas diminui com o campo cristalino.

O espectro de emissão de banda larga torna os cristais fluoretos atrativos para produção e amplificação de pulsos de femtosegundos [4.2]. Medimos o espectro de emissão excitando as amostras com um laser de argônio 488 nm, em ressonância com a banda de absorção $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ (cujo o pico ocorre em $\lambda \approx 440$ nm), usando o aparato descrito na capítulo 3.

A concentração dos cristais estudados nesta tese, foram determinados por comparação de espectros da seção de choque da absorção obtidos na literatura [4.1, 4.10] e os nossos espectros de absorção obtidos para cada cristal. Com a escala ampliada do espectro da seção de choque da absorção (σ), anotamos os valores correspondentes a dois comprimentos de onda. Realizamos o mesmo procedimento para os nossos espectros de absorção e determinamos os correspondentes coeficientes de absorção (α). Utilizando a relação $\alpha = N_0 \sigma$, encontramos os correspondentes valores de N_0 , listados na Tabela 4.1. É importante destacar que os valores obtidos LiSAF 1 e 7% de Cr^{+3} e LiSFGaF 4.7 % de Cr^{+3} são diferentes dos valores nominais fornecidos pela Dr. A. Cassanho e Dr. H.P. Jenssen da Flórida.

Na Tabela 4.1 são mostradas algumas propriedades dos cristais fluoretos, facilitando a comparação desses cristais e também alguns parâmetros que serão utilizados no decorrer do capítulo.

Fig. 4.4-(a) Espectro de absorção em LiSAF com 7% de dopagem com Cr^{+3} ($L=0.152 \text{ cm}$). $E_{\perp c}$ está representado por linha contínua em preto, e E_{llc} por linha contínua em azul. O espectro de emissão ($E_{\perp c}$) é apresentada em linha vermelha **(b)** Espectro de absorção em LiSGaF com 4.7% de dopagem com Cr^{+3} ($L=0.284 \text{ cm}$). O espectro de emissão (E_{llc}) é apresentada em linha vermelha.

<i>Cristal fluoreto Uniaxial</i>	<i>LiSAF</i>	<i>LiSGaF</i>	<i>LiCAF</i>
<i>Estrutura do cristal [4.4]</i>	Trigonal, P31c	Trigonal, P31c	Trigonal, P31c
<i>Comprimento de onda de emissão (nm) [4.9]</i>	846	835	763
<i>Constantes de rede, nm a c [4.4]</i>	0.5088 1.0223	0.5154 1.0275	0.5012 0.9647
<i>Seção de choque do pico de emissão (10^{-20} cm^2) E c E ⊥ c [4.4]</i>	4.8 1.8	3.3 [4.3] -	1.2 0.9
<i>τ_R (μs) [4.9]</i>	67	88	170
<i>τ_{NR} (10^{-14} s) [4.15]</i>	2.4	6.9	1.3
<i>ΔE (cm^{-1}) [4.15]</i>	5125	5155	8532
<i>N_0 ($10^{19} \text{ ions/cm}^3$) dopagem de Cr^{+3}</i>	8.82 1%	39.3 4.7%	—
<i>Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$) [4.1]</i>	766	716	810
<i>Densidade (g/cm^3) [4.4]</i>	3.45	3.892	2.99

Tabela 4.1- Propriedades dos colquiriites

4.3-Supressão térmica da fluorescência

Um importante processo de perda de energia em cristais fluoretos dopados com Cr^{+3} é a supressão térmica da fluorescência. Nesse caso, a energia absorvida é convertida em emissão de fônons que irão contribuir para o aquecimento da matriz do cristal, ilustrado na

Fig. 4.5(a). O tempo de vida do estado excitado é dado pelas partes radiativa, τ_R , e não radiativa, τ_{NR} . O tempo de vida observado (na ausência do processo Auger descrito no próximo item) é expresso por [4.16]:

$$\tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1} \quad (4.1)$$

Em que uma característica particular dos colquiriites é a forte dependência de τ_{NR} com a temperatura, na forma :

$$\tau_{NR} = \tau_{NR}^0 \exp[\Delta E/kT(r,z)] \quad (4.2)$$

como característica do processo de tunelamento, sendo k a constante de Boltzmann e ΔE a energia de ativação. ΔE pode ser entendido como a diferença de energia entre a energia vibracional mais baixa do nível 4T_2 e a energia na qual ocorre o cruzamento da energia potencial dos níveis 4T_2 e 4A_2 (Fig. 4.6). Ou seja, quando $KT \sim \Delta E$, o sistema pode passar de 4T_2 para 4A_2 (num nível vibracional bastante alto). Em seguida, o sistema decai para o fundo da banda emitindo fônons (a energia é dissipada para a rede).

Fig. 4.5- Ilustração do diagrama de energia para cristais colquiriites dopados com Cr^{+3} (a) Supressão térmica, (b) Efeito de upconversion e (c) Representação da equação de Taxa Eq. (4-4). ν_e representa a frequência de emissão. W_p , W_{up} e W_e correspondem aos processos de excitação, conversão ascendentes e emissão, respectivamente.

Fig. 4.6- Diagrama da coordenada de configuração para o estado fundamental 4A_2 e o estado excitado 4T_2 do íon de Cr^{+3} , para matrizes cristalinas com campo de interação fraco. E_0 , E_A e E_f são diferença de energia do estado mais baixo de vibração do nível fundamental e o nível de energia mais baixo do estado excitação 4T_2 , energia de absorção e energia de fluorescência, respectivamente. ΔQ é o deslocamento horizontal de Frank-Condon, que depende do modo de frequência vibracional ω . S é o número médio de fônons participantes do processo de absorção ou emissão [4.17]

Stalder *et.al.*[4.16] observaram que o brusco decaimento do tempo de vida em vários cristais fluoretos obedece a Eq. (4.2). Na Fig. 4.7 são mostrados nossos resultados experimentais do tempo de vida τ em função da temperatura, para os cristais de: LiSAF (1% Cr^{+3}), LiSGaF (4.7% Cr^{+3}) e os respectivos ajustes teóricos utilizando as Eqs. (4.1) e (4.2). Essas medidas foram realizadas com um laser de argônio, excitando os cristais em 488 nm, e os valores obtidos no ajuste teórico, foram $\tau_R = (66.2 \pm 0.7) \mu s$ e $\tau_{NR}^0 = (2.6 \pm 0.1) \times 10^{-14} s$ para LiSAF e, $\tau_R = (90.7 \pm 0.6) \mu s$ e $\tau_{NR}^0 = (7.5 \pm 0.2) \times 10^{-14} s$ para LiSGaF. Esses valores estão em bom acordo com os obtidos por Stalder *et.al.* (Tabela 4.1).

Fig. 4.7- Medidas do tempo de vida da fluorescência τ em função da temperatura para LiSAF (1% de Cr^{+3}) apresentado em círculo preenchido em preto e LiSGaF (4.7% de Cr^{+3}) em círculo aberto em azul. As amostras foram excitadas na polarização σ ($\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$).

Uma vez que a eficiência quântica térmica η é definida como a razão entre a taxa de emissão radiativa (τ_R^{-1}) pela taxa total (τ^{-1}), temos:

$$\eta_T = \frac{\tau}{\tau_R} \quad (4.3)$$

Introduzindo as Eqs. (4.1) e (4.2), na Eq. (4.3), obtemos o comportamento da eficiência quântica em função da temperatura para os cristais de LiSAF e LiSGaF (Fig. 4.8). Deve-se notar que $\eta \approx 1$ para $T \leq 25^\circ \text{C}$ e $\eta = 1/2$ quando $\tau = \tau_R/2$. Isso ocorre para $T = 63^\circ \text{C}$ e $T = 80^\circ \text{C}$ para o LiSAF e LiSGaF, respectivamente. Uma vez que lasers de estado sólido comumente funcionam a temperatura da ordem ou superiores a 100°C (por exemplo, LiSAF 1.5% de Cr^{+3} excitado com 1 W de potência em 653nm) [4.18], tal efeito de supressão térmica é particularmente importante nos fluoretos. Nesse caso, o projeto da refrigeração do laser deve ser especialmente cuidadoso.

A dependência da intensidade emitida em função da temperatura é outro fator importante nesses materiais. Para decaimento exponencial Stalder *et al.* mostram que a intensidade de fluorescência é expressa como, $I(T) = I_0 \tau / \tau_R$. Sendo que τ_R é aproximadamente independente da temperatura para os cristais fluoretos e a forte diminuição no tempo de vida da fluorescência é atribuída ao processo não-radiativo.

Fig. 4.8-Eficiência quântica em função da temperatura LiSAF (curva em preto) e LiSGaF (curva em azul).

4.4-Efeito de conversão ascendente Auger (“upconversion”)

O processo de conversão ascendente Auger é um outro importante mecanismo de perda em cristais fluoretos dopados com Cr^{3+} [4.8, 4.19]. Esse processo envolve a interação de dois íons de Cr excitados no estado superior, nível metaestável 4T_2 , de forma que um íon é transferido para o nível fundamental 4A_2 enquanto o outro é promovido para o nível superior do estado excitado 4T_1 e seguido por uma relaxação de volta para o nível 4T_2 . O processo apresentado na Fig. 4.5(b) resulta na perda do fóton incidente de bombeio por

aquecimento da rede. A equação de taxa da população do estado excitado do Cr [4.19], N_2 , em função do tempo, é representado na Fig. 4.5(c), e pode ser expresso por:

$$\frac{dN_2}{dt} = \frac{\sigma I}{h\nu} N_1 - \frac{N_2}{\tau} - \gamma N_2^2 \quad (4.4)$$

em que σ é a seção de choque de absorção, I é a intensidade do laser de excitação, $h\nu$ a energia do fóton de excitação. τ é o tempo de vida de emissão e γ é a constante de conversão ascendente. A taxa de bombeamento é dada por $W_p = (\sigma I/h\nu)N_1$, as taxas de emissão espontânea e conversão ascendente são expressas por $W_e = N_2/\tau$ e $W_{up} = \gamma N_2^2$, respectivamente. A população total de íons de Cr^{+3} é dada por $N_0 = N_1 + N_2$, em que N_1 e N_2 são as populações do estado fundamental e estado excitado metaestável, respectivamente. A expressão (4.4), pode ser escrita na forma:

$$\frac{dN_2}{dt} = W_p - W_e - W_{up} \quad (4.5)$$

No caso em que não há luz incidente ($I=0$), a Eq.(4.5) descreve o decaimento do estado excitado que não é exponencial devido ao termo γ (processo Auger). O decaimento é exponencial no caso de baixa concentração de dopagem ou baixa intensidade de excitação em que $\gamma N_2^2 \ll N_2/\tau$. A Eq. (4.5) não pode ser resolvida facilmente, para casos em que o perfil do modo do laser de excitação é variável com o tempo [4.8].

A medida do parâmetro γ tem sido feita através da medida da forma de decaimento, $N_2(t)$, que não é exponencial. Isso pode ser calculado resolvendo a Eq. (4.4), no caso $I=0$, na forma:

$$N_2(t) = \frac{N_2(0)e^{-t/\tau}}{1 + \delta[1 - e^{-t/\tau}]} \quad (4.6)$$

em que $N_2(0)$ é a população no estado excitado em $t=0$ e $\delta=\gamma\tau N_2(0)$. O efeito de conversão ascendente no denominador da Eq. (4.6) atua na variação da inclinação da curva transiente da emissão, como pode ser observado na Fig. 4.9. Note que na ausência da conversão ascendente $\delta=0$, o gráfico de $N_2(t)$ é linear na escala momolog.

Fig. 4.9- Curvas teóricas do decaimento da emissão Eq. (4.6) para diferentes valores de δ ($\delta=0, 0.2, 0.5, 1$ e 5).

Na Fig. 4.10 são apresentados os resultados experimentais da fluorescência transiente obtidos por Payne *et al.* [4.8], para o cristal de LiSAF (51 % de Cr^{+3}). O experimento foi realizado para diferentes energias de excitação de um laser de corante pulsado no vermelho (em ressonância com a banda 4T_2), de tal modo que $N_2(0)$ é proporcional a energia do pulso E . Na ausência do efeito Auger ($\delta=0$) a curva de decaimento deve ser linear de acordo com o resultado obtido em baixa potência ($E=0.009$ mJ) da Fig. 4.10(a). Eles obtiveram um tempo de vida de $55 \mu\text{s}$, para o cristal de LiSAF (51% de Cr^{+3}). Esse valor é bem menor que $\tau_R=67 \mu\text{s}$ (Tabela 4.1) devido a alta concentração de Cr^{+3} das amostras. Nas Figs. 4.10 (b-d), as medidas de fluorescência resolvidas no tempo foram realizadas para valores mais alto de

energia (0,10 - 1,17 mJ). Os valores obtidos para δ via utilização da Eq. (4.6), foram $\delta=0.3-3.0$, sendo que Payne *et al.* mantiveram fixo o valor de $\tau=55 \mu s$, obtida a baixa energia de excitação. Foi possível determinar o parâmetro de conversão ascendente, cujo valor médio obtido para diferentes energias de excitação é $\gamma=(4,7 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Também foram realizadas medidas transientes de fluorescência para diferentes concentrações de Cr^{+3} em cristal de LiSAF, permitindo determinar a dependência de γ com a concentração de Cr^{+3} :

$$\gamma=0.4 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}+(8.5 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1})X_{\text{Cr}} \quad (4.7)$$

Segundo os autores, tal aumento linear de γ com a concentração de Cr^{+3} sugere que o processo de transferência de energia é assistido por migração [4.8].

O significado física do parâmetro de conversão ascendente pode ser entendido, definindo a população característica N_{char} , na forma:

$$N_{\text{char}}=(\gamma\tau)^{-1} \quad (4.8)$$

Deve-se notar que para $N_2(0)=N_{\text{char}}$ temos $W_e=W_{\text{up}}$, ou seja, N_{char} é definido como o valor da população do estado excitado em que a taxa de decaimento devido a emissão espontânea e conversão ascendente se igualam. Como exemplo, analisemos os resultados obtidos por Payne *et al.*, para LiSAF com 3 e 51% de Cr^{+3} , cujos $N_{\text{char}}=2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e $3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. Multiplicando os valores de N_{char} pela seção de choque de ganho, $\sigma_{\text{gan}}=3.2 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, é possível obter os coeficientes de ganhos característicos de 0.70 e 0.10 cm^{-1} , para 3 e 51 % de Cr^{+3} respectivamente. Assim, para o caso que se queira aplicar esses cristais como meio ativo para laser que necessite armazenamento de energia (como Q-switching), o laser precisará ser operado com coeficientes de ganho abaixo desses valores para permanecer eficiente.

Fig. 4.10- Curvas transientes de emissão para LiSAF com 51 % de Cr³⁺, para diferentes energias dos pulsos do laser de corante ($E = 0.009 - 1.17 \text{ mJ}$). As curvas foram ajustadas pela Eq. (4.6), e os valores obtidos são apresentados separadamente nas figuras (a), (b), (c) e (d). Para essa amostra $\alpha = 1.11 \text{ mm}^{-1}$, $L = 1.14 \text{ mm}$ e $V_{\text{eff}} = 0.35 \text{ mm}^3$ (Referência [4.8]).

4.5-Conceitos teóricos do estudo de eficiência quântica da fluorescência η , utilizando a técnica de LT

Neste trabalho estendemos o estudo da eficiência quântica da fluorescência η . É bem conhecido que a eficiência quântica da fluorescência pode ser medida com a técnica de LT, em que a amplitude do sinal, θ é expressa como vista no capítulo 3, por:

$$\theta = -\frac{P_e \alpha L_{\text{eff}}}{K \lambda_p} \left(1 - \eta \frac{\lambda_{\text{exc}}}{\langle \lambda_{\text{em}} \rangle} \right) \frac{ds}{dT} \quad (4.9)$$

em que P_e é a potência de excitação do laser para um material de espessura L , L_{eff} é a espessura efetiva da amostra de coeficiente de absorção α . η é a fração da energia convertida em calor, λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação e $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle$ é o comprimento de onda médio de fluorescência.

No caso em que se considera o processo de converção ascendente Auger, embora o decaimento não seja exponencial, podemos expressar a eficiência quântica, na forma:

$$\eta = \frac{W_R}{W_T} \quad (4.10)$$

sendo $W_R = N_2/\tau_R$ e $W_T = W_e + W_{\text{up}}$, em que $W_e = N_2/\tau$, $W_{\text{up}} = \gamma N_2^2$ como definido anteriormente.

De forma que a Eq. (4.10), pode ser expressa na forma:

$$\eta = \frac{\eta_T}{1 + \delta' n_2} \quad (4.11)$$

sendo $\delta' = \gamma \tau N_0$ e $n_2 = N_2/N_0$ a fração da população do estado excitado apresentada na Fig. 4.11, que pode ser calculada resolvendo a Eq. (4.4), no regime do estado estacionário. Para $\gamma=0$, obtemos $n_2 = S/(1+S)$, e para $\gamma \neq 0$ é possível obter a expressão:

$$n_2 = \frac{\sqrt{(1+S)^2 + 4\delta'S} - (1+S)}{2\delta'} \quad (4.12)$$

em que $S = I_M/I_s$ é o parâmetro de saturação, I_M é a intensidade média ao longo da espessura da amostra e da direção radial, e $I_s = h\nu/\sigma\tau$ é a intensidade de saturação. Para casos em que $n_2 \leq 1$, podemos fazer a aproximação:

$$n_2 \approx S(1 - \delta'S) \quad (4.13)$$

Fig. 4.11- (a) Simulação da fração de população do estado excitado, para o caso de um sistema de três níveis do Cr^{+3} , em função de S , para os casos (a-1) $\gamma=0$, (a-2) $\delta'=4$ e (a-3) $\delta'=38$ (b) Resultados teóricos da eficiência quântica da fluorescência para dois casos (b-1) $\gamma=0$, (b-2) $\delta'=4$ e (b-3) $\delta'=38$.

A expressão (4.9) pode ser escrita, substituindo a Eq.(4.11), considerando que quando a potência tende a zero, a eficiência quântica η tende a um valor η_T , de forma a facilitar o ajuste teórico dos resultados experimentais em função da potência de excitação do feixe do laser, na forma:

$$\frac{\theta}{P_e \alpha L_{eff}} = -\frac{ds/dT}{K \lambda_p} \left(1 - \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \frac{\eta_T}{(1 + \delta' n_2)} \right) \quad (4.14)$$

Sendo que a baixa potência ($\theta/P_e \alpha L_{eff}$), pode ser escrito:

$$\Theta_{LP} = \left(\frac{\theta}{P_e \alpha L_{eff}} \right)_{LP} = -\frac{ds/dT}{K \lambda_p} \left(1 - \frac{\lambda_{exc}}{\langle \lambda_{em} \rangle} \eta_T \right) \quad (4.15)$$

4.6-Resultados e discussões

4.6.1- Aplicação da técnica de LT para determinação dos parâmetros térmicos

Uma curva transiente de lente térmica é mostrada na Fig. 4.12. O ajuste teórico é realizado pela Eq. (2.57), semelhantemente a forma descrita no capítulo 3, para o vidro de silicato com ferro. Com isso, podemos determinar o tempo característico da formação da lente térmica t_c , e a sua amplitude que é proporcional a θ . Dessa forma, obtemos a difusividade térmica ($D= w_{oe}^2/4t_c$) e variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT , relacionado com θ pela Eq. 4.9. A condutividade térmica está relacionada à difusividade térmica, pela relação $K=\rho c_p D$, em que ρ é a densidade (g/cm^3) apresentado na Tabela 4.1, e c_p o calor específico (J/gK).

Fig. 4.12- Resposta transiente do sinal de LT em cristal de LiSGaF (4.7% de Cr^{+3}), na orientação $E \perp c$. $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ com 605 mW de potência. Obtemos os valores de $\theta = -(0.01174 \pm 0.00005)$ e $t_c = (1.44 \pm 0.02) \text{ ms}$.

As medidas de calor específicos dos cristais LiSAF e LiSGaF foram realizadas no departamento de Física de Maringá, e o seu comportamento em função da temperatura será

apresentado no próximo item desse capítulo. Para a temperatura de 15 °C o valor de c_p calculado é 0.757 J/gK para o cristal de LiSGaF e 0.8561 J/gK para o LiSAF. O calor específico molar (C_p) pode ser obtido na forma $C_p = c_p M$. Em que M é a soma das massas dividido pelo número total de elementos químicos do material. Por exemplo, para os cristais de LiSAF e LiSGaF, $M=26.17$ e 30.92 g/mol, respectivamente. O calor específico molar (J/molK) é independente da natureza do material, tendendo a altas temperaturas para um valor constante de aproximadamente 25 J/molK. Esse resultado é conhecido como a Lei de Dulong e Petit [4.20]. Isso significa que aproximadamente a mesma quantidade de calor é requerida por molécula para elevar um grau de temperatura, embora a massa da molécula seja diferente para cada material. Os valores obtidos experimentalmente para LiSAF e LiSGaF sob 100 °C, são: $C_p=25.54$ J/mol K e $C_p=24.85$ J/mol K, respectivamente.

A difusividade térmica, condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica, são tensores de segunda ordem, portanto esses parâmetros são diferentes de acordo com a orientação do cristal [4.21]. Os cristais de LiSGaF e LiSAF dopados com Cr^{+3} , foram investigados nas orientações apresentadas na Fig. 4.13. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 são apresentados os resultados obtidos para difusividade térmica para os cristais de LiSAF e LiSGaF. Os comprimentos de excitação utilizados foram 488 e 600.8 nm, e o laser de prova foi mantido fixo em 632.8 nm.

Na Tabela 4.4 são apresentados o resumo dos resultados médios que nós obtivemos para os cristais LiSAF e LiSGaF. O comprimento de onda do feixe de prova foi mantido fixo em 632.8 nm, portando os resultados obtidos para os dois comprimentos de onda de excitação devem ser aproximadamente iguais. Apresentamos na Tabela 4.5, algumas propriedades termomecânicas e termo-ópticas para outros materiais ópticos, a fim de possibilitar a comparação com os resultados obtidos para os cristais fluoretos.

Fig. 4.13- Orientação das amostras investigadas nesta tese. Para LiSAF (1 e 7% de Cr^{+3}) as medidas foram realizadas nas configurações (b) e (c), e os cristais de LiSGaF (4.7%) foram investigados na orientação(a), (b) e (c).

Cristal	Cr^{+3} (%)	$\lambda_{exc}(nm)$	D ($10^{-3} cm^2/s$)	$(\theta/P_e \alpha L_{eff})_{LP}$ (W^{-1})	ds/dT ($10^{-6} K^{-1}$)
LiSAF $E \perp c^*$	7	488	7.1 ± 0.7	0.379 ± 0.009	1.27 ± 0.08
LiSAF $E c$	7	488	8.1 ± 0.9	0.36 ± 0.03	1.20 ± 0.03
LiSAF $E \perp c^*$	1	488	7.5 ± 0.3	0.23 ± 0.02	0.78 ± 0.07
LiSAF $E \perp c^*$	7	600.8	7.4 ± 0.3	0.25 ± 0.03	1.20 ± 0.02
LiSAF $E c$	7	600.8	8.5 ± 0.7	0.34 ± 0.02	1.6 ± 0.1
LiSAF $E c$	1	600.8	7.4 ± 0.7	0.20 ± 0.01	0.94 ± 0.01

Tabela 4.2- Resultados obtidos para os cristais LiSAF, ($\lambda_{exc}=488$ e 600.8 nm). O erro nas medidas corresponde ao desvio padrão de conjuntos diferentes de medidas em diferentes posições.

<i>Cristal</i>	<i>Cr⁺³</i> (%)	<i>λ_{exc}</i> (nm)	<i>D</i> (10 ⁻³ cm ² /s)	<i>(θ/P_eαL_{eff})_{LP}</i> (W ⁻¹)	<i>ds/dT</i> (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
<i>LiSGaF</i> <i>E⊥c*</i>	4.7	488	7.5 ± 0.7	0.38 ± 0.03	1.34 ± 0.05
<i>LiSGaF</i> <i>Elc</i>	4.7	488	9.5 ± 0.3	0.43 ± 0.01	1.51 ± 0.08
<i>LiSGaF</i> <i>E⊥c</i>	4.7	488	4.4 ± 0.7	-(0.043 ± 0.006)	-(0.08 ± 0.02)
<i>LiSGaF</i> <i>E⊥c*</i>	4.7	600.8	7.8 ± 0.7	0.308 ± 0.02	1.6 ± 0.2
<i>LiSGaF</i> <i>Elc</i>	4.7	600.8	7.91 ± 0.07	0.334 ± 0.02	1.6 ± 0.2

Tabela 4.3- Resultados obtidos para os cristais de LiSGaF sob 15 °C (*λ_{exc}*=488 e 600.8 nm).

<i>Cristal</i>	% <i>Cr⁺³</i>	<i>D</i> (10 ⁻³ cm ² /s)	<i>(ρc_p)⁻¹</i> (J/cm ³ K)	<i>K</i> (W/mK)	<i>ds/dT</i> (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
<i>LiSGaF</i>	4.7	8.2 ± 0.7	0.3394	2.4 ± 0.2	1.5 ± 0.1
<i>LiSAF</i>	1	7.5 ± 0.3	0.3386	2.2 ± 0.1	0.86 ± 0.08
<i>LiSAF</i>	7	7.8 ± 0.3	0.3386	2.3 ± 0.1	1.3 ± 0.2

Tabela 4.4- Resultados médios finais obtidos para os cristais de LiSAF e LiSGaF, em 15^o C, para *λ_p*= 632.8 nm.

Na Tabela 4.6 são apresentados os coeficientes de absorção nas diferentes orientações em cristais de LiSAF e LiSGaF, realizados em 15 °C, nos comprimentos de onda 488 e 600.8 nm. Esses resultados serão utilizados para o cálculo de ds/dT. Utilizamos a expressão de Beer-Lambert, para determinação do coeficiente de absorção, e os resultados estão em bom acordo com os obtidos pelo espectro de absorção. Nas Tabelas 4.2 e 4.3 estão apresentados os

valores de $(\theta/P\alpha L_{\text{eff}})_{\text{LP}}$ obtidos a baixa potência do feixe de excitação (cerca de 100 mW), e ds/dT , foram calculados considerando $\eta \approx 1$.

<i>Cristal</i>	$(\rho c_p)^{-1}$ (Kcm ³ /J)	<i>K</i> (W/m °C)	β (10 ⁶ K ⁻¹)	dn/dT (10 ⁻⁶ K ⁻¹)
<i>YLF</i> <i>El</i> <i>lc</i>	0.32	5.8	8	-4.3
		7.2	13	-2.0
<i>YAG</i>	0.38	10.0	6.7	8.9
<i>Alexandrita</i>	0.33	23	4.4 <i>El</i> <i>la</i> 6.8 <i>El</i> <i>lb</i> 6.9 <i>El</i> <i>lc</i>	9.4 <i>El</i> <i>la</i> 8.3 <i>El</i> <i>lb</i>
<i>Gd₃Sc₂Ga₃O₁₂</i>	0.39	6.0	7.5	10.1
<i>CaF₂</i>	0.37	9.7	26	-11.5
<i>LiCAF</i> <i>El</i> <i>lc</i>	0.36	5.14	3.6	-4.6
		4.58	22	-4.2

Tabela 4.5- Comparação de propriedades para diferentes materiais ópticos, retirado da referência [4.21].

<i>Cristal</i>	<i>Cr⁺³</i> (%)	α (cm ⁻¹)	α (cm ⁻¹)	λ_{exc} (nm)
		<i>E</i> <i>lc</i> *	<i>E</i> / <i>lc</i>	
<i>LiSAF</i>	7	5.2 ± 0.1	3.1 ± 0.3	488
<i>LiSAF</i>	7	13 ± 1	22.2 ± 0.7	600.8
<i>LiSAF</i>	1	0.75 ± 0.08	0.55 ± 0.06	488
<i>LiSAF</i>	1	-	2.97 ± 0.3	600.8
<i>LiSGaF</i>	4.7	3.68	2.41	488
<i>LiSGaF</i>	4.7	5.19 ± 0.05	9.13 ± 0.3	600.8

Tabela 4.6- Valores do coeficiente de absorção α (cm⁻¹) dos cristais colquiriites, medido em λ_{exc} =488 e 600.8 nm à temperatura de 15 °C.

Outros trabalhos na literatura realizaram medidas de propriedades térmicas em cristais fluoretos. Na Tabela 4.7 são apresentados os valores encontrados para D, K, β , c_p e dn/dT . É possível observar uma diferença de valores da condutividade térmica (1.0-3.3) W/m °C. Os

valores obtidos nessa tese variam de (1.3-2.4) W/m⁰C, conforme a orientação do material investigado.

<i>Cristal</i>	<i>D</i> (10 ⁻³ cm ² /s)	<i>c_p</i> (J/gK)	<i>K</i> (W/m ⁰ C)	<i>β</i> (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	<i>dn/dT</i> (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	<i>Ref.</i>
<i>LiSAF Ellc</i>		0.842	3.3	-10	-4.0	VLOC
<i>E⊥c</i>			3.0	25	-2.5	[4.4]
<i>LiSAF Ellc</i>	10.8	0.842	3.1	-10		Payne <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>				19		[4.8]
<i>LiSAF Ellc</i>				-9	-4.0	Payne <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>				18	-2.5	[4.22]
<i>LiSAF Ellc</i>			1.68	-9.8		Richardson <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>			1.0	22.2		[4.23]
<i>LiSAF Ellc</i>			3.09	-10.0	-4.0	Perry <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>				18.8	-2.5	[4.2]
<i>LiSGaF Ellc</i>			3.6	0		Cassanho <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>			3.4	12		[4.9]
<i>LiSGaF Ellc</i>			3.6	-6		VLOC
<i>E⊥c</i>			3.4	13		[4.4]
<i>LiSGaF Ellc</i>				0		Smith <i>et al.</i>
<i>E⊥c</i>				12		[4.1]

Tabela 4.7- Comparação de propriedades para diferentes materiais ópticos, retirado da referência [4.21].

Na Fig. 4.12 é mostrado uma curva transiente para o cristal de LiSGaF 4.7% de dopagem de Cr⁺³, cujo formato da curva é característico de ds/dT negativo. A excitação do feixe de laser foi na direção E⊥c (Fig. 4.13(a)). Porém, como será apresentado no decorrer do capítulo para as orientações Ellc e E⊥c*, a curva transiente de LT é de sinal positivo, e o efeito térmico é relativo a contribuição média das duas orientações. Isso pode ser compreendido, analisando a Eq. (3.3), pois dependendo da orientação de excitação do cristal (Fig. 4.13) e o correspondente coeficiente de expansão térmico linear (β) da direção do eixo da espessura do material, é possível obter um sinal resultante de lente térmica positivo ou

negativo. É possível observar na Tabela 4.7 que dn/dT do cristal LiSAF é negativo, porém combinados aos outros termos da Eq. (3.3) (capítulo 3) gera como valor resultante um efeito térmico pouco intenso nesses materiais, comparado a outros materiais como vidros e polímeros. Para se ter uma idéia, artigos na literatura reportam que os cristais de LiSAF e LiCAF apresentam menos efeitos devido a formação de lente térmica comparados a cristais como alexandrita ou Ti: Al_2O_3 [4.2, 4.21]. O cristal de LiSGaF apresenta ser mais favorável do que os outros cristais colquiriites, devido ao seu menor valor de β . Com isso a diferença da expansão dos eixos ópticos a e c é diminuída, promovendo uma menor distorção induzida termicamente.

Eichenholtz *et al.* [4.15] são os únicos que aplicam o modelo de LT para obter resultados qualitativos dos parâmetros térmicos dos cristais colquiriites. Eles relacionam o inverso da distância focal induzida termicamente ao parâmetro dn/dT para materiais em forma de bastão (espessura maior do que o diâmetro do material), na forma:

$$f_{th}^{-1} = \frac{4L\Delta T}{r^2} \left[\frac{1}{2} \frac{dn}{dT} + \frac{1}{4} n_0^3 \beta Y (q_{11} + q_{22}) \beta + \frac{\beta r (n_0 - 1)}{L} \right] \quad (4.16)$$

Sendo n_0 o índice de refração, ΔT a diferença de temperatura entre o centro e a extremidade do material de espessura L e raio r . Na Fig. 4.14 (a) são mostrados os resultados que eles obtiveram para o cristal de LiSAF e LiSGaF, excitando os cristais com o orientação do campo elétrico paralelo ao eixo c, nos comprimentos de onda de 647 e 676 nm. O feixe de prova utilizado foi o laser de hélio-neônio 543.5 nm. Como resultado eles obtiveram que o comprimento focal térmico é aproximadamente inversamente proporcional a potência absorvida. Na Fig.4.14 (b) é mostrada a quantidade de potência de excitação convertida em calor em função da potência de excitação. Essas medidas comparativas foram realizadas para

os cristais de LiSAF, LiSGaF e LiCAF. Indicando que o cristal mais dopado apresenta uma maior efeito de origem térmica, e que a diferença nos valores de dn/dT e efeito fotoelástico contribuem para esse comportamento diferenciado para cada material.

Fig. 4.14- (a)Resultados experimentais da potência da distância focal térmica em função da potência absorvida (b)Aquecimento dos cristais fluoretos em função da potência do laser de excitação. Esses resultados foram retirados da referência [4.18].

4.6.2-Estudos em função da temperatura

Neste tópico, iremos abordar o efeito da temperatura nas propriedades térmicas de D , K e ds/dT , para os cristais de LiSAF e LiSGaF. Utilizamos amostras com baixa concentração de Cr^{+3} , afim de minimizar o processo Auger. Consideraremos o processo de supressão térmica da eficiência quântica η , apresentado na Fig. 4.8. A fração de energia convertida em calor ϕ , está relacionada com η , pela Eq. 2.60. Na Fig. 4.15, são apresentados os comportamentos de ϕ em função da temperatura para os cristais de LiSAF e LiSGaF. Os valores de $\langle \lambda_{em} \rangle$ medidos, por nós, para os cristais estão cerca de 5 % menores do que os valores apresentados na Tabela 4.1.

Fig. 4.15- ϕ em função da temperatura para os cristais de LiSAF e LiSGaF, utilizando $\langle \lambda_{em} \rangle = 802 \text{ nm}$ e $\langle \lambda_{em} \rangle = 799 \text{ nm}$, respectivamente.

Aplicamos a técnica de LT resolvida no tempo em função da temperatura da amostra. O material investigado foi colocado em um suporte que permite o controle da temperatura no intervalo de 25 a 330 °C (Fig. 3.3). Utilizamos o laser de He-Ne como feixe de prova e o argônio ($\lambda_{exc}=488 \text{ nm}$) como feixe de excitação.

Na Fig. 4.16 é mostrado uma curva transiente para o cristal de LiSGaF 4.7 % de dopagem de Cr^{+3} . O formato da curva é característico de ds/dT positivo e a excitação do feixe de laser foi na direção do campo elétrico de modo perpendicular ao eixo c do cristal ($E \perp c^*$).

Na Fig. 4.17 são mostrado os comportamentos da difusividade térmica em função da temperatura para os cristais de LiSAF (1% de dopagem de Cr^{+3}) e LiSGaF. (4.7% de dopagem de Cr^{+3}). É possível verificar que a difusividade térmica sofre uma diminuição de cerca de 32% para ambos cristais LiSAF e LiSGaF, num intervalo de temperatura (25- 130 °C).

Fig. 4.16- Curva transiente de LT para o cristal de LiSGaF 4.7% de Cr^{+3} ($E \perp c^*$). Esta medida foi realizada utilizando 199 mW de potência do feixe de excitação (488 nm), sob temperatura de 110 °C. Pelo ajuste teórico obtemos $\theta = (0.1725 \pm 0.0002)$ e $t_c = (1.537 \pm 0.008)$ ms ($L = 0.183$ cm).

Fig. 4.17- Difusividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo fechado em preto) e LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul). As amostras foram excitadas em 488 nm, na orientação $E \perp c^*$.

Na Fig. 4.18 são apresentados os resultados da difusividade térmica para o cristal LiSAF 1 % e 7 %, utilizando dois sistemas para controle de temperatura: o “forninho”(Fig. 3.3) e o Peltier (Fig. 4.19). É possível observar na figura, apenas uma pequena variação de D para os dois sistemas de aquecimento. Estamos apresentando o comportamento de D em função de temperatura em dois sistemas diferentes de controle de aquecimento, pois a temperatura medida é aparente. Essa temperatura corresponde ao valor medido no suporte do cristal. A temperatura interna no cristal pode ser um pouco diferente.

Fig. 4.18- Difusividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 1 e 7% de dopagem de Cr^{+3} . As amostras foram excitadas em 488 nm, na orientação $E \perp c^*$, utilizando dois sistemas de aquecimento do cristal.

Fig. 4.19- Porta amostra utilizado nas medidas de LT nos cristais fluoretos, cuja temperatura pode ser controlada utilizando um controlador de temperatura termoelétrico (Peltier), utilizando um termômetro digital

O comportamento do calor específico (c_p) das amostras nesse intervalo de temperatura é mostrado na Fig. 4.20, para o cristal LiSAF com 1 % de dopagem de Cr^{+3} (círculo aberto em preto), LiSGaF com 1 % de dopagem (círculo preenchido) e LiSGaF não-dopado (círculo aberto em azul). As curvas contínuas são ajustes teóricos por retas. E a relação de c_p com a temperatura, para os cristais LiSAF e LiSGaF, podem ser escritos na forma: $c_p^{\text{LiSAF}} (\text{J/gK}) = 0.8396 + 0.0011 \cdot T(^{\circ}\text{C})$ e $c_p^{\text{LiSGaF}} (\text{J/gK}) = 0.74481 + 0.000812629 \cdot T(^{\circ}\text{C})$. É possível verificar uma pequena variação do c_p em função da dopagem para os cristais de LiSGaF (0 e 1 % de dopagem de Cr^{+3}). E esses resultados são importantes para a determinação da condutividade térmica K , apresentado na Fig. 4.21. Os cristais de LiSAF (1% Cr^{+3}) e LiSGaF (4.7%) apresentam um comportamento similar em função da temperatura.

Fig. 4.20- Calor específico em função da temperatura, para o cristal LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo aberto em preto), LiSGaF com 1% de dopagem (círculo preenchido em preto) e LiSGaF não-dopado (círculo aberto em azul). Medida realizada pelo Prof. A Medina e Prof. M.L. Baesso da Universidade Estadual de Maringá.

Fig. 4.21- Condutividade térmica em função da temperatura para LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul) e LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto). As amostras foram excitadas em $E \perp c^*$ e aquecidas de $(20-280)^\circ\text{C}$.

Na Fig. 4.22 são apresentados os resultados para o cristal LiSAF 7 % , utilizando um Peltier para variação da temperatura, iniciando a 13°C e indo até 100°C . É possível observar uma grande variação do comportamento da difusividade com o inverso da temperatura para as medidas dos cristais na configuração $E \perp c^*$ e $E \parallel c$, sendo que apenas para baixa temperatura o valor obtido se aproxima do reportado na literatura. Utilizamos também o comportamento do calor específico do cristal LiSAF 1 % para calcular a condutividade térmica do cristal LiSAF 7%. Por outro lado, no comportamento da condutividade térmica para o cristal LiSGaF orientada com $E \perp c$, a condutividade é constante no intervalo de temperatura $(20-130)^\circ\text{C}$, sendo o valor médio de $K = (1.4 \pm 0.1) \text{ W/mK}$.

É importante destacar que na referência [4.24], já havia sido realizado um estudo de LT em função da temperatura, para o cristal de LiSGaF, e que um mesmo comportamento para a difusividade térmica em função da temperatura foi observado. Como consequência a condutividade térmica dos colquiriites investigados com a excitação do laser indicados na Fig. 4.13 (b-c), decresce com o aumento da temperatura, sendo que apenas para baixa temperatura seria possível se aproximar dos valores encontrados na literatura [4.4] de $K=3.0 \text{ W/m}^0\text{C}$, para o cristal de LiSAF e de $K=3.4 \text{ W/m}^0\text{C}$, para o cristal de LiSGaF (ver Tabela 4.7).

Fig. 4.22- Condutividade térmica em função da temperatura para LiSAF com 7% de dopagem de Cr^{+3} . Estas medidas foram realizadas na orientação da $E \perp c^*$, utilizando um Peltier para controlar a temperatura no intervalo de $(13-100)^0 \text{ C}$.

Na Fig. 4.23 são apresentados os resultados do coeficiente de absorção para os cristais LiSAF e LiSGaF, excitados em 488 nm, que serão utilizados para o cálculo de ds/dT em função da temperatura. O comportamento linear do coeficiente de absorção em função da temperatura foi ajustado pela equação de uma reta.

Fig. 4.23- Medidas do coeficiente de absorção α (cm⁻¹) para $\lambda_{exc}=488$ nm, em função da temperatura para LiSGaF com 4.7% de dopagem (circulo aberto em azul) e LiSAF com 1% de dopagem de Cr⁺³(círculo preenchido em preto). As medidas foram realizadas na configuração da Fig. 4.13(c).

As medidas transientes de LT em função da temperatura permitem a determinação do parâmetro θ , que normalizado pela potência de excitação P_e , L_{eff} e α , obtemos $\Theta=\theta/P_e\alpha L_{eff}$. Os resultados de Θ como função da temperatura são apresentados na Fig. 4.24 para LiSAF com 1 % de dopagem de Cr⁺³ e LiSGaF com 4.7 % de dopagem de Cr⁺³. Utilizando a Eq. (2.58) e considerando o comportamento teórico de ϕ em função da temperatura (Fig. 4.15), é possível determinar o parâmetro ds/dT . O comportamento de ds/dT em função da temperatura é praticamente constante para os dois colquiriites para temperaturas até cerca de 150 °C, com valor de $(7.2 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para o cristal de LiSAF e $(10.5 \pm 0.3) \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ para o LiSGaF. Esses resultados são mostrados na Fig. 4.25.

Fig. 4.24- Sinal de LT normalizada vs temperatura para LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto) e LiSGaF com 4.7% de dopagem (círculo aberto em azul). Usando potência do feixe de laser de excitação constante em 488 nm na direção $E \perp c^*$.

Fig. 4.25- ds/dT em função da temperatura para LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} (círculo preenchido em preto) e LiSGaF com 1% de dopagem (círculo aberto em azul). Usando o feixe de laser de excitação em 488 nm na direção $E \perp c^*$.

Por outro lado, considerando o parâmetro ds/dT constante em função da temperatura, é possível determinar o comportamento de η utilizando as Eq. (2.58) e Eq. (2.60). Na Fig. 4.26 são apresentados os valores de η em função da temperatura para os cristais de LiSAF com 1% de dopagem de Cr^{+3} e LiSGaF com 4.7 % de dopagem de Cr^{+3} , excitados em 488 nm na orientação $E \perp c^*$.

Fig. 4.26- η em função da temperatura para LiSAF com 1 % de dopagem de Cr^{+3} (círculo aberto em azul) e LiSGaF com 4.7 % de dopagem (círculo preenchido em preto). O ajuste foi realizado utilizando as Eq. (4.1), Eq. (4.2) e Eq. (4.3).

Na Fig. 4.27 são apresentados os comportamentos de Θ e ds/dT negativo em função da temperatura para o cristal de LiSGaF 4.7 % de Cr^{+3} , com a orientação $E \perp c$ e o seu eixo óptico c na direção da espessura do material. Nessa orientação o coeficiente de expansão linear β é aproximadamente nulo (Tabela 4.7), de forma que segundo a Eq. (3.3), $ds/dT \sim dn/dT = -1.4 \times 10^{-7} K^{-1}$ (valor médio no intervalo 20 – 140 °C).

Fig. 4.27- (a) Θ e (b) ds/dT em função da temperatura para LiSGaF com 4.7 % de dopagem de Cr^{+3} , na orientação $E \perp c$ ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$).

4.6.3-Estudos em função da intensidade do feixe de excitação

Nesta seção são apresentadas medidas transientes do feixe de prova He-Ne, utilizando a técnica de LT resolvida no tempo em função da potência do laser de excitação, nas linhas de $\lambda_{\text{exc}}=488 \text{ nm}$ (argônio) e $\lambda_{\text{exc}}=600.8 \text{ nm}$ (laser de corante rodâmina). A partir desses resultados obtivemos uma extensão da técnica de LT, que permite realizar o estudo da eficiência quântica em função da intensidade do feixe de excitação e determinar quantitativamente o parâmetro de conversão ascendente γ . Para isso é necessário que se conheça o tempo de vida de emissão τ e a população total de íons de Cr^{+3} , N_0 .

Para evitarmos o problema de aquecimento da amostra com o aumento da intensidade do feixe de excitação (e τ poder ser considerado uma constante), projetamos um porta amostra de metal, em que a amostra fica em contato direto com o metal em suas duas faces. A base do porta amostra é parafusada em um resfriador termoelétrico Peltier (Fig. 4.19), de forma que a temperatura possa ser controlada e mantida fixa abaixo da temperatura ambiente do

laboratório. A temperatura mais conveniente em que foi possível realizar as medidas de LT foi 15 °C, mas mesmo assim para as medidas acima de 500 mW, quando trabalhamos com a amostra de LiSAF (7 % de dopagem de Cr⁺³) e excitação em 488 nm, foi necessário diminuir a incidência do feixe do laser no material diminuindo o número de médias de aquisição (cerca de 16 médias).

Na Fig. 4.28(a) são mostradas as amplitudes da LT, proporcionais a θ , em função da potência de excitação para LiSAF dopado com 1% e 7% de Cr⁺³. Na Fig. 4.28(b) são apresentados $\Theta = \theta/P_e \alpha L_{eff}$ em função do parâmetro de saturação S , a linha pontilhada é o ajuste teórico utilizando as Eq. (4.14) e Eq. (4.12) e Eq. (4.3). O comportamento não linear observado, particularmente para a amostra mais dopada, é causado por extra deposição de calor via um processo de decaimento não-radiativo devido o efeito de conversão ascendente. Isso implica um decréscimo da eficiência de emissão com a potência de excitação, que é proporcional a S , mostrada na Fig. 4.28(c). Esses resultados experimentais podem ser ajustados pelas Eqs. (4.14) e (4.12), permitindo determinar Θ_{LP} ($\theta/P_e \alpha L_{eff}$ para S tendendo a zero) e δ' , em que γ é o único parâmetro desconhecido. Os valores médios obtidos quando excitados em 488 nm são $\gamma = 10.8$ e $19.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$ para LiSAF dopada com 1 % e 7 % de Cr⁺³, respectivamente, estando em bom acordo com os resultados obtidos com excitação em 600.8 nm.

Experimentalmente, o parâmetro de saturação S ($S = I_M/I_s$) é determinado por medida da potência do feixe de excitação incidente do material estudado, a intensidade perdida por reflexão R nas faces do cristal, diâmetro do feixe de excitação no foco w_0 , e a seção de choque σ . O cálculo de σ foi realizado por determinação do coeficiente de absorção ($\alpha = \sigma N_0$), considerando N_0 constante para cada cristal. Utilizando as expressões $I = 2P/\pi w_0^2$, $I_M = I_m/2 = I R L_{eff}/2L$, e $I_s = h\nu/\sigma\tau$, é possível determinar S .

Fig. 4.28- (a) Sinal de LT para diferentes potências do feixe de excitação em 488 nm. Os círculos preenchidos são os resultados LiSAF 1 % Cr^{+3} e círculos abertos para LiSAF 7% Cr^{+3} ($E \perp c^*$) (b) Θ em função do parâmetro de saturação S . Os valores de Θ_{LP} para os cristais de 1 e 7%, são: (0.25 ± 0.02) e $(0.38 \pm 0.01) W^{-1}$, respectivamente (c) Eficiência quântica da fluorescência em função de S . Os valores obtidos para $\delta' = (72 \pm 2)$ e $\delta' = (6.8 \pm 0.9)$ para os cristais com 7 e 1 % de Cr^{+3} , respectivamente.

Na Fig. 4.29 são mostrados os resultados para o cristal de LiSGaF 4.7 % de Cr^{+3} , orientado com $E \perp c$. Nesse caso o cristal exibe um ds/dT negativo, e devido o efeito térmico muito pequeno nessa orientação do cristal, dificulta a aplicação da técnica LT. Na Fig. 4.29(a) é mostrado Θ em função do parâmetro de saturação S , para o LiSGaF 4.7 % de Cr^{+3} , a linha pontilhada é o ajuste teórico em que foi utilizada as Eq. (4.14), Eq. (4.12) e Eq. (4.3). A Fig. 4.29(b) apresenta o comportamento da eficiência quântica em função de S . O parâmetro de conversão ascendente obtido é $\gamma = 8.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Fig. 4.29- Θ em função do parâmetro de saturação S , com excitação em 488 nm em LiSGaF (4.7% de Cr^{+3}) para $E \perp c$. O ajuste teórico utilizando as Eqs. (4.12) e (4.14), obtemos os valores de $-\Theta_{LP} = (0.045 \pm 0.002) \text{ W}^{-1}$ e $\delta' = (30.4 \pm 0.4)$ (b) η em função de S , o ajuste teórico com as Eq. (4.11) e Eq. (4.12), obtemos $\gamma = 8.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Na Tabela 4.8 são mostrados os valores obtidos de I_s , δ' e γ , para diferentes orientações de polarização do campo elétrico com relação ao eixo óptico dos cristais LiSAF e LiSGaF. A excitação foi realizada em 488 nm e 600.8 nm.

Cristal	Cr ⁺³ (%)	I _s (kW/cm ²) 488 nm	I _s (kW/cm ²) 600.8 nm	δ' 488 nm	δ' 600.8 nm	γ (10 ⁻¹⁶ cm ³ /s) 488 nm	γ (10 ⁻¹⁶ cm ³ /s) 600.8 nm
LiSAF E⊥c*	7	750 ± 20	230 ± 8	62 ± 4	65 ± 9	19.2 ± 0.6	17 ± 3
LiSAF Ellc	7	1150 ± 30	130 ± 8	80 ± 10	67 ± 8	22 ± 4	17 ± 2
LiSAF E⊥c*	1	730 ± 30	--	6 ± 1	--	10.8 ± 0.8	--
LiSAF Ellc	--	--	146 ± 8	--	6 ± 2	--	10 ± 2
LiSGaF E⊥c*	4.7	740	285	34.0 ± 0.2	40 ± 20	9.8 ± 0.2	10.8 ± 0.8
LiSGaF Ellc	4.7	1213	162	34.6 ± 0.6	30 ± 10	10 ± 2	10 ± 3
LiSGaF E⊥c	4.7	790 ± 30	--	30 ± 2	--	8.6 ± 0.8	--

Tabela 4.8-Resultados obtidos para os cristais LiSAF e LiSGaF, utilizando $\lambda_{exc} = 488$ e 600.8 nm (Os erros nas medidas correspondem ao desvio padrão de conjuntos diferentes de medidas em diferentes posições do cristal).

Nas Fig. 4.30 e 4.31 são apresentados os resultados experimentais das curvas transientes de LT e amplitude normalizada em função do parâmetro de saturação S, para os cristais de LiSAF 1 e 7% de Cr⁺³, excitados em 600.8 nm.

Fig. 4.30-Resposta transiente do sinal de LT em cristais de LiSAF (1 e 7% de Cr⁺³), na orientação Ellc, excitando em 600.8 nm, sob 65 mW de potência. Obtemos os valores de $\theta = (0.00659 \pm 0.00005)$ e $t_c = (0.51 \pm 0.02)$ ms, e $\theta = (0.0256 \pm 0.0001)$ e $t_c = (0.591 \pm 0.009)$ ms, para os cristais com 1 e 7 % de Cr⁺³, respectivamente.

Fig. 4.31- Θ em função do parâmetro de saturação S , $\lambda_{exc} = 600.8$ nm. Os círculos preenchidos são os resultados LiSAF de 1% e círculos abertos em azul para LiSAF com 7% de Cr^{+3} (Elle). O ajuste teórico utilizando as Eqs. (4.12) e (4.14), obtemos os valores de $\delta' = (60 \pm 10)$ e $\Theta_{LP} = (0.32 \pm 0.01) W^{-1}$, $\delta' = (6 \pm 2)$ e $\Theta_{LP} = (0.19 \pm 0.01) W^{-1}$ para cristais com 7 e 1 % de Cr^{+3} .

Nas Fig. 4.32 são apresentados os resultados experimentais de Θ em função do parâmetro de saturação S , para o cristal de LiSGaF 4.7 % de Cr^{+3} , excitados em 488 nm na orientação $E \perp c^*$, e em 600.8 nm na orientação Elle. O valor obtido para Θ_{LP} ($\lambda_{exc} = 600.8$ nm) é menor do que Θ_{LP} ($\lambda_{exc} = 488$ nm), como previsto teoricamente pela Eq. (4.14).

Como resultados das medidas de LT, observamos que os cristais de LiSGaF apresentaram uma significativa variação da amplitude Θ (aproximadamente 70 %), para diferentes amostras analisadas (sendo reprodutível para cada amostra). O valor médio do parâmetro γ para vários conjuntos de medidas, realizadas em função da potência de excitação

do laser de bombeio, é $\gamma=(10.0 \pm 0.2) \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$, quando excitados em 488 nm e $\gamma=(10 \pm 3) \times 10^{-16} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$ utilizando o laser de excitação em 600.8 nm.

Fig. 4.32- Θ em função do parâmetro de saturação S , $\lambda_{exc}=488$ e 600.8 nm . Os círculos preenchidos representam LiSGaF Ellc (4.7% de Cr^{+3}) e diamantes fechados em azul para LiSAF $E \perp c^*$ (4.7% de Cr^{+3}). Obtemos $\delta'=(34.2 \pm 0.8)$ e $\Theta_{LP}=(0.35 \pm 0.01) \text{ W}^{-1}$, e $\delta'=(39 \pm 2)$ e $\Theta_{LP}=(0.31 \pm 0.01) \text{ W}^{-1}$, para $\lambda_{exc}= 488$ e 600.8 nm , respectivamente.

Na Fig. 4.33 (a) é mostrada o comportamento de θ em função da potência do feixe de excitação, utilizando a técnica de LT com $\lambda_{exc}=488 \text{ nm}$ e $\lambda_p= 632.8 \text{ nm}$. Essas medidas foram realizadas em cristal de LiSAF dopado com 7 % de Cr^{+3} , a temperatura ambiente, utilizando um suporte de teflon para acomodar a amostra. Esse tipo de suporte dificulta a difusão de calor do material para o exterior e contribui para o aquecimento da amostra com o aumento da potência do feixe de excitação. Isso pode ser observado no acentuado comportamento não linear de θ a partir de aproximadamente 200 mW. A realização das medidas de LT em função da potência do feixe de excitação nessa situação, dificulta a discriminação do efeito de conversão ascendente do efeito de supressão térmica da fluorescência do material. Sendo necessário neste caso considerar os dois processos para a interpretação dos resultados.

Fig. 4.33- Medidas em cristal de LiSAF dopado com 7% de Cr^{+3} ($E_{\perp}c^*$) da (a) Amplitude da LT (proporcional a θ) em função da potência de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$), realizado a temperatura ambiente com a amostra posicionada em suporte de teflon. A linha pontilhada é o ajuste linear de uma reta (b) Θ em função de S . O ajuste teórico em linha pontilhada foi realizado pela Eq. (4.14) (c) Eficiência quântica em função do parâmetro de saturação. O ajuste teórico de η , considerando apenas o efeito de conversão ascendente, não explica os resultados experimentais para os valores mais altos de S .

É possível observar na Fig. 4.33(b) os resultados de Θ em função do parâmetro de saturação S , para LiSAF 7 % de Cr^{+3} . O ajuste teórico em linha pontilhada em azul foi realizado utilizando a Eq. (4.14) e Eq. (4.12), considerando apenas o efeito de conversão

ascendente Auger. Observe que para $S > 0.003$ o ajuste teórico não explica os resultados experimentais, diferentemente do que ocorre para o cristal de LiSAF mantido a temperatura constante em 15°C , apresentado na Fig. 4.28. É possível verificar que os resultados experimentais para os valores mais elevados de S , apresentam uma concavidade invertida com relação ao esperado teoricamente para o efeito Auger. Essa discrepância também pode ser observado no comportamento da eficiência quântica em função do parâmetro de saturação S (Fig. 4.33 (c)). O ajuste teórico utilizando as Eqs. (4.11) e (4.12) e considerando η_T constante, explica muito bem o comportamento de η apenas para baixos valores de S . Os resultados experimentais obtidos para altos valores de S desviam-se do ajuste teórico devido o efeito de supressão térmica da fluorescência promovendo o aquecimento do material.

Utilizando os resultados experimentais da Fig. 4.33 é possível estimar a temperatura da amostra com o aumento da potência do feixe de excitação. Para isso, iremos escrever a Eq. (4.11), na forma:

$$\eta_T = \eta(1 + \delta' n_2) \quad (4.17)$$

Usando a expressão acima, podemos usar os valores experimentais de $\eta(S)$ (Fig. 4.33 (c)) para obter $\eta_T(S)$. Então, utilizando a expressão para $\eta_T(S)$ (Eqs. (4.1)- (4.3)), podemos estimar os valores de temperatura correspondente a cada valor de S (Fig. 4.34). É possível verificar que a amostra de LiSAF (7 % de Cr^{+3}) atinge 61°C , quando excitada por cerca de 600 mW de potência em 488 nm.

Na Fig. 4.35 apresentamos novamente o comportamento da eficiência quântica em função do parâmetro de saturação S , para o cristal de LiSAF 7 % de Cr^{+3} da Fig. 4.33 (c). Porém dessa vez o ajuste teórico em bom acordo com os resultados experimentais, foi realizado considerando os processos de conversão ascendente e supressão térmica da

fluorescência. Obtidos utilizando a Eq. (4.11), considerando o comportamento da variação da temperatura com o parâmetro S (Fig. 4.34) e o valor de δ' (Tabela 4.8).

Fig. 4.34- *Variação da temperatura do cristal LiSAF (7 % de Cr⁺³) em função do parâmetro de saturação ($\lambda_{exc}= 488nm$), utilizando as técnicas de LT e fluorescência.*

Fig. 4.35- *η em função de S para LiSAF (7% de Cr⁺³), realizado a temperatura ambiente com a amostra posicionada em suporte de teflon . O ajuste teórico em linha pontilhada considera os efeitos Auger e supressão térmica da fluorescência.*

Medidas de tempo de vida da fluorescência em função da potência do feixe de excitação, no mesmo intervalo de potência investigado pela técnica de LT, apresentaram uma variação de (68.8-52.8) μs . Comparando esses resultados do tempo de vida em função da

potência, com as medidas de tempo de vida da fluorescência em função da temperatura (Eqs. (4.1)-(4.2)), foi possível estimar um aumento de temperatura do cristal de 50 °C. As medidas de fluorescência em função da temperatura foram realizadas, excitando o cristal com baixa potência do feixe de laser para evitar o efeito de conversão ascendente (Fig. 4.34).

A diferença da temperatura de aquecimento do cristal, pelos dois métodos (LT e fluorescência) é de 11 ° C. Essa variação pode ser devido a tempo distinto de exposição do cristal ao laser durante a medida, ou pelo fato de que o valor da temperatura atribuído ao material durante a medida da fluorescência, ser monitorada por um termômetro digital. Esse termômetro mede a temperatura aparente do cristal, pois está acoplado ao suporte da amostra.

É importante destacar que o diâmetro do feixe de excitação de um laser, a princípio, poderia variar com o aumento da potência. Isso implicaria a variação do parâmetro m da calibração da técnica LT. Porém o parâmetro V , que depende basicamente do laser de prova, manteria-se constante. Analisando a Fig. 3.11 do capítulo 3, é possível verificar que o parâmetro θ é pouco sensível a variação de m , enquanto a difusividade térmica é muito alterada com a variação do diâmetro do feixe de excitação. Portanto como as medidas de eficiência quântica em função do parâmetro de saturação S , utilizadas para a determinação do parâmetro de conversão ascendente são dependentes de θ e não de t_c , esse problema da variação do diâmetro do feixe (se houver) torna-se irrelevante.

4.7. Conclusão

Em resumo temos utilizado a técnica TL para determinação de η , que possibilita obter o parâmetro de conversão ascendente em sólidos visados para aplicação como meio ativo para lasers. Apresentamos os resultados de η em função de S (intensidade média do laser de excitação normalizado pela intensidade de saturação) para cristais da família dos fluoretos,

LiSAF com 1% e 7% de Cr^{+3} e LiSGaF com 4.7% de Cr^{+3} . A excitação foi realizada em regime cw sob 15° C, para eliminar o efeito de supressão térmica da fluorescência.

Verificamos em primeiro momento, por estudo do comportamento dos parâmetros térmicos de D, K e ds/dT , o aumento da amplitude de LT com a temperatura devido a supressão térmica da fluorescência e, posteriormente, o comportamento não linear θ vs P_{exc} devido o efeito do processo de conversão ascendente. Por fim, fizemos uma comparação dos resultados de amplitude do sinal de lente térmica, difusividade e condutividade térmica para os colquiriites, LiSAF e LiSGaF, em função da potência do feixe de excitação e temperatura da amostra, verificando uma grande semelhança de comportamento para os dois materiais. O fato de LiSGaF apresentar um parâmetro Auger pouco menor do que o LiSAF, torna o problema de aquecimento do material um pouco menos crítico.

Esses materiais apresentam uma diminuição da condutividade térmica com o aumento da temperatura, para as orientações $E_{\perp c}^*$ e $E_{\parallel c}$. Dessa forma um bom contato térmico é fundamental para evitar o problema de aquecimento do cristal, a fim de possibilitar a permanência de suas propriedades térmicas, permitindo obter um material com propriedades estáveis para se tornar conveniente para aplicação em fotônica.

Na Tabela 4.9 são comparados os valores obtidos de γ por diferentes grupos de pesquisa. Observamos uma variação considerável no parâmetro γ , que pode ser observado na Fig. 4.36, para o cristal de LiSAF e LiSGaF. A técnica utilizada para a determinação de γ foram medidas de fluorescência resolvida no tempo. Esse fator destaca a possibilidade de uma conveniente aplicação desta nova metodologia introduzida nessa tese aplicando a técnica de LT, que permite determinar o comportamento da eficiência quântica, e obter o parâmetro de conversão ascendente em função da potência do feixe de laser de excitação, bem como a simultânea caracterização térmica de ds/dT e da difusividade térmica do material investigado.

<i>Cristal</i>	<i>Cr⁺³</i> (%)	<i>γ</i> (10 ⁻¹⁶ cm ³ /s)	<i>Técnica</i> <i>utilizada</i>	<i>Grupo de Pesquisa</i>
<i>LiSAF</i> (20 ^o C)	1	10	LT	Este trabalho
	7	19		
	1.7	5.5	Fluorescência	Payne <i>et al.</i> [4.8]
	0.87	~2.5		
	2.9	~3		Barnes <i>et al.</i> [4.25]
	24.2	~9		
	2.2	~3.5	Fluorescência	Rapoport <i>et.al.</i> [4.26]
	7.4	~4.5		
	100	~30		
	7.4	11		Noginov <i>et al.</i> [4.5]
<i>LiSGaF</i> (10 ^o C)	4.7	10	LT	Este Trabalho
	3	1.32	Fluorescência	Noginov <i>et al.</i> [4.5]
	3.6	1.9		Balembois <i>et al.</i> [4.18]
	10	8.3		
	3	6.5		
	1.5	~3	Fluorescência	Barnes <i>et al.</i> [4.25]
	3.0	~3.4		

Tabela 4.9- Comparação dos resultados de conversão ascendente para cristais colquiriites

Fig. 4.36- Resultados do parâmetro de conversão ascendente obtidos por diferentes grupos de pesquisa para o cristal de LiSAF e LiSGaF. A reta em vermelha é o valor médio para os cristais de LiSAF e LiSGaF, utilizando a técnica de LT. A Eq. da reta é $\gamma=7.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} + (1.7 \times 10^{-36} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) \cdot N_0$

Capítulo 5

Aspectos gerais dos polímeros conjugados com ênfase em Polianilina

5.1-Introdução

Os polímeros conjugados começaram a despertar o interesse dos pesquisadores a partir da década de 70, porém pouco progresso tinha sido alcançado em aplicações tecnológicas dos sistemas poli-conjugados até 1992, quando foram publicados a síntese de poli(3-alquiltiofeno) solúveis e o desenvolvimento do processo de dopagem da polianilina [5.1- 5.3].

Os polímeros conjugados são normalmente investigados por duas razões principais:(1) em sua forma não dopada (semicondutores), os polímeros são usados na fabricação de dispositivos emissores de luz (LED), e mais recentemente, como meio ativo para laser; (2) no estado dopado, eles exibem uma condutividade muito alta, comparada aos metais [5.4].

A recente descoberta da eletroluminescência em polímeros semicondutores expande a possibilidade de uso desses materiais, visando suas aplicações comerciais em dispositivos que manipulam a emissão de luz. Há vários motivos para que isso ocorra. Primeiro, os polímeros semicondutores têm propriedades luminescentes que são comparáveis aos semicondutores inorgânicos. Segundo, a eficiência quântica externa da eletroluminescência de diodos emissores de luz utilizando polímeros conjugados (CPLED) é alta, por exemplo, cerca de 4 % (em 85 °C) para blendas de OC1C10-PPV e Bu-PBD (100 nm de espessura) [5.5] Além disso, existem variedades de comprimentos de onda de emissão nessas classes de materiais. Só na família do poli(fenileno vinileno) (PPV), cores na região espectral do vermelho, amarelo e azul foram observadas.

Outro ponto importante é que os polímeros são relativamente fáceis de serem sintetizados e produzidos de diferentes formas (como extensas áreas). Camadas finas de semicondutores podem ser obtidas por técnicas simples como “spin coating” e “dip coating” da solução do polímero, comparada à complexidade dos processos de altas temperaturas

usados na tecnologia inorgânica. Por fim, as propriedades mecânicas, como flexibilidade e elasticidade dos polímeros podem permitir a construção de novos dispositivos [5.6].

Algumas aplicações tecnológicas almejadas para os materiais orgânicos (moléculas pequenas e polímeros) são: diodos emissores de luz (LEDs), memória óptica [5.7], chips e integradores ópticos [5.8].

As propriedades de condução térmica de blendas de polímeros são propriedades fundamentais para processamento mecânico e verificação da mudança das micro-estruturas em materiais. As blendas poliméricas têm apresentado grande interesse, devido à possibilidade do desenvolvimento de uma nova classe de compostos com propriedades físicas mais convenientes. A mistura de polímeros é uma forma interessante de melhorar as propriedades químicas, físicas e mecânicas dos polímeros, comparados com os materiais feitos de um polímero apenas.

5.2-Polímeros Conjugados

A partir de 1974 com a realização da síntese do poliacetileno $(CH)_x$, um polímero orgânico, realizado por Shirakawa *et al.* do Instituto de Tecnologia de Tóquio, desencadeou o estudo de diversos outros polímeros [5.9]. Dessa forma surgiu uma nova área de pesquisa, denominada polímeros condutores ou polímeros conjugados. As estruturas de alguns polímeros conjugados são mostrados na Fig. 5.1.

A principal característica dos polímeros semicondutores é a presença da cadeia denominada conjugada em que a ligação química, entre os átomos de carbono na estrutura principal, é uma alternância de ligações simples e duplas. Desta maneira, existem ligações σ e π entre os átomos na cadeia conjugada. Os elétrons nas ligações σ são fortemente localizados

e formam uma ligação química estável. Por outro lado, os elétrons nas ligações π não são localizados e formam uma ligação muito mais fraca. Como resultado, pode-se pressupor que nas moléculas que contêm conjugação existam uma alta densidade de portadores de carga, que estão altamente deslocalizados (deslocalização π) sobre todos os átomos ao longo do comprimento da cadeia conjugada.

Os polímeros condutores e semicondutores possuem sua condutividade associada às ligações duplas. As cadeias conjugadas formam uma estrutura que possibilita a mobilidade dos elétrons fracamente ligados à cadeia. Alguns polímeros apresentam suas propriedades condutoras devido a deformações na cadeia polimérica (sólitons), e outros apresentam radicais catiônicos móveis (polarons) e dicatiônicos (bipolarons) [5.10]. A aplicação de um campo elétrico promove o deslocamento dos sólitons (ou polarons), ao longo da cadeia polimérica. O processo de condução elétrica nos polímeros conjugados [5.11] ocorre ao longo das cadeias poliméricas e também entre as mesmas, promovendo uma competição entre os processos intracadeia e intercadeia. O fato da dopagem normalmente não ser completamente uniforme em filmes provoca a formação de regiões altamente dopadas (ilhas metálicas) imersas em regiões não dopadas, dificultando a análise dos processos que ocorrem nesses materiais. A condutividade elétrica dos polímeros é dependente da mobilidade dos portadores de carga. Essa mobilidade é alterada por defeitos estruturais, que por sua vez são responsáveis pela interrupção do comprimento das conjugações.

Os polímeros conjugados apresentam também propriedades não-lineares devido à presença das ligações π . Suas propriedades ópticas não-lineares, como a geração do terceiro harmônico (THG), têm sido investigadas por técnicas como, mistura de ondas [5.12-5.14] e Z-scan [5.15-5.17].

Fig. 5.1- Estruturas químicas de alguns polímeros condutores (a) polipirrol (PPy), (b) politiofeno (PTh), (c) polianilina (PANI), (d) poli-p-fenileno e (e) poli(fenileno vinileno) (PPV).

5.3-Polianilina

5.3.1-Aspectos gerais

A polianilina (PANI) é um material que foi sintetizado em 1834 por Runge, e tem sido centro de interesse científico, principalmente a partir de 1977, quando realizaram o processo de dopagem do poliacetileno [5.18].

A relativa facilidade de síntese e dopagem da PANI, a grande estabilidade em temperatura ambiente tanto na base esmeraldina como na forma de sal esmeraldina (principalmente na forma isolante), a facilidade de solubilidade da PANI em alguns solventes orgânicos (possibilitando obter filmes auto-sustentáveis processáveis por solução casting), compatibilidade da PANI com outros polímeros (permitindo a obtenção de blendas poliméricas), foram os principais responsáveis pelo grande interesse em estudos desses polímeros condutores, tanto com relação as suas propriedades elétricas de condução, bem como suas propriedades ópticas [5.19-5.20].

Algumas aplicações desses materiais são: bateria recarregáveis de lítio e polianilina, diodos flexíveis emissores de luz utilizando a polianilina como eletrodo injetor de carga positivo e derivados de PPV, por exemplo como meio ativo e proteção contra corrosão de aço [5.21].

5.3.2-Estados de Oxidação

A composição química da polianilina na forma de base (não dopada) é representada pela fórmula geral mostrada na Figura 5.2, em que:(a) representa as unidades repetitivas reduzidas e (b) as unidades oxidadas [5.22].

Fig. 5.2- Estrutura geral da polianilina

A PANI é o produto da polimerização oxidativa da anilina. A variação do processo de polimerização da anilina permitem a formação de diferentes estados de oxidação da polianilina, designados por: base leucoesmeraldina ($y=1$), base protoesmeraldina ($y=0.75$), base esmeraldina EB ($y=0.50$), base nigranilina ($y=0.25$) e base pernigranilina ($y=0$).

Cada estado de oxidação pode existir tanto na sua forma de base (não condutora), como na forma de sal (condutora), através do processo de dopagem da base [5.23]. O processo de dopagem pode ser oxidativo ou por protonação com ácidos. Em nosso caso específico utilizamos o H_2SO_4 , para dopar a base esmeraldina (de coloração azul escura) para

obter a forma sal esmeraldina (verde escuro) através do processo de protonação, que será discutido no próximo item desse capítulo.

5.3.3-Mecanismo de dopagem

A polianilina, devido as suas propriedades ácido-base, é um dos polímeros que se diferencia dos demais por apresentar dopagem por protonação. Esse processo é reversível, podendo ser dopada por utilização de ácidos, como HCl ou H₂SO₄, e desdopada por utilização de bases como NH₄OH.

Na Fig. 5.3 é mostrado um esquema do processo de dopagem da polianilina pelo processo de protonação [5.24-5.27], em que a polianilina é transformada da forma de base esmeraldina (Fig. 5.3(a)) por adição de um ácido, em sal esmeraldina (Fig. 5.3(e)). Utilizando um ácido que possua um alto grau de dissociação em meio aquoso, de forma que os íons de Hidrogênio (H⁺) irão interagir com os átomos de nitrogênio imina (Fig. 5.3(b)), formando uma estrutura instável devido a presença das cargas positivas nos átomos de nitrogênio que estão próximos. Por ressonância na cadeia polimérica, um elétron da dupla ligação entre o átomo de nitrogênio e o anel quinóide migra para o anel benzênico (Fig. 5.3(c)). Com isso ocorre uma “quebra” das duplas ligações externas (elas ficam em ressonância) completando as ligações dos anéis, gerando um elétron próximo a cada átomo de nitrogênio, denominado radical cátion (Fig. 5.3(d)). Finalmente, o anel quinóide se torna um anel benzenóide (Fig. 5.3(e)) e o radical cátion é neutralizado eletrostaticamente pelo ânion (A⁻), obtendo-se a forma sal esmeraldina.

Fig. 5.3-Processo de dopagem da polianinila (EB)

5.4-Descrição do material polimérico investigado e preparação de filmes pelo método “casting”

A PANI foi sintetizada no estado de oxidação de base esmeraldina, via processo químico a partir da anilina, que permite a obtenção do polímero na forma de pó. A síntese química utilizou o agente oxidante peroxidissulfato de amônio ($NH_4S_2O_8$) em solução aquosa

de ácido clorídrico (HCl) 1 M. O produto resultante do processo de síntese, em forma de um pó verde escuro (sal de esmeraldina), após lavagens com acetona, foi tratado com hidróxido de amônio 0.1 M por 10 h, com subsequente lavagem com acetona e secado à vácuo por 24h, resultando na forma base esmeraldina (pó azul escuro metálico). A síntese química da polianilina, utilizada neste trabalho, foi realizada pela química Dra. Débora T. Balogh, do grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos.

O poli(vinil álcool) (PVA), utilizado em nosso trabalho é comercial de massa molecular 72000 e índice de refração linear $n_0=1.49 \pm 0.03$. A fórmula química do PVA pode ser expressa como: $(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n$, e é um polímero semi-cristalino [5.28-5.29]. A densidade do PVA utilizado nesse trabalho é $\rho= (1.0 \pm 0.2) \text{ g/cm}^3$ e de calor específico $c_p=1.51 \text{ J/gK}$. Esse polímero por apresentar uma boa solubilidade em dimetil sulfóxido $((\text{CH}_3)_2\text{SO})$, de índice de refração linear $n_0=1.48$, foi utilizado para realização da blenda polimérica PVA/PANI. Para isso foi usado o glutaraldeído (GLUT), como agente reticulador, que dependendo da quantidade utilizada permite uma maior formação dos domínios de PANI na blenda com PVA [5.29].

Os filmes auto-sustentáveis de PVA/PANI/GLUT/ H_2SO_4 foram preparados por diluição separadamente de 0.5 g de poli(vinil álcool) (PVA) e 0.009g de PANI em 15 ml de DMSO. Então, misturando e homogeneizando magneticamente cerca de 5 ml da solução de PVA, 1 ml da solução de PANI em um bequer, 0.35 ml de ácido sulfúrico (0.63 M), durante cerca de 10 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, adicionado 0.26 ml de solução de glutaraldeído (25% wt), em que a mistura não deve ser agitada magneticamente por mais de 2 minutos, pois a mistura tende a se reticular impossibilitando a sequência do processo para realização do filme. A solução foi colocada em uma placa de Petry e deixada reagir por 24 h em temperatura ambiente, seguida por mais 24 h a 50°C (Fig. 5.4). As espessuras dos filmes

usados em nossas investigações variaram de acordo com a série de produção do material (710- 860 μm).

A obtenção da blenda de PVA e PANI na forma de base esmeraldina, a partir do sal esmeraldina (forma em que o material foi inicialmente preparado), foi realizada através da imersão do polímero em solução aquosa de NH_4OH (0.15 M) por duas horas.

Fig. 5.4- *Aparato experimental para preparação de filmes poliméricos pelo método de "casting".*

Com o processo descrito acima, obtivemos filmes cujo espectro de absorção óptica é mostrado na Fig. 5.5. A solução preparada para a realização da blenda de PVA/PANI é a mistura de 0.0001 g/ml de PANI e 0.02778 g/ml de PVA, sendo que a relação em massa de PANI/PVA é 0.0036. Os espectros de absorção da blenda PVA/PANI são assinaturas dos espectros obtidos para amostra de PANI dopada (coloração esverdeada) e não-dopada (coloração azul). A banda na região do UV-Vis, da base esmeraldina, exibe duas transições eletrônicas. A transição de energia mais alta centrada em aproximadamente 327 nm (3.8 eV), devido à transição $\pi-\pi^*$. A natureza assimétrica dessa transição é entendida devido a presença

de duas transições $\pi-\pi^*$ muito próximas, resultantes de uma combinação de duas transições eletrônicas, uma centrada nos anéis benzenóides (342 nm) e outra, nos anéis quinóides (327 nm). A transição de mais baixa energia centrada em aproximadamente 600 nm (2.07 eV) é característica de uma banda de transferência de carga entre três anéis localizados (dois anéis benzenóides e um quinóide), sendo referido como um exciton molecular. Tal complexo é criado sob a ação da luz por uma transferência de carga parcial de dois anéis benzenóicos, adjacentes a um anel quinóide. A forma da polianilina condutora (sal de esmeraldina) via dopagem por protonação da EB com a exposição em ácidos protônicos, ou pela dopagem oxidativa da base leucoesmeraldina, apresentam picos de absorbância em aproximadamente 325 nm, 430 nm e em 790 nm. É importante destacar que as posições dos picos dependem do tipo de dopagem e se o polímero está no estado sólido, em solução ou coloidal. A absorção em 330 nm correspondem à transição $\pi-\pi^*$ dos grupamentos benzenóides. Os picos em 430 e 790 nm são atribuídos às bandas de excitações de poláron (radicais catiônicos móveis) [5.30].

Fig. 5.5- Espectro de absorbância de filme de PVA/PANI na forma de base esmeraldina (linha sólida) e na forma sal de esmeraldina, dopada com H_2SO_4 (linha pontilhada). Linha em azul é o espectro de emissão da blenda sob excitação em 340 nm e $\langle \lambda_{em} \rangle = 492$ nm (A medida do espectro de emissão foi realizada no Instituto de Química de São Carlos- USP).

Medida de microscopia eletrônica nas blendas de poli(vinil)-álcool e polianilina, em sua forma dopada por ácido sulfúrico, é mostrada na Fig. 5.6. Verificamos a formação de domínios de polianilina de cerca de 1 μm , similarmente ao reportado na referência [5.29]. As propriedades ópticas não lineares (n_{2f}) desses pequenos aglomerados de polianilina, serão estudadas com a aplicação da técnica de Z-scan (utilizando um laser de Nd:YAG, Q-switched e mode-locked). Por outro lado quando aplicamos as técnicas no regime cw: Z-scan e Lente Térmica, que são utilizadas para determinar as parâmetros termo-ópticos (D, K e ds/dT), estaremos investigando as propriedades térmicas do poli(vinil)-álcool, que constituem a grande parte da blenda polimérica.

Fig.5.6-*Varredura por microscopia eletrônica de um filme de PVA/PANI em sua forma dopada por H_2SO_4 .*

Numa primeira etapa deste trabalho estudamos as blendas poli(vinil-álcool) (PVA)-polianilina (PANI), dopadas com ácido sulfúrico em sua forma de filme e em solução, com PANI na forma sal e base esmeraldina, cuja técnica de preparação está bem estabelecida. Realizamos estudos ópticos e morfológicos para familiarização com os materiais em estudo,

bem como para conhecer suas limitações de aplicabilidade, como tempo de duração, forma de manusear e potências máximas de incidência das fontes de luz utilizadas, propriedades estas que serão importantes em nossas investigações de suas propriedades ópticas não lineares.

É importante salientar que essas amostras de blenda PVA/PANI dopadas com ácido sulfúrico possuem um tempo de durabilidade de aproximadamente 4 meses. Sua modificação a partir desse período, pode ser verificada visivelmente. Observa-se a mudança da sua coloração, esta se torna mais rígida e quebradiça. Nesse ponto ocorrem também mudanças em seu espectro de absorção em que a banda na região de 700 nm tende a se deslocar para 500 nm, característica de PANI não dopada. Por isso, várias séries de amostras foram preparadas durante o processo de coleta de resultados experimentais. É necessário também, afim de reprodução das amostras, realizar as misturas das soluções de PANI e PVA imediatamente antes da realização da mistura das soluções. Todos os espectros de absorção foram obtidos logo após a preparação das amostras poliméricas. As amostras em forma de filmes eram armazenadas em um dessecador, pois o PVA é higroscópico.

5.5-Descrição das soluções de polianilina investigadas

As amostras estudadas são soluções de PANI/PVA dissolvidas em dimetil sulfóxido (DMSO) com diferentes concentrações de PANI. As soluções de blendas foram preparadas por dissolução de poli(vinil álcool)(PVA) e PANI em DMSO, separadamente e então misturadas (em diferentes quantidades para cada amostra) e adicionadas em um bequer. Uma pequena quantidade de ácido sulfúrico foi adicionado nelas, para obtermos a PANI na forma sal esmeraldina. Com esse processo obtivemos amostras de soluções de PANI/PVA em DMSO, com as composições dadas na Tabela 5.1, e com espectro de absorção da Fig. 5.7. A

densidade e calor específico médios calculados para as soluções, levando em consideração a composição da amostra são $\rho=1.096\text{ g/cm}^3$ e $c_p=1.96\text{ J/gK}$.

<i>Soluções</i>	<i>PANI</i> <i>(10⁻⁵ g/ml)</i>	<i>PVA</i> <i>(10⁻³ g/ml)</i>	<i>PANI</i> <i>(10⁻⁶ mon/ml)</i>	<i>PVA</i> <i>(10⁻⁴ mon/ml)</i>
1	8.89	22.22	0.977	5.17
2	15.69	19.61	1.72	4.56
3	21.05	17.54	2.31	4.08
4	25.39	15.87	2.79	3.69
5	28.98	14.49	3.19	3.37
6	33.33	--	3.66	--

Tabela 5.1- Composição das amostras de PANI e PVA, utilizadas nas soluções de blendas investigadas com a técnica de LT.

Fig. 5.7- Espectro de absorção em soluções para diferentes concentrações de PANI (dopada com ácido sulfúrico): (0) 0 % PANI em peso, (1) 0.0079 % PANI, (2) 0.014 % PANI, (3) 0.019 % PANI e (5) 0.026 % PANI, e na forma não dopada (6) 0.033 % de PANI. Colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de comprimento.

Na Fig 5.8 são mostrados os espectros de emissão das soluções de PVA/PANI dissolvidas em DMSO, dopadas por H₂SO₄. Utilizamos o sistema experimental para medida da fluorescência em função do comprimento de onda, descrito no capítulo 3. As amostras colocadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de espessura, foram excitadas por um laser da Coherent DPSS de Nd:YAG , cw operando em 532 nm, com potência de 230 mW. A

decomposição espectral do espectro de emissão permite determinar a existência de duas bandas situadas em (600 ± 5) e (650 ± 20) nm, para a solução menos concentrada e, (590 ± 2) e (631 ± 6) nm, para a solução mais concentrada. Observamos um decréscimo considerável da banda de fluorescência em 600 nm, com o aumento da concentração de polianilina. Isto pode ser entendido devido a variação da eficiência quântica da fluorescência com a concentração de PANI e, possivelmente devido à existência de re-absorção dos fótons emitidos, uma vez que a absorção da solução em torno de 600 nm é provável de ocorrer. Por outro lado, há um aumento da banda na região de 630 nm, com o aumento da concentração, confirmando a suposição de re-absorção de fóton.

Fig.5.8-Espectro de emissão das soluções de PVA/PANI dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO. Os pontos em círculos abertos em azul são referentes aos resultados experimentais, da solução com 0.0347 % de PANI, e os círculos em preto a solução com 0.011 % de PANI. As linhas contínuas e pontilhadas, em azul e preto, são referentes ao processo de decomposição espectral, das amostras mais e menos concentradas, respectivamente.

Na Tabela 5.2 são listados as composições das soluções de polianilina dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO, estudadas com a TZSTP. Na Fig. 5.9, os espectros de absorbância

para PANI dopada e não-dopada com H₂SO₄. A ausência de PVA na solução não apresenta nenhuma mudança significativa na forma do espectro de absorbância.

Soluções	PANI (10 ⁻⁴ g/ml)	PANI (10 ⁻⁶ mon/ml)	N _{PANI} /N _{DMSO} (x10 ⁻⁴)
1	0.555	0.61	0.459
2	0.901	0.99	0.745
3	1.55	1.70	1.28
4	2.08	2.29	1.72
5	2.52	2.76	2.08
6	2.898	3.19	2.40
7	4.17	4.58	3.44
8	5.13	5.64	4.24
9	6.67	7.32	5.51

Tabela 5.2-Composição das amostras de soluções de PANI não-dopadas e dopadas com H₂SO₄ dissolvidas em DMSO, investigadas com a TZSTP. As amostras são dopadas por adição de H₂SO₄.

Fig. 5.9- Espectro de absorbância em soluções para diferentes concentrações de PANI (dopada e não-dopada com ácido sulfúrico): (2) 0.00822 % de PANI, (3) 0.0141 % PANI, (4) 0.019 % de PANI, (6) 0.026 % PANI e (8) 0.0468 % PANI. Colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de comprimento.

Na Fig. 5.10 são apresentados os espectros de emissão para as soluções de PANI dopada com ácido sulfúrico, dissolvidas em DMSO. As amostras colocadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de espessura foram excitadas por um laser de Nd:YAG cw operando em 532 nm, com potência de 230 mW. A decomposição espectral do espectro de emissão permite determinar a existência de duas bandas situadas em (570.6 ± 0.3) e (615.4 ± 0.9) nm, para a solução mais concentrada (Amostra 8 da Tabela 5.2) e, (571.9 ± 0.2) e (616 ± 1) nm, para a solução menos concentrada (Amostra 2 da Tabela 5.2). Observamos um comportamento parecido com o que ocorre na solução de PVA e PANI, um decréscimo da banda de fluorescência em 571 nm e 616 nm, com o aumento da concentração de polianilina.

Fig. 5.10- Espectro de emissão das soluções de PANI dopadas com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO. Os pontos em círculos abertos preto são referentes aos resultados experimentais da solução 2 (Tabela 5.2), e os círculos em vermelho a solução 8 (Tabela 5.2). As linhas contínuas e pontilhadas, em preto e vermelho, são referentes ao processo de decomposição espectral, das amostras menos e mais concentradas, respectivamente.

Capítulo 6

Propriedades térmicas e ópticas dos polímeros

6.1-Propriedades térmicas dos polímeros

6.1.1-Resultados experimentais das propriedades térmicas e ópticas das soluções de PANI

Propriedades termo-ópticas das soluções da blenda de poli(vinil-álcool) (PVA)-polianilina (PANI), dopada com ácido sulfúrico, foram obtidas em função da concentração da PANI (base esmeraldina). Utilizamos a técnica de LT no modo cw, e apresentamos os resultados obtidos para a difusividade térmica (D) e variação do índice de refração com a variação da temperatura (dn/dT).

Na Fig. 6.1 são mostradas as curvas transientes para diferentes concentrações de PANI diluídas em solução de DMSO. Os espectros de absorção correspondentes a essas amostras são mostradas na Fig. 5.7. As medidas foram realizadas sob excitação de 151 μ W de potência do laser de argônio em 457.9 nm e utilizando o He-Ne como laser de prova.

O efeito térmico típico de $dn/dT < 0$ para o solvente DMSO é apresentado na curva da Fig. 6.2(a), e podemos observar a variação linear de θ com a potência de excitação na Fig. 6.2(b).

Na Fig. 6.3 estão apresentados os resultados obtidos para difusividade térmica, que sofre um pequeno aumento em função da porcentagem de PANI (0.0079 %-0.026 %). Sendo que o valor médio obtido para a difusividade térmica e para condutividade térmica calculada para as soluções 1-5 (Fig. 6.1), são: $D=(1.08 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $K=(2.32 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ W/cmK}$, respectivamente. Os valores de $\rho= 1.095 \text{ g/cm}^3$ e $c_p= 1.96 \text{ J/gK}$, calculados para as soluções (considerando a concentração de PANI em cada solução), são praticamente constantes para as diferentes concentrações. Os valores de difusividade térmica das soluções de PVA/PANI são muito próximos do valor que nós obtivemos para o solvente DMSO, $D=(1.05 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Fig. 6.1- Sinal transiente de LT sob excitação de um feixe de $136 \mu W$ ($\lambda_{exc}=457.9 \text{ nm}$) para diferentes concentrações (1) 0.00794 %, (2) 0.01405 %, (3) 0.0189 %, (4) 0.0228 % e (5) 0.0261 % de PANI (dopada com ácido sulfúrico) diluída em DMSO ($L= 2 \text{ mm}$). Utilizando a Eq. (2.57) para ajustar os resultados experimentais, obtemos: (1) $\theta=-(0.08243 \pm 0.0001)$ e $t_c=(2.90 \pm 0.01) \text{ ms}$, (2) $\theta=-(0.1449 \pm 0.0003)$ e $t_c=(2.82 \pm 0.02) \text{ ms}$, (3) $\theta=-(0.1905 \pm 0.0004)$ e $t_c=(2.84 \pm 0.02) \text{ ms}$, (4) $\theta=-(0.2139 \pm 0.0004)$ e $t_c=(2.85 \pm 0.02) \text{ ms}$ e (5) $\theta=-(0.2527 \pm 0.0004)$ e $t_c=(2.91 \pm 0.02) \text{ ms}$.

Fig. 6.2- (a) Sinal transiente de LT para o solvente DMSO sob 16 mW de potência ($\lambda_{exc}=457.9 \text{ nm}$). Obtivemos um $\theta=-(0.0722 \pm 0.0001)$ e $t_c=(2.85 \pm 0.02) \text{ ms}$ (Configurações da técnica de LT, $m=28.34$ e $V=1.717$) (b) θ em função da potência do laser de excitação.

Fig. 6.3- Difusividade térmica em função da concentração de PANI (dopada com H_2SO_4) dissolvida em DMSO.

Na Fig. 5.8 do capítulo 5, estão apresentados os espectros de emissão para as soluções de PVA/ PANI, o valor obtido para o comprimento de emissão médio é $\langle \lambda_{\text{em}} \rangle = 623 \text{ nm}$. Uma vez que essas soluções de PVA/PANI fluorescem, os valores de θ obtidos das curvas transientes de LT, são proporcionais a $\phi \text{dn}/\text{dT}$ (Eq. 2.58), sendo que no caso de amostras líquidas $\text{dn}/\text{dT} = \text{ds}/\text{dT}$. Os valores de eficiência quântica η podem ser obtidos em função da concentração de PANI, pois conhecemos o valor de $(\text{dn}/\text{dT})_{\text{DMSO}} = -(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ do solvente DMSO (Fig. 6.4). Esse parâmetro foi obtido por medidas de índice de refração em função da temperatura utilizando um refratômetro Pulfrich-Refraktometer PR2, no comprimento de onda de 546.1 nm. Na literatura, o valor encontrado para esse solvente DMSO é de $\text{dn}/\text{dT} = -3.58 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [6.1]

A Eq. 2.58 pode ser escrita para amostras líquidas na forma $\Theta = -(\phi \text{dn}/\text{dT})/K\lambda_p$, em que $\Theta = -\theta/P_e \alpha L_{\text{eff}}$ e ϕ está relacionada a eficiência quântica pela Eq. (2.60). Na Fig. 6.5(a) são apresentados os resultados de $\phi \text{dn}/\text{dT}$ em função da concentração de PANI. De forma que, ϕ pode ser obtida pela razão $\phi = \Theta_{\text{solução}} / \Theta_{\text{DMSO}}$, sendo $\Theta_{\text{solução}}$ e Θ_{DMSO} , referentes aos

parâmetros térmicos da solução de PVA/PANI dissolvidas em DMSO e DMSO (que não é fluorescente), respectivamente. A variação da eficiência quântica em função da concentração de PANI é mostrada na Fig. 6.5(b). Observamos um decréscimo de η em função do aumento da concentração de PANI, em acordo com os resultados dos espectros de emissão em função da concentração (Fig. 5.8).

Fig. 6.4- Medida do índice de refração em função da temperatura para o solvente DMSO, em $\lambda=546.1\text{ nm}$. O valor obtido é $dn/dT=-(4.3\pm0.2) \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$

Fig. 6.5- (a)- $\phi\, dn/dT$ em função do porcentagem de PANI na solução de PANI/PVA dissolvidos em DMSO (b)Comportamento da eficiência quântica em função da concentração de PANI ($\lambda_{exc}= 457.9\text{ nm}$).

Na referência [6.2] são realizados estudos dos parâmetro térmicos como, condutividade térmica, difusividade térmica, atividade térmica e capacidade de calor volumétrica, para os polímeros de PVA e polivinil acetato (PAVc), dissolvido em água, dimetil formamide e benzeno. As medidas foram realizadas em função da concentração do polímero diluído no solvente e da variação de temperatura, que mostram forte dependência com esses parâmetros.

Na Tabela 6.1, são apresentados valores das propriedades térmicas de algumas soluções ou solventes. Com isso, é possível comparar com maior facilidade a ordem de grandeza desses parâmetros.

<i>Solvente</i>	<i>dn/dT</i> (10 ⁻⁴ K ⁻¹)	<i>ρ</i> (g/cm ³)	<i>c_p</i> (J/gK)	<i>D</i> (10 ⁻³ cm ² /s)	<i>K</i> (W/mK)	<i>v_s</i> (m/s)
ETILENOGLICOL [6.3]	-2.45	1.1088	2.42	0.95	0.256	1600-1660
DMSO (CH ₃) ₂ SO [6.1]	-3.58	1.10041 20 1.0616 60	1.96			
CCL ₄ [6.4]	-5.8				0.102	
PDA/TOLUENO [6.5]	4.2	0.867	1.67		0.135	
BENZENO [6.4, 6.6]	-6.4				0.144	1170-1300
ACETONA [6.4, 6.6]	-5.0				0.160	1050-1190
METANOL [6.6, 6.7]	-3.9			1.0	0.201	1000-1210
ÁGUA [6.3, 6.6, 6.7]	-(0.8-0.9)	0.998	4.18	(1.4-1.43)	0.611 -0.595	1460-1500

Tabela 6.1–Propriedades térmicas de solventes, em que *ρ* é a densidade, *c_p* calor específico, *K* condutividade térmica e *v_s* a velocidade de propagação do som.

6.1.2-Resultados experimentais das propriedades térmicas e ópticas dos filmes de blendas de PANI e PVA

Propriedades térmicas e ópticas de blendas de poli(vinil álcool)-polianilina foram medidas, inicialmente, com a TZSRF e posteriormente, com a técnica de LT resolvida no

tempo. Os resultados obtidos com excitação no regime cw indicam que a modulação de fase tem origem térmica. Determinamos informações úteis dos coeficientes termo-ópticos (ds/dT) e da difusividade térmica (D) para a concentração específica usada em nossa blenda, em função do comprimento do feixe de excitação e em função da temperatura.

A técnica de Z-scan com análise de Fourier (descrita no capítulo 3) foi utilizada num primeiro momento para investigação da origem da modulação de fase da blenda de poli(vinil álcool)-polianilina (PVA/PANI) no regime de laser contínuo (cw), pois é adequada para discriminar processos de origem térmica e eletrônicos não linear. No capítulo 3 é possível obter detalhes a respeito da teoria da técnica de Z-scan resolvida em frequência. Os lasers utilizados em nossas medidas foram o laser de argônio (488 e 514.5 nm) e um laser de He-Ne sintonizável (604, 611.9 e 632.8 nm), a intensidade da luz foi atenuada para menos 1 mW para evitar queimadura nas amostras. Afim de determinar D e ds/dT , consideramos que $\Delta\phi_0 = \Delta\phi_{TH}$, sendo $\Delta\phi_{TH}$ a variação de fase térmica não-linear induzida, expressa por [6.8, 6.9]:

$$\Delta\phi_{TH} = -\frac{3.2P_e\alpha L_{eff}}{K\lambda}\phi\frac{ds}{dT} \quad (6.1)$$

em que P_e é a potência do feixe de excitação do material de espessura L , coeficiente de absorção α e com uma condutividade térmica K . ϕ é a fração de energia que é transformada em calor por fonôn.

O procedimento experimental da TZSRF é similar ao realizado para as medidas do cristal de rubi, apresentada no capítulo 3. Medimos ΔR_{pv} na blenda de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 (Fig. 6.6), como função da frequência do chopper. Os resultados experimentais são mostrados na Fig. 6.7 (a), e foram ajustados por uma função exponencial. O ajuste teórico

que descreve a relação de $\Delta z_{pv}/z_0$ em função da frequência de modulação do chopper, permite obter o tempo de relaxação térmica, na posição de pico z_p , pela expressão:

$$t_c = \frac{w^2(z_p)}{4D} = \frac{w_{0e}^2}{4D} \left[1 + \left(\frac{z_p(f)}{z_0} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

Em que w e w_{0e} , são os raios do feixe de excitação na posição do material investigado e na cintura do feixe de laser de excitação, respectivamente. Substituindo o resultado da Eq. (6.2) na Eq. (3.16), observando que o valor de T_1 será substituído por t_c , é possível realizar o ajuste teórico. Na Fig. 6.7 (b) são apresentados, em círculos abertos, os resultados experimentais de ΔR_{pv} em função da frequência de modulação do chopper. Em linha contínua, está o ajuste teórico utilizando a Eq. (3.16), que possibilita a determinação de ds/dT , por substituição de $\Delta T(z,0)$, pela expressão:

$$\Delta T(z,0) = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta \phi_{TH}| \quad (6.3)$$

Com esse método, podemos determinar o valor dos parâmetros ds/dT e D , para cada conjunto de curvas de Z-scan em função da frequência do chopper.

Fig. 6.6- Medida de Z-scan em blenda de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 , com excitação em 604 nm e frequência do chopper em 300 Hz. A intensidade do feixe no foco utilizada foi $I_0=109 \text{ W/cm}^2$, $\alpha=11.8 \text{ cm}^{-1}$ e fator de abertura $S=0.03$.

A Fig. 6.6 mostra uma medida típica de Z-scan em 604 nm, em que o pico de transmitância ocorre para $z < 0$, característica de uma não linearidade negativa, como discutida na referência [6.10]. Medidas com a fenda circular aberta não deram indicação de nenhuma absorção não linear para as baixas intensidades que utilizamos nas medidas.

Fig. 6.7- (a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper e ajuste teórico (linha sólida) com uma função exponencial para o filme de PVA/PANI dopada H_2SO_4 ($L=830 \mu m$) sob excitação de $560 \mu W$ em 604 nm, usando a TZSRF, e (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.16). Os valores obtidos foram $D=(1.00\pm0.04)\times10^{-3} cm^2/s$ e $ds/dT=-7.2\times10^{-5} K^{-1}$.

A origem da não linearidade foi investigada pelas medidas de ΔZ_{pv} (Fig. 6.7(a)), e a dependência de $\Delta Z_{pv}/z_0$, com a frequência do chopper utilizado para modulação do feixe de laser é típico de efeito térmico, diferentemente do que ocorre para o cristal de rubi (Fig. 3.19(a)), que é uma constante. Para baixas frequências, há considerável difusão de calor dentro da amostra no tempo que depende do feixe de laser, resultando em um largo ΔZ_{pv} . A lente induzida termicamente se torna mais larga do que o perfil Gaussiano do feixe de laser, resultando em um ΔZ_{pv} maior, como se um maior valor do parâmetro de Rayleigh, z_0 ($z_0=\pi w_0^2/\lambda$, w_0 é o raio do feixe no plano focal) estivesse sendo usado. Quando a frequência

aumenta, o tempo de relaxação térmico é mais longo do que o período do chopper, não havendo tempo suficiente para a difusão do calor. Assim, a lente térmica que segue um perfil Gaussiano do feixe e ΔZ_{pv} tende ao valor $1.7 z_0$, como observado em filmes de poliestireno dopado com o corante azobenzeno “Disperse Red 1” [6.11].

Na Fig. 6.7, mostramos a aplicação da TZSRF em função da frequência da modulação do feixe de luz, para a blenda PVA/PANI dopada com ácido sulfúrico. Com esse processo, nós obtemos o valor médio de $ds/dT = -(10 \pm 3) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $D = (1.0 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, utilizando como fonte de excitação o laser de argônio (488, 514 nm) e He-Ne sintonizável (604, 611.9 e 632.8 nm), à temperatura ambiente.

Na Fig. 6.8 é retratado os resultados para PVA/PANI não dopada, aplicando TZSRF em função da frequência de modulação do feixe de luz. As medidas foram realizadas em dois comprimentos de onda (514 e 488 nm) e os valores obtidos foram: $D = (1.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ e $ds/dT = -(8 \pm 1) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Verificada a origem térmica da não linearidade por utilização da TZSRF, empregamos a técnica de LT resolvida no tempo para determinação dos parâmetros térmicos na blenda de PVA/PANI. O formalismo da TZSRF foi desenvolvido em materiais que apresentam predominantemente efeito de origem eletrônica [6.12]. Como é o caso da maioria dos cristais dopados com Cr^{+3} , por exemplo rubi e aluminato de gadolínio. Nesse caso, a teoria considera que a população remanescente no estado excitado, é descrita por um termo exponencial relacionado à descarga dos estados remanescentes e outro termo exponencial correspondente a excitação do estado fundamental para um estado intermediário [Apêndice D]. Por outro lado, para efeitos de origem térmica, a função exponencial rigorosamente não poderia ser utilizada. Porém os resultados obtidos com as duas técnicas TZSRF e LT estão em bom acordo.

Fig. 6.8-(a) Dependência de ΔZ_{pv} em função da frequência do chopper e ajuste teórico (linha sólida) para o filme de PVA/PANI ($L=860 \mu m$) sob excitação de $500 \mu W$ em $514 nm$ ($I_0=162.5 W/cm^2$), usando a TZSRF (b) ΔR_{pv} versus a frequência de modulação e ajuste teórico (linha sólida) utilizando a Eq. (3.16). Os valores de $D= 1.1 \times 10^{-3} cm^2/s$ e $ds/dT=-7.6 \times 10^{-5} K^{-1}$.

Na Fig. 6.9 é mostrado um sinal transiente típico da TL, para o filme de poli(vinil-álcool) com um laser de excitação em $514.5 nm$ e um feixe de laser de prova em $632.8 nm$, que se comporta sob excitação do laser como um lente divergente. Utilizando a Eq. (6.2) é possível calcular a difusividade térmica $D=(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-3} cm^2/W$, sendo que o erro na medida foi calculado como desvio médio para medidas realizadas em função da potência do feixe de excitação.

Fig. 6.9- Sinal transiente de LT para filme de PVA ($L \approx 800 \mu\text{m}$) sob 2.4 mW do feixe de excitação em 514.5 nm. Os valores obtidos foram $\theta = -(0.04871 \pm 0.0001)$ e $t_c = (4.01 \pm 0.04)$ ms. Os valores geométricos da técnica de LT foram $m = 20.61$ e $V = 1.816$

O arranjo experimental utilizado para as medidas de LT é apresentado no capítulo 3. As investigações com a técnica de LT nas amostras de blenda de poli(vinil-álcool)-polianilina foram realizados para diferentes comprimentos de onda do feixe de excitação, argônio (457.9, 488 e 514.5 nm), o laser de He-Ne (632.8 nm) e o laser de Ti:Al₂O₃ (820 nm), e He-Ne (632.8 nm) como laser de prova. A intensidade dos feixes de excitação foram atenuados para menos de 1 mW, devido o sinal de LT ser muito intenso. O feixe de prova sempre foi utilizado com uma potência menor do que o laser de excitação, para evitar a formação de lente térmica devido o laser que será utilizado apenas para investigar a variação de fase causada pelo feixe de excitação.

Na Fig. 6.10 é mostrado um sinal transiente típico da TL, para blenda de poli(vinil álcool)-polianilina com um laser de excitação em 820 nm e um feixe de laser de prova em 632.8 nm, que se comporta sob excitação do laser como uma lente divergente. É importante destacar a lineariedade do parâmetro θ em função da potência do feixe de excitação,

diferentemente do que ocorre para os cristais fluoretos (capítulo 4), devido o efeito de decaimento ascendente Auger (“upconversion”). Os parâmetros obtidos foram $\theta = -(0.1107 \pm 0.0006)$ e $t_c = (3.1 \pm 0.2)$ ms, que correspondem a um $ds/dT = -9.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e uma difusividade térmica $D = (1.00 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectivamente.

Fig. 6.10- (a) Sinal transiente de LT para filme de PVA/PANI sob $151 \mu\text{W}$ do feixe de excitação de um laser Ti: Al_2O_3 (820 nm) e usando He-Ne (632.8 nm) como feixe de prova (b) Amplitude da LT em função da potência do feixe de excitação.

Na Fig. 6.11 (a) é apresentado o comportamento da difusividade térmica em função do inverso do comprimento de onda de excitação. Na Fig. 6.11 (b) são mostrados os resultados de evolução temporal do efeito de TL, em função do inverso do comprimento de onda de excitação à temperatura ambiente. Nós determinamos o valor de $(ds/dT)/\rho C$ como $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{J}$. A densidade do polímero foi medida sendo $\rho = (1.09 \pm 0.05) \text{ g/cm}^3$. O calor específico obtido na literatura para o PVA e PANI [6.13, 6.14], permitiram determinar o valor médio de c_p considerando a proporção de cada polímero na blenda PVA/PANI o valor de $c_p = 1.505 \text{ J/gK}$. Com isso foi possível determinar o valor médio de $ds/dT = -(9.6 \pm 0.6) 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Fig. 6.11- (a) D em função de $1/\lambda_{exc}$ (cm^{-1}), para o filme de poli(vinil-alcool) polianilina dopada com ácido sulfúrico e (b) ds/dT em função do inverso do feixe de excitação da técnica de LT ($\lambda_p = 632.8 \text{ nm}$).

Analisando a Fig. 6.11(b), verificamos que não houve uma variação considerável do ds/dT em função do comprimento de onda de excitação. Dessa forma a suposição feita de que para a blenda de PVA/PANI a eficiência quântica é próxima de zero ($\phi \approx 1$), no intervalo do feixe de luz investigado (457.9-820 nm), pode ser considerada uma boa aproximação. Se houvesse perda de energia por emissão radiativa nessa região do espectro, necessariamente teríamos que introduzir o termo da eficiência quântica na expressão de θ , como ocorre para os cristais colquiriites do capítulo 4. Porém, mesmo que houvesse uma pequena perda de energia por radiação (menor que 10 %), as medidas de LT não teriam sensibilidade suficientemente para medi-las devido ao erro das medidas.

Na Tabela 6.2 são mostrados os parâmetros térmicos medidos para a blenda de PVA/PANI dopada e não-dopada com a técnica de Z-scan e LT, resultados desse trabalho. O espectro de absorção da blenda PVA/PANI é mostrado na Fig. 5.5.

<i>Blenda de PVA/PANI</i>	<i>ds/dT (10⁻⁴ K⁻¹)</i>	<i>D (10⁻³ cm²/s)</i>	<i>Técnica</i>
<i>Dopada</i>	-(0.96 ± 0.6)	1.1 ± 0.1	LT
<i>Dopada</i>	-(1.0 ± 0.3)	1.0 ± 0.1	Z-scan
<i>Não-dopada</i>	-(0.8 ± 0.1)	1.3 ± 0.1	Z-scan

Tabela 6.2- Valores médios dos parâmetros térmicos obtidos para blenda de PVA/PANI na forma de base e sal de esmeraldina, de medidas realizadas por diferentes técnicas e diversos comprimentos de onda de excitação.

Na Tabela 6.3 são apresentados os parâmetros térmicos para alguns polímeros encontrados na literatura, afim de comparação com os resultados obtidos na Tabela 6.2. É possível verificar que os parâmetros térmicos são da mesma ordem de grandeza.

<i>MATERIAL</i>	<i>dn/dT (10⁻⁴ K⁻¹)</i>	<i>ρ (g/cm³)</i>	<i>c_p (J/gK)</i>	<i>D (10⁻³ cm²/s)</i>	<i>K (W/mK)</i>
<i>PDA/PVC [6.5]</i>	1.5	1.35	1.00		0.15
<i>PMMA [6.7]</i>	-(0.85-1.2)	0.00119		1.1	0.19
<i>TEFLON [6.15]</i>		0.00120		(0.84-1.0)	
<i>POLICARBONATO [6.16]</i>	-1.43	1.20		(1.46-1.50)	0.206-0.212
<i>POLI(ESTIRENO) [6.17]</i>		1.072	1.220		
		1.056	1.195		
<i>POLIIMIDA [6.16]</i>		1.432	0.89	(1.26-1.33)	0.161-0.170

Tabela 6.3- Parâmetros térmicos de alguns polímeros encontrados na literatura.

Medidas de LT em filmes finos de PANI não dopada, depositados por método “spin coating” em substrato de vidro (B270), apresentam um sinal de LT positivo (Fig. 6.12) diferentemente do que ocorre para o filme de PVA (alto sustentável) e para a blenda de PVA/PANI, que são negativos. Porém a medida de LT em filmes finos (L ~1 μm) é bastante

delicada. Dificuldades como pouca incidência do feixe de laser, e possibilidade de apenas algumas medidas consecutivas em diferentes potências, pois o laser tende a remover o filme de polianilina do substrato, fazendo com que um resultado quantitativo seja pouco confiável. Todavia a inversão do sinal da amplitude da LT parece interessante, pois a princípio seria possível encontrar uma relação de PANI e PVA em que o sinal de LT se anularia. Mas dificilmente a técnica de LT poderia ser empregada para estudo dessas blendas em que a concentração de PANI seja aumentada, uma vez que essa técnica é objetivada a ser aplicada em meios transparentes. Esta é uma das vantagens em se trabalhar com mistura de polímeros, permitindo manuseá-lo de forma a obter-se propriedades mecânicas e ópticas mais viáveis ao material investigado. É conveniente observar que o substrato sem a camada de deposição da PANI não apresenta sinal de LT.

Fig. 6.12- Medida de LT em filme fino de PANI não dopado em substrato de vidro B270, sob excitação de 5.6 mW de potência em 514.5 nm.

Realizou-se também, para a blenda de PVA/PANI dopadas com H₂SO₄, medidas de TL em função da temperatura, no intervalo de T= 22 to 100 °C. Na Fig. 3.3 do capítulo 3,

apresentamos o esquema do suporte que permitiu a realização do aquecimento controlado do polímero. A amostra é posicionada na cintura do feixe de laser de excitação cw, de laser de argônio em $\lambda_{exc}=457.9$ nm utilizando para isso um laser de He-Ne em $\lambda_p=632.8$ nm como feixe de prova. Os resultados obtidos para a difusividade térmica mostrados na Fig. 6.13 variam de 1.2 até $2.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ com o aumento da temperatura, aproximando-se ao valor da difusividade $D= 2.28 \text{ cm}^2/\text{s}$ da polianilina dopada com 1 M de HCl [6.13]. Esses resultados indicam que o volume específico aumenta com a temperatura, isto é, ocorre uma aproximação dos domínios de PANI com o aquecimento do material. Há uma visível diminuição do tamanho da blenda de PVA/PANI com o aquecimento do material. O espectro de absorção em função da temperatura é mostrada na Fig. 6.14(a). O aumento da absorção com o aumento da temperatura, confirma a hipótese das aproximações dos domínios de PANI, imersos no PVA, representados na Fig. 6.14(b). Na Fig. 5.6 pode ser obtida a figura da microscopia eletrônica para a blenda de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 .

Fig. 6.13- Medidas de difusividade térmica em função da temperatura para filme de PVA/PANI dopado com ácido sulfúrico.

Fig. 6.14-(a) Absorção da blenda de PVA/PANI dopada com ácido sulfúrico, em função da temperatura (1) 22 °C, (2) 43 °C, (3) 57 °C, (4) 73 °C e (5) 92 °C. (b) Aumento do coeficiente de absorção em 457.9 nm em função da temperatura (c) Representação da formação de domínios de PANI imersos no “substrato” de PVA. O aumento da temperatura promove a aproximação desses domínios de PANI.

6.1.3-Formação de anéis e espalhamento em blendas de PANI/PVA

Trabalhos que envolvem o estudo em polímeros são normalmente difíceis de serem realizados, isso se torna mais delicado quando as propriedades investigadas e as técnicas utilizadas envolvem altas potências de fonte de luz laser. O resultado das investigações em altas potências de incidência do feixe de laser resultam em várias consequências, como degradação do polímero por foto-oxidação, quebra das cadeias das ligações químicas, predominância dos efeitos de origem térmica (por isso a grande importância de se conhecer bem o material que se está estudando para evitar interpretações errôneas dos resultados), e outros, como surgimento de anéis de interferência no padrão de transmitância de luz (como visto em teoria no capítulo 2) e espalhamento da luz quando percorre um meio espalhador desordenado.

Para ilustrar o efeito de auto-modulação de fase é mostrada, na Fig. 6.15(a), uma imagem típica para o padrão de anéis no campo distante em blenda PVA/PANI colocada no foco do feixe de excitação em 632.8 nm. Na Fig. 6.15(b) são apresentados os resultados experimentais do número de anéis em função da modulação de fase térmica $\Delta\phi_{TH}$ (Eq. (6.1)) para solução de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 diluída em DMSO (0.0261 % de PANI em peso), cuja cubeta de 2 mm foi colocada na posição de foco do laser argônio ($\lambda_{exc}=457.9$ nm).

Na Fig. 6.16 (a), é mostrada uma fotografia de um efeito de espalhamento dinâmico que surge após algum tempo de incidência do feixe de laser (632.8 nm) em filmes PVA/PANI dopados com ácido sulfúrico. Utilizando uma fotomultiplicadora posicionada de forma que, apenas se houver um desvio do laser, poderia ser detectado pela mesma. Observa-se um sinal maximizado do detetor após alguns segundos, mostrado na Fig. 6.17. É importante destacar que esse efeito de espalhamento dinâmico torna-se estático com o envelhecimento da amostra Fig. 6.16(b). O fato da maximização do sinal no detetor fotomultiplicadora ser na ordem de segundos, é possível descartar a possibilidade de efeitos de origem térmica, permitindo relacionar esses deslocamentos do feixe de luz à mudanças conformacionais das estruturas dos polímeros, que cessam com a rigidez da amostra (“envelhecimento”).

Fig. 6.15- (a) Padrão de anéis difrativos para blenda de PVA/PANI ($\lambda_{exc}=632.8$ nm). (b) Número de anéis em função de $\Delta\phi_{TH}$ obtidos pela Eq. (6.1) ($\lambda_{exc}=457.9$ nm). A cubeta da solução de PVA/PANI/ H_2SO_4 (0.0261 % PANI) é posicionado no foco do feixe de laser.

Fig. 6.16- (a) Efeito de dinâmica do feixe de laser em filme de blenda de PVA/PANI dopado com ácido sulfúrico excitado em 632.8 nm (b) Espalhamento de luz estático do feixe de excitação ao incidir uma amostra “envelhecida”.

Fig. 6.17- Resposta transiente da transmitância do feixe de excitação 632.8 nm, para um detector foto multiplicadora posicionado numa posição deslocada com relação a posição de incidência do feixe de laser sem a presença do efeito dinâmico do feixe de luz ($P_e=1.6$ mW focado por uma lente de 12 cm).

6.2- Óptica não linear em amostras de polianilina com a TZSTP

Recentemente, as técnicas de Z-Scan e mistura de quatro ondas foram empregadas para a caracterização das propriedades de óptica não linear de blendas de PANI e PVA [6.18-6.19]. Utilizando um trem de pulsos completo de um laser Q-switched e mode-locked em 532 nm e um detetor lento, Petrov *et al.* [6.18] obtiveram um valor de índice de refração não linear sendo $n_{2f} = -6.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. Nesse comprimento de onda, o coeficiente de absorção é suficientemente alto e a população do estado excitado é esperado que produza uma variação de índice refrativo cumulativo. Por outro lado, Samoc *et al.* [6.19] aplicaram a técnica de Z-scan em sal de polianilina, utilizando um laser de pulso único com 35 ps de duração em 527 nm e obtiveram um valor de $n_{2f} = 5.9 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$. Tal discrepância é certamente devida o efeito do processo cumulativo e, no decorrer desse capítulo, mostraremos com nossos resultados que a concentração da PANI é um fator muito importante para compreensão dos processos que surgem no material.

Uma técnica foi recentemente desenvolvida para permitir a discriminação de efeitos rápidos (como os efeitos de origem eletrônico) de efeitos lentos (por exemplo de origem térmica) [6.20]. O método consiste basicamente na aplicação da técnica de Z-scan convencional, em função das diferentes intensidades dos pulsos de um laser emissor de trem de pulsos, realizadas simultaneamente. Porém, nesse caso as medidas de Z-scan são realizadas em intervalos consecutivos de tempo de 13.5 ns. Este tempo para efeitos lentos ($> 13.5 \text{ ns}$), não é suficiente para que haja a resposta do efeito não-linear, restando um efeito cumulativo para os demais pulsos do envelope do feixe de laser. Tal fato foi investigado recentemente no sinal da refração não linear em solução de fitalocianina cloroalumínio (chloroaluminum phthalocyanine) [6.21]. Primeiramente, por uso de um único pulso de 18 ps isolado do envelope de trem de pulsos Q-switched e mode-locked, as medidas de Z-scan apresentaram

um valor positivo de n_2 . Por outro lado, quando todos os pulsos no trem de pulso foram empregados, n_2 apresentam um valor de sinal oposto, e isso é atribuído ao aumento da temperatura devido o calor induzido e uma relaxação da população para o estado tripleto. Porém, a não lineariedade, devida o processo cumulativo, não foi monitorada e a evolução temporal não é investigada.

As novas investigações da dinâmica da não lineariedade de terceira ordem realizadas nesta tese empregaram a TZSTP. Utilizamos o laser de Nd:YAG, que funciona em regime simultâneo de mode-locking e de Q-Switching em 532 nm (Fig. 3.20), descrito no capítulo 3. A origem do efeito não linear nas amostras de polianilina investigadas é cumulativa, diferentemente do que ocorre com a amostra de CS_2 , conhecida na literatura por possuir um índice de refração não linear, primeiramente, causado por reorientação molecular [6.10].

A dinâmica da não lineariedade devida à incidência de um envelope de trem de pulsos completo (Fig. 3.20), pode ser observada na Fig. 6.18, para uma solução de PVA/PANI não dopada e dopada com H_2SO_4 dissolvida em DMSO. A equação de ajuste dos resultados experimentais é fenomenológica. Assim, para as amostras de PANI, a equação de ajuste dos resultados experimentais é apresentada na Eq. (6.4). Observe que para as amostras como clorofórmio, CS_2 e soluções de DR1, foi utilizada Eq. (3.26) [6.20].

A variação da transmitância ΔT_{PV} , para o j -ésimo pulso de cada envelope emitido pelo laser Nd:YAG, pode ser obtida pela equação:

$$\left(\Delta T_{pv}\right)_j = 0.406(1-S)^{0.25} (\Delta\phi_{pvj}^{n_2} + \Delta\phi_{pvj}^n + \Delta\phi_{pv_{i<j}}^n) \quad (6.4)$$

ou

$$\left(\Delta T_{pv}\right)_j = \Delta T_{pvj}^{n_2} + \Delta T_{pvj}^n + \Delta T_{pv_{i<j}}^n$$

onde a contribuição do efeito de origem eletrônica é expressa por:

$$\Delta\phi_{pv}^{n_2} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} \frac{n_{2f} I_j}{\sqrt{2}} \quad (6.5)$$

sendo n_{2f} o índice de refração não linear em unidades de (cm^2/W), $L_{eff}=(1-e^{-\alpha L})/\alpha$ e I_j a intensidade correspondente ao pico j do trem de pulsos (Fig. 3. 20).

Fig. 6.18- Dinâmica de ΔT_{pv} em função do número de pulsos do laser Nd:YAG ($\lambda_{exc}=532 \text{ nm}$) sob 420 mW de potência de incidência (100 Hz)(a) para solução de PANI não-dopada ($\alpha= 4.68 \text{ cm}^{-1}$) e (b) solução de PANI dopada com H_2SO_4 ($\alpha= 1.54 \text{ cm}^{-1}$). O ajuste teórico foi realizado com a Eq. (6.4), considerando $\tau_{ac}= 20 \text{ ns}$, $T_1=10 \text{ ps}$. Os parâmetros obtidos para as soluções dopada e não-dopada de n_{2f}/α e n_{2c}^{th}/α , foram: $3.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$ e $-2.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$, $-0.9 \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{W}$ e $-2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$, respectivamente

O segundo termo da Eq. 6.4 está relacionado ao efeito de origem térmica gerado durante a incidência de cada pulso do trem de pulsos de 70 ps de duração. Na verdade, o que se faz é integrar a intensidade em função do tempo, levando em consideração o tempo T_f , relacionado à concentração da solução investigada e o tempo T_1 de difusão de calor da molécula absorvedora de energia para as moléculas vizinhas de solvente de DMSO. Isto é, após o feixe de luz ser absorvido pelas moléculas de PANI, a energia deve ser transferida para

as moléculas dos solventes adjacentes afim de atingir o equilíbrio térmico local [6.21]. Nós estimamos esse tempo por multiplicação do tempo necessário para a transferência de energia entre a metade das moléculas dos solventes adjacentes, entre as moléculas dos solutos de PANI vizinhos. Esse termo pode ser expresso na forma:

$$\Delta\phi_{pv}^{th} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} n_{2c}^{th} \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} I(t) \int_{-\infty}^t I(t') \left[1 - \text{Exp}\left[-(t-t')/T_f\right] \right] dt' dt \right]}{\int I(t) dt} \quad (6.6)$$

$$T_f = \frac{1}{2} \left(\frac{N_{DMSO}}{N_{PANI}} \right)^{1/3} T_1$$

sendo N_{DMSO} e N_{PANI} , as concentrações de moléculas de DMSO e PANI, respectivamente.

O terceiro termo da Eq. (6.4) está relacionado ao efeito da variação do índice de refração com a temperatura dn/dT , que surge devido o efeito cumulativo dos pulsos anteriores ($i < j$). A relaxação não radiativa que ocorre ápos a absorção do feixe de laser pelas moléculas de PANI, é responsável pelo aquecimento instantâneo da solução (ΔT), seguida pela variação da densidade ($\Delta\rho$) do meio. A variação do índice de refração está relacionado com ΔT e $\Delta\rho$, na forma [6.6]:

$$\Delta n = \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho + \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_\rho \Delta T \quad (6.7)$$

Resolvendo a equação de Navier-Stokes e a equação de transporte de energia, Brueck *et al.* [6.22] e Brochard *et al.* [6.6] obtiveram uma expressão para a variação do índice de refração, que em termos de variação de fase pode ser escrito na forma:

$$\Delta\phi_{pv_{i < j}}^n = \Delta\phi_{pv}^{dif} + \Delta\phi_{pv}^{acus} \quad (6.8)$$

O material é considerado um meio infinito excitado por laser de duração $t \ll w/v_s$, sendo w o raio do feixe e v_s a velocidade de propagação do som no material, de forma que:

$$\Delta\phi_{pv}^{dif} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} \frac{n^{dif}}{2} \sum_{i < j} F_i \text{Erfc}[-(j-i) \Delta t / \tau] \quad (6.9)$$

sendo

$$Erfc[z] = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

e

$$\Delta\phi_{pv}^{acust} = \frac{2\pi}{\lambda} L_{eff} \frac{n^{acust}}{2} \sum_{i < j} F_i \left(\int_0^\infty \frac{Exp[-(2s^2 + u^2)]}{\sqrt{(2\pi(2 + (\tau_{ac}/\tau)^2))}} \frac{(\tau_{ac}/\tau)^2}{s} \left(\frac{u - s(\tau_{ac}/\tau)}{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2} X - \frac{u + s(\tau_{ac}/\tau)}{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2} Y \right) ds \right) \quad (6.10)$$

com

$$u = (j - i)\Delta t / \tau$$

$$\tau_{ac} = \frac{w_0}{v_s}$$

$$X = \exp\left[\frac{(2s + (\tau_{ac}/\tau)u)^2}{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2}\right] Erfc\left(-\frac{2s + (\tau_{ac}/\tau)u}{\sqrt{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2}}\right)$$

e

$$Y = \exp\left[\frac{(2s - (\tau_{ac}/\tau)u)^2}{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2}\right] Erfc\left(\frac{2s - (\tau_{ac}/\tau)u}{\sqrt{2 + (\tau_{ac}/\tau)^2}}\right)$$

sendo w_0 o diâmetro do feixe do laser, e v_s a velocidade do som. Em nosso sistema experimental $w_0=20 \mu\text{m}$ e os valores obtidos para o tempo de propagação da onda acústica é $\tau_{ac}=20 \text{ ns}$. Dessa forma, podemos estimar uma $v_s=1000 \text{ m/s}$. Este valor é muito parecido com os reportados para outros solventes (Tabela 6.1).

Na Fig. 6.19 são mostradas simulações das partes acústica, difusiva e soma dos dois efeitos (Eqs. 6.8 e 6.9 e 6.10), em função do tempo. Consideraremos para isso que $r=0$, $\tau_{ac}=16 \text{ ns}$ e $\tau_{ac} = 5.33 \tau$. É possível observar que a parte difusiva se aproxima de 1 rapidamente e

a parte acústica oscila antes de tender a zero. Esta última contribuição apresenta um vale, seguida por um pico em $t/\tau \approx \tau_{ac}/\tau$, explicando a oscilação da curva do gráfico de ΔT_{pv} .

O programa Matemática (versão 2.2) foi utilizado para a realização das simulações e ajuste teórico dos resultados experimentais abordados neste capítulo.

Fig. 6.19- Simulação das partes acústica (Eq. (6.9)), difusiva (Eq. (6.10)), e a soma das duas contribuições. Considerando $\tau_{ac}/\tau = 5.33$, $\tau_{ac} = 16 \text{ ns}$, $w_0 = 16 \text{ }\mu\text{m}$, $\tau = 3 \text{ ns}$, $r = 0$ e $n^{acust} = n^{dif} = 2$.

Apresentamos, na Fig. 6.20, os resultados previstos teoricamente para as contribuições dos efeitos eletrônicos (6.5), efeito de origem térmica durante o tempo de excitação do primeiro pulso (6.6) e o termo da variação do índice de refração com a temperatura devido à contribuição dos pulsos anteriores $i < j$. Esse efeito é gerado por contribuição dos processos difusivos e acústicos (6.9) e (6.10).

O índice de refração não linear n_{2f} (parâmetro de ajuste) é muito pequeno ($n_{2f}/\alpha \approx 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$) frente o efeito de origem térmica ($n_2 c^{th}/\alpha \approx 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$). Por isso, a discriminação desses processos, utilizando um envelope completo do trem de pulsos, não é muito conveniente. Tentamos contornar o problema utilizando um sistema para corte de alguns pulsos do envelope completo. Experimentalmente, isso é conseguido por utilização de uma célula “Pockels”. Dessa forma, acreditávamos que o primeiro pulso do novo envelope (Fig. 3.24(a)) deveria ter uma contribuição suficiente para ser detectada para a resposta eletrônica do n_{2f} . A verificação do sinal positivo da não linearidade para as soluções de PANI dopada foi confirmada com as medidas, utilizando um único pulso (Fig. 3.24(b)). Isto é, o efeito de origem eletrônica é contrário ao sinal do parâmetro de origem térmica.

Fig. 6.20- Simulação dos efeitos eletrônicos ΔT^{n2f} , efeito de origem térmica $\Delta T^{th} = \Delta T_{pv}^n$ e contribuição dos processos difusos e acústicos ΔT^{dif} e ΔT^{acust} ($\Delta T_{pv}^n = \Delta T^{dif} + \Delta T^{acust}$). Parâmetros utilizados $T_1 = 10 \text{ ps}$, $\tau_{ac} = 20 \text{ ns}$, $n^{th} = n^{dif} + n^{acust} = -1.75 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$, $n_{2f} = 4.25 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$ e $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$.

O procedimento experimental consistiu em aquisição simultânea de uma curva de Z-scan para cada pulso do envelope de trem de pulsos. Analisando os resultados, determinamos os valores de ΔT_{pv} correspondente a cada pulso do envelope emitido pelo laser Nd:YAG (Fig. 6.18). No caso específico das amostras investigadas nessa tese, é importante esse procedimento, pois há um deslocamento da posição dos valores de transmitância máxima, em função do número de pulsos incidentes no material. Isso pode ser observado na Fig. 6.21, para a solução de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidos em DMSO e na Fig. 6.22 (a) solução de PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidos em DMSO. Na Fig. 6.22(b) são apresentadas as curvas de Z-scan para a solução de PANI não dopada, dissolvida em DMSO. Nesse caso as curvas de z-scan não apresentam deslocamentos significativos das posições de transmitância máxima e mínima.

Fig. 6.21-Curvas de Z-scan para cada pulso pertencente ao envelope do trem de pulsos truncado, para solução de PVA/PANI dopado com H_2SO_4 dissolvida em DMSO ($\alpha=3.64\text{ cm}^{-1}$).

Fig. 6.22-(a) Medida de Z-scan para cada pulso do envelope truncado para a solução de PANI dopado com H_2SO_4 dissolvida em DMSO ($\alpha=4.82 \text{ cm}^{-1}$) e (b) solução não dopada de polianilina ($\alpha= 1.9 \text{ cm}^{-1}$).

Na Fig. 6.23, apresentamos os resultados de ΔT_{pv} em função do número de pulsos, obtidos para soluções de PANI dopada com H_2SO_4 (soluções 4 e 9 da Tabela 5.2). Os valores obtidos para n_{2f}/α , $n_{2c}^{\text{th}}/\alpha$, n^{dif}/α , n^{acust}/α e $(dn/dT)\phi$ estão listados na Tabela 6.4 e representados na Fig. 6.24. Sendo que os valores de τ_{ac} e T_1 utilizados no ajuste teórico foram 20 ns e 10 ps, respectivamente.

PANI dopada	α (cm^{-1})	n_{2f}/α ($10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$)	$n_{2c}^{\text{th}}/\alpha$ ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	n^{dif}/α ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	n^{acust}/α ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	$(dn/dT)\phi$ (10^{-4} K^{-1})	η
2	0.856	+4.27	-1.05	-0.97	-0.82	-2.25	0.59
3	1.41	+4.26	-1.08	-1.01	-0.43	-2.32	0.58
4	1.64	+4.27	-0.915	-0.896	-0.61	-1.97	0.67
5	1.82	+4.12	-1.15	-0.85	-0.49	-2.47	0.54
6	2.62	+4.20	-1.68	-0.65	-0.93	-3.61	0.25
7	3.24	+4.26	-1.73	-0.59	-1.08	-3.71	0.23
8	4.0	+4.25	-1.75	-0.63	-1.00	-3.76	0.22
9	4.82	+4.15	-2.07	-0.52	-1.24	-4.44	0.04

Tabela 6.4- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PANI (dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. (6.4). Suas concentrações estão mostradas na Tabela 5.2. As amostras foram investigadas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

Fig. 6.23 ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO para concentração de (a) 2.289×10^{-6} mon/ml (0.019 % PANI) e (b) 7.32×10^{-6} mon/ml (0.0609 % PANI). Os ajustes foram realizados considerando $T_1 = 10$ ps e $\tau_{ac} = 20$ ns. As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de 2 mm de espessura.

Os valores obtidos para n^{dif} e n^{acust} estão aproximadamente relacionados pela expressão: $n_{2c}^{th} \approx n^{dif} + n^{acust}$. O parâmetro n_{2c}^{th}/α está associado com dn/dT , pela relação:

$$\frac{dn}{dT} = \rho c_p \frac{n_{2c}^{th}}{\alpha} / \phi \quad (6.11)$$

Utilizando a Eq. (6.11), lembrando que $\rho c_p = 2.146$ J/cm³K para as soluções de PANI, obtemos os valores de $(dn/dT)\phi$ apresentados na Tabela 6.4. Estes valores estão em bom acordo com os resultados que nós obtivemos com a técnica de LT, uma vez que a eficiência quântica diminui com o aumento da concentração (Fig. 6.5). De uma forma geral, os valores obtidos para $(dn/dT)\phi$ são muito próximos do valor do solvente, em que $(dn/dT)_{DMSO} = -(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ K⁻¹. Para as soluções de PANI dissolvidas em DMSO excitadas em 532 nm, o valor do comprimento de onda de emissão média, calculado da Fig. 5.10 é $\langle \lambda_{em} \rangle = 618$ nm.

Podemos então, estimar uma eficiência quântica de $\eta= 0.59$ e $\eta=0.04$, para as soluções menos e mais concentradas da Tabela 6.4, respectivamente.

Fig. 6.24- Resultados obtidos para as soluções de PANI dopadas aplicando a TZSTP. Os ajustes foram realizados utilizando a Eq. (6.4), e considerando $T_1=10 \text{ ps}$ e $\tau_{ac}=20 \text{ ns}$. Os valores médios obtidos são: $n_{2f}/\alpha=(4.22 \pm 0.06) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$, $n_{2c}^{\text{th}}/\alpha=-(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$, $n^{\text{dif}}/\alpha=-(0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$ e $n^{\text{acus}}/\alpha=-(0.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$.

Apresentamos na Fig. 6.25 os resultados de ΔT_{pv} em função do número de pulsos, obtidos para duas amostras de soluções de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 . As concentrações das soluções investigadas foram de 0.0109 % de PANI ($\alpha=1.47\text{ cm}^{-1}$) e 0.04346 % de PANI ($\alpha=3.64\text{ cm}^{-1}$). Os ajustes teóricos foram realizados utilizando-se a Eq. (6.4). Os valores obtidos para n_{2f}/α , n_{2c}^{th}/α , n^{dif}/α e n^{acust}/α estão apresentados na Tabela 6.5. Os valores de τ_{ac} e T_1 utilizados foram 20 ns e 10 ps, respectivamente.

<i>Solução PVA/PANI dopada $\alpha(\text{cm}^{-1})$</i>	<i>n_{2f}/α ($10^{-15}\text{ cm}^3/\text{W}$)</i>	<i>n_{2c}^{th}/α ($10^{-4}\text{ cm}^3/\text{J}$)</i>	<i>n^{dif}/α ($10^{-4}\text{ cm}^3/\text{J}$)</i>	<i>n^{acust}/α ($10^{-4}\text{ cm}^3/\text{J}$)</i>
1.47	+4.08	-1.63	-0.61	-0.95
3.64	+4.67	-1.83	-0.51	-0.91

Tabela 6.5- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PVA/PANI (dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. (6.4). As amostras foram investigas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

Utilizando a Eq. (6.11), os valores de $(dn/dT)\phi$ obtidos para as soluções de PVA/PANI, menos e mais concentradas são: $-3.5 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ e $-3.9 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. Esses valores são próximos do valor do solvente, em que $(dn/dT)_{DMSO}=-(4.3 \pm 0.2) \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$. Para as soluções de PVA/PANI dissolvidas em DMSO, o erro experimental é maior do que a variação do parâmetro $(dn/dT)\phi$, devido à variação da concentração. De qualquer forma é possível verificar o aumento de $(dn/dT)\phi$, com a concentração.

A observação cuidadosa das Figs. 6. 23 e 6.25 permiti-nos perceber a diferença da dinâmica do efeito não linear, das soluções contendo ou não PVA. Isso pode ser atribuído à diferença na forma do pulso de emissão do laser Nd:YAG ou devido à presença de diferentes moléculas na solução.

Fig. 6.25– ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PVA/PANI dopada com H_2SO_4 dissolvidas em DMSO para concentração de (a) 0.0109 % de PANI e (b) 0.04346 % de PANI. Os ajustes foram realizados considerando $T_1=10$ ps e $\tau_{ac}=20$ ns.

Na Fig. 6.26, são apresentados os resultados da dinâmica da não lineariedade, para duas amostras de soluções de PANI não dopadas dissolvidas em DMSO. Na Tabela 6.6 são mostrados os resultados dos ajustes teóricos de n_{2f}/α , n_{2c}^{th}/α , n^{dif}/α , n^{acust}/α e $(dn/dT)\phi$ para essas soluções de PANI não dopadas. É interessante observar que o sinal da não lineariedade é negativa, diferentemente do que ocorre para a solução dopada de PANI. Os parâmetros de n_{2c}^{th}/α para diferentes concentrações são constantes, em acordo com o fato de que as soluções não dopadas de PANI, fluorescem muito pouco quando excitadas em 532 nm, comparadas as soluções de PANI dopadas. Com os valores de $(dn/dT)\phi$ apresentados na Tabela 6.6, podemos estimar uma eficiência quântica $\eta=0.20$.

Fig. 6.26- ΔT_{pv} em função do número de pulsos para soluções de PANI não dopadas dissolvidas em DMSO para concentração de (a) 0.0051 % PANI ($\alpha = 1.3 \text{ cm}^{-1}$) e (b) 0.019 % PANI ($\alpha = 6.17 \text{ cm}^{-1}$). Os ajustes foram realizados considerando $T_1 = 10 \text{ ps}$ e $\tau_{ac} = 20 \text{ ns}$.

Solução PANI $\alpha(\text{cm}^{-1})$	n_{2f}/α ($10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$)	n_{2c}^{th}/α ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	n^{dif}/α ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	n^{acust}/α ($10^{-4} \text{ cm}^3/\text{J}$)	$(dn/dT)\phi$ (10^{-4} K^{-1})
1.3	-3.54	-1.8	-0.985	-0.823	-3.86
2.64	-3.24	-1.62	-0.648	-0.648	-3.48
4.87	-3.79	-1.7	-0.644	-0.735	-3.65
6.17	-3.59	-1.7	-0.645	-0.700	-3.65
valor médio	$-(3.5 \pm 0.2)$	$-(1.71 \pm 0.06)$	$-(0.7 \pm 0.1)$	$-(0.73 \pm 0.06)$	$-(3.7 \pm 0.1)$

Tabela 6.6- Parâmetros obtidos dos ajustes das soluções de PANI (não dopadas com H_2SO_4) dissolvidas em DMSO, utilizando a Eq. (6.4). As amostras foram investigas com um laser de Nd:YAG em 532 nm.

Na Fig. 6.27, são apresentados os resultados do índice de refração normalizados pelo coeficiente de absorção ($\Delta n/\alpha$) em função das concentrações de PANI normalizadas pelas concentrações do solvente DMSO ($N_{\text{PANI}}/N_{\text{DMSO}}$). Os resultados foram obtidos por medidas de Z-scan, realizadas com um pulso único de 70 ps de duração, selecionado do envelope de trem de pulsos (Fig. 3.24(b)). Essas medidas foram realizadas para diferentes concentrações

de PANI dopada com H₂SO₄ dissolvidas em DMSO. A expressão de Δn para ajuste dos resultados experimentais, considerando a incidência de um único pulso, pode ser escrita na forma:

$$\frac{\Delta n}{\alpha} = \frac{n_{2f} I_j}{\sqrt{2}\alpha} + \frac{n_c^{th}}{\alpha} \frac{\left[\int_{-\infty}^{\infty} I(t) \int_{-\infty}^t I(t') \left[1 - \text{Exp} \left[- (t - t') / T_f \right] \right] dt' dt \right]}{\int I(t) dt} \quad (6.12)$$

A Eq.(6.12) pode ser obtida da Eq.(6.4), lembrando que $\Delta T_{pv} = 0.406 (1-S)^{0.25} kL_{eff} \Delta n$. Neste caso a contribuição dos termos $\Delta \phi_{pv}^{n_{i < j}}$ não devem ser considerados, pois estamos realizando medidas de transmitância não linear para pulsos individuais de 70 ps. Desta forma a diminuição de $\Delta n/\alpha$ em função da concentração de PANI (N_{PANI}) normalizada pela concentração do solvente (N_{DMSO}), pode ser entendido devido ao aumento do efeito térmico com o acréscimo da concentração da PANI na solução.

Fig. 6.27- Δn em função da concentração de PANI dopada normalizada em função da concentração do solvente DMSO (N_{PANI}/N_{DMSO}). O ajuste foi realizado pela Eq. 6.12, considerando $T_f=10$ ps. Os valores obtidos para n_{2f}^{th}/α e n_c^{th}/α foram $3.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$ e $-1.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$. O valor de I_j é $1.09 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$.

Utilizamos a Eq. (6.12), para ajustar os resultados experimentais da Fig. 6.27. Com isso, pudemos determinar o valor do tempo de difusão da energia absorvida pelas moléculas de polianilina, para as moléculas de DMSO vizinhas, como sendo $T_1=10$ ps. Obtemos um tempo de propagação do som nessas soluções de $\tau_{ac}=20$ ns. Os valores obtidos para os parâmetros de n^{2f}/α e n_{2c}^{th}/α , foram de $+3.7 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$ e $-1.62 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{J}$, respectivamente. O valor calculado para $(dn/dT)_\phi$, por intermédio da Eq. (6.11), é $(dn/dT)_\phi = -3.48 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

6.3-Conclusões

Neste capítulo apresentamos um estudo das propriedades térmicas, utilizando as técnicas de Z-scan (no regime cw e pulsado) e LT (no regime cw). Determinamos a origem do efeito como sendo térmica, e caracterizamos o tempo de formação e a amplitude da lente térmica gerada nas soluções e filmes de polianilina. Isso nos permitiu determinar quantitativamente a difusividade térmica, condutividade térmica, variação do caminho óptico com a variação da temperatura nas blendas de PVA/PANI e a variação do índice de refração com a temperatura para as soluções de PANI e PVA/PANI dissolvidas em DMSO. Pudemos também medir a dependência da eficiência quântica das soluções de PANI com a concentração, que tende a zero para altas concentrações. De uma forma geral os parâmetros térmicos medidos estão relacionados ao PVA no caso das blendas de PVA/PANI, para as medidas realizadas à temperatura ambiente. O aumento da temperatura permite determinar as propriedades térmicas dos domínios da polianilina distribuídas na matriz de PVA. Por outro lado, nas soluções o efeito térmico do solvente é predominante, embora uma sensível variação das propriedades térmicas podem ser verificadas com o aumento da concentração da polianilina nas amostras.

Verificamos o efeito da incidência de altas potências nas amostras de polianilina. Primeiramente, isso pode ocasionar a perda do material por destruição das cadeias do polímero. Outros efeitos, como o surgimento de anéis devido o efeito de auto-modulação de fase de origem térmica, efeitos de espalhamentos dinâmicos e estáticos após o envelhecimento do material, podem ser observados.

Realizamos também a discriminação dos efeitos lentos (de origem térmica) e rápidos (origem eletrônica), permitindo obter quantitativamente a participação de cada um dos processos envolvidos. Isso foi realizado aplicando a técnica de Z-scan, utilizando um laser de Nd:YAG, emissor de envelopes de trem de pulsos, de duração de cerca de 250 ns. Nossas medidas permitiram entender resultados controversos na literatura, envolvendo a polianilina. Realizamos medidas em função da concentração do polímero permitindo determinar o tempo de transferência da energia absorvida da polianilina para as moléculas vizinhas do solvente. De uma forma geral, pudemos entender o processo de formação da lente térmica em um material que apresenta uma perda de energia por emissão muito pequena. Isso facilita a aplicação da metodologia, pois a grande parte da energia absorvida é convertida em calor por troca de energia da luz e os fônons do meio, e uma pequena parte dessa energia absorvida possibilita a deformação das nuvens eletrônicas da molécula.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

7.1-Conclusões e perspectivas

A integral de difração de Fresnel-Kirchhoff, abordada no capítulo 2, é uma poderosa ferramenta para cálculo do campo elétrico em diversas situações de interesse da óptica. Aplicamos seu formalismo para abordar efeitos como, aberração em lentes plano-convexa, auto modulação de fase, e derivação das expressões da técnica de LT e Z-scan. Esta integral de difração poderia ser utilizada para simulação de diversos outros conceitos de óptica, sendo indicada principalmente visando a forma didática de apresentação de conceitos físicos para pessoas interessadas na área da educação.

No capítulo 4, introduzimos uma metodologia que utiliza a técnica de LT, para medida de eficiência quântica em função da potência do feixe de excitação. Com isso foi possível determinar quantitativamente o parâmetro de conversão ascendente, bem como a simultânea caracterização dos parâmetros térmicos ds/dT , D e K . Aplicamos esta metodologia nos cristais fluoretos LiSAF e LiSGaF dopados com Cr^{+3} , que têm apresentado bastante interesse atualmente por ter ação laser sintonizáveis, e poder ser excitado por outros lasers, como: alexandrita, $Ti:Al_2O_3$ e lasers de diodo. Outros estudos podem ser realizados nos cristais fluoretos para determinar a dependência do parâmetro de conversão ascendente (γ) em função da temperatura, e medidas dos parâmetros de ds/dT , D e K , para outros comprimentos de onda do feixe de prova. Novos trabalhos aplicando as medidas de eficiência quântica em função do parâmetro de saturação, estão em andamento em nosso grupo de pesquisa, nos cristais de $SrAlF_5$ para as concentrações de 0.8, 2 e 3 % de Cr^{+3} , Nd:YAG, Nd:YLF e vidros dopados com Nd^{+3} . Realizamos também o estudo do comportamento do sinal de LT em função da temperatura nos cristais fluoretos. Com isso foi possível determinar o efeito da supressão térmica da fluorescência nas medidas da eficiência quântica, o comportamento de D , K e ds/dT em função da temperatura.

No capítulo 5 e 6, abordamos a metodologia de preparação de amostras de polímeros, e a utilização desses materiais para a determinação de suas propriedades térmicas e ópticas (cw e 70 ps). Sem dúvida a experiência em técnicas de laboratório de química e a preparação das amostras são muito importantes, pois permitem uma possibilidade maior de novos estudos no futuro na manipulação de materiais poliméricos. Os filmes de PVA/PANI foram analisados por utilização das técnicas de LT (cw) e TZSRF (cw). Os resultados obtidos com as duas técnicas apresentam boa concordância, e pudemos estimar $\eta \approx 0$ na região de (457-820) nm. Por outro lado, as soluções de PANI, foram investigadas pelas técnicas de LT (cw) e TZSTP. Os resultados obtidos com as duas técnicas em função da concentração de PANI, apresentaram uma eficiência quântica que diminui com o aumento da concentração. Com a TZSTP pudemos discriminar os efeitos de origem eletrônica n_{2f} dos efeitos de origem térmica n_{2c}^{th} . O valor obtido para $n_{2f}/\alpha \approx 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{W}$ para as soluções de PANI ($\alpha = 0.9 - 5 \text{ cm}^{-1}$) excitados em 532 nm é uma ordem de grandeza maior do que o reportado por Samoc *et al.* $n_{2f}/\alpha \approx 10^{-16} \text{ cm}^3/\text{W}$ para filme de PMMA/PANI e soluções de DBSA-PANI em N-metilpirrolidone ($\alpha = 1370 \text{ cm}^{-1}$), excitados em 527 nm.

Atualmente novos estudos das propriedades térmicas, aplicando a técnica de LT, estão sendo realizados em nosso laboratório em amostras de PPV introduzidas dentro de uma sílica pelo método de sol gel. Este material parece ser bastante interessante, pois sua fluorescência varia com o tratamento térmico da amostra, o qual possibilita a investigação de sua eficiência quântica.

Por outro lado, a TZSTP poderia ser aplicada para analisar o comportamento dos parâmetros (térmicos e eletrônicos) para diferentes solventes das soluções de PANI. Aplicar a mesma metodologia visando a comparação em outros polímeros conjugados em função da concentração das soluções (como polipirrol e PPV). Alguns resultados preliminares mostram que esses materiais se comportam similarmente as soluções de PANI, porém um estudo sistemático em função da concentração, aplicando a metodologia demonstrada nessa tese, permitiria estudar o mecanismo de formação da lente térmica e a comparação do tempo T_1 de transferência de energia do polímero absorvedor do feixe de excitação para as moléculas vizinhas dos solventes analisados.

Capítulo 8

Referências

Capítulo 1

- [1.1] MAIMAN, T. H., Nature 187 (493), 1960.
- [1.2] PAYNE, S. A., SMITH, L. K., BEACH, R. J., CHAI, B. H. T., TASSANO, J. H., DELOACH, L. D., KWAY, W. L., SOLARZ, R. W. and KRUPKE, W. F., Applied Optics, 33 (24), 1994.
- [1.3] EICHENHOLZ, J. M. and RICHARDSON, M., IEEE Journal of Quantum Electronics, 34 (5), 1998.
- [1.4] SHEN, J., LOWE, D. and SNOOK, R. D., Chemical Physics 165, 385-396, 1992.
- [1.5] SHEIK-BAHAIE, M.; SAID, A. A., WEI, T., HAGAN, D. and STRYLAND, E. W. V., IEEE J. Quantum Electronics, 760 (26), 760-769, 1990.
- [1.6] KWAK, C. H., LEE, Y. L. and KIM, S. G., J. Opt. Soc. Am. B, 16 (4), 1999.
- [1.7] CATUNDA, T. and BAESSO, M. L., "Non-linear refractive index of halide glass", Properties, processing and applications of Glass and Rare earth-doped glasses for optical fibres, Part C, Halide Glass, Ed. Dan Hewak, UK, 180-185, 1997.
- [1.8] ZHANG, Z. X., QIU W., PUN, E. Y. B., CHUNG, P. S. and SHEN, Y. Q., Electronics Letters, 32 (2), 129-130, 1996.
- [1.9] BROACHARD, P., GROLIER-MAZZA, V. and CABANEL, R., J. Opt. Soc. Am. B., 14(2), 1997
- [1.10] SVELTO, O. "Self-focusing, self-trapping and self-phase modulation of laser beams", Progress In Optics, Wolf Editor, vol. XII.
- [1.11] PETROV, D. V., GOMES, A. S. L., ARAÚJO, C. B., SOUZA, J. M. de, AZEVEDO, W. M., MELO, J. V. and DINIZ, F. B., Opt. Lett. 20, 554, 1995.
- [1.12] SAMOC, M., SAMOC, A., LUTHER-DAVIES, B., SWIATKIEWICZ, J., JIN, C. Q. and WHITE, J. W., Opt. Lett. 20, 2478, 1995.

Capítulo 2

- [2.1] CATUNDA, T. and CURY, L. A., J. Opt. Soc. Am. B, 7 (8), 1445-1455, 1990.
- [2.2] SNOOK, R. D. and LOWE, R. D., Analyst, 120, 2051-2068, 1995.

- [2.3] SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A. and STRYLAND, E. W. V., Opt.Lett., 14, 955-957, 1989 /SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A. A., WEI, T., HAGAN, D. and STRYLAND, E. W. V., IEEE J. Quantum Electronics, 26(6), 760-769, 1990.
- [2.4] KLEIN, M. V., "Optics", John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto, 1970.
- [2.5] BORN, M. and WOLF, E. , "Principles of Optics, Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light", Pergamon Press, Sixth Edition, 1991.
- [2.6] GOODMAN, J. W., "Introduction to Fourier Optics", McGraw-Hill Physical and Quantum Electronics series, 1968.
- [2.7] YARIV, A., "Optical Electronics", fourth edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, USA, 1990.
- [2.8] Melles Griot (catalog list), "Optics, Opto-Mechanics, Lasers and Instruments", 1995/96.
- [2.9] DURBIN, S. D., ARAKELIAN, S. M., and SHEN, Y. R, Optics Letters, 6 (9), 1981.
- [2.10] SVELTO, O., "Self-focusing, self-trapping, and self-phase modulation of laser beams", E. Wolf, Progress in Optics XII, North-Holland, 1974.
- [2.11] KHOO, I. C., HOU, J. Y., LIU, T. H., YAN, P. Y., MICHAEL, R. R. and FINN, G. M., J. Opt. Soc. Am. B, 4(6), 1987.
- [2.12] DABBY, F. W., GUSTAFSON, T. K., WHINNERY, J. R. and KOHANZADEH, Y., Appl. Phys Letters, 16 (9), 1970.
- [2.13] TENÓRIO, E., "Estudo de efeitos de saturação no índice de refração não-linear de sólidos dopados", Dissertação de Mestrado, 1999.
- [2.14] SANTAMATO, E. and SHEN, Y. R., Optics Letters, 9(12), 1984.
- [2.15] CATUNDA, T., "Conjugação de Fase e Modulação Transversal de Fase em Cristais dopados com Cr^{+3} ", Tese de Doutorado, 1989.
- [2.16] DU, W. and LIU, S., Optics communications, 98, 117-119, 1993 .
- [2.17] ARAÚJO, C. B., "Óptica não linear", Notas de aula da VI Escola de Verão André Swieca, 1998.
- [2.18] ALMEIDA, A M., NOGUEIRA, E. and BELSLEY, M, Am. J. Phys. 67(5), 1999/ CHRISTIAN, W. ,ANTONELLI, A, FISCHER, S., GILES, R., JAMES, B., STONER, R., 'Waves and Optics Simulations The Consortium for Upper-Level Physics Software', MacDonald, William, Dworzecka, Maria, Ehrlich, Robert , Jojh Wiley and Sons, Inc., 1995.

- [2.19] STEWARD, E. G., Fourier Optics an Introduction, second edition, John Wiley and Sons (1989).
- [2.20] INCROPERA, F. P and DEWITT, D. P., "Fundamentals of Heat and Mass Transfer" Fourth edition, John Wiley and Sons.
- [2.21] GORDON, J. P., LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S. and WHINNERY, J. R., Journal of Applied Physics, 36 (1), 3-8, 1965.
- [2.22] SHEN, J., "Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and its experimental applications", Doctor of philosophy in the faculty of technology 1993/ SHEN, J., LOWE, D. and SNOOK, R. D., Chemical Physics 165, 385-396,1992.
- [2.23] WHINNERY, J. R., MILLER, D. T. and DABBY, F., IEEE Journal of Quantum Electronics, 1967
- [2.24] JÜRGENSEN, F. and SCHRÖER, W., Applied Optics, 34 (10), 1995.
- [2.25] SHELDON, S. J., KNIGHT, L. V., and THORNE, J. M., Applied Optics, 21 (9), 1663-1669, 1982.
- [2.26] PILLA, V., "Medidas de intensidades de saturação por refração não-linear transiente", Dissertação de Mestrado, IFSC-USP, 1996.
- [2.27] PETROV, D.V., GOMES, A. S. L. and ARAÚJO, C. B. de, Physical Review B, 50 (13), 9092-9097, 1994.
- [2.28] KWAK, C. H., LEE, Y. L. and KIM, S. G, J. Opt. Soc. Am. B, 16(4), 1999.
- [2.29] WEI, T, HUANG ,T. and LIN, M., Appl. Phys. Letters, 72 (20), 1998.
- [2.30] WEAIRE, D., WHERRETT, B. S., MILLER, D. A B. and SMITH, D., Opt. Lett.4, (331), 1979.
- [2.31] OLIVEIRA, L. C., CATUNDA, T. and ZILIO,S.C., Jnp. Appl. Phys, 35, 1996.
- [2.32] GOMES, MA. H. and ARAÚJO, C. B., Appl. Phys. Lett. 59(21), 1991.
- [2.33] OLIVEIRA, L. C. and ZILIO, S. C., Appl. Phys. Lett.65 (17), 1994./ PILLA, V., IMPINNISI, P. R. and CATUNDA, T., Appl. Phys Lett., 70 (7), 1997.
- [2.34] MENDONÇA, C. R , MISOGUTI, L. and ZILIO, S. C., Appl.Phys.Lett.71, 2094, 1997.
- [2.35] ZHAO, W. and MUHORAY, P. P., Appl.Phys.Lett., 63(12), 1993.
- [2.36] XIA, T., HAGAN, D. J., BAHAE, M. S. and STRYLAND, E. W. V., Optics Letters, 19(5), 1994.

Capítulo 3

- [3.1] SHELDON, S. J., KNIGHT, L. V., and THORNE, J. M., *Applied Optics*, 21 (9), 1663-1669, 1982.
- [3.2] FANG, H. and SWOFFORD, R. L., *J. Appl. Phys.* 50 (11), 6609-6615, 1979.
- [3.3] BERTHOUD, T., DELORME, N. and MAUCHIEN, P., *Anal. Chem.*, 57, 1216, 1985.
- [3.4] BAESSO, M. L., SHEN, J. and SNOOK, R. D., *J. Appl. Phys.* 75 (8), 1994.
- [3.5] LIMA, S.M. , “Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais Ópticos”, Dissertação de mestrado apresentada no IFSC, USP (1999).
- [3.6] SHEN, J., “Theoretical Modelling of Photothermal Lens Spectrometry and its experimental applications”, Doctor of philosophy in the faculty of technology 1993/ SHEN, J., LOWE, D. and SNOOK, R. D., *Chemical Physics* 165, 385-396, 1992.
- [3.7] BROWN, S. M., BAESSO, M. L., SHEN, J. and SNOOK, R. D., *Analytica Chimica Acta*, 282, 711-719, 1993.
- [3.8] LIMA, S. M., SAMPAIO, J. A., CATUNDA, T., LEBULLENGER, R., HERNANDES, A. C., BAESSO, M. L., BENTO, A .C. , GANDRA, F. C. G., *Journal of Non-Crystalline Solids* 256 & 257, 337-342, 1999.
- [3.9] PILLA, V., “Medidas de Intensidades de Saturação por Refração não-linear Transiente”, Dissertação de mestrado apresentada no IFSC, USP (1996).
- [3.10] MENDONÇA, C. R , MISOGUTI, L. and ZILIO, S. C., *Appl. Phys. Lett.* 71, 2094, 1997.
- [3.11] MENDONÇA, C. R., “Desenvolvimento e aplicação da Técnica de varredura-Z Resolvida em Frequência”, Dissertação de mestrado apresentada no IFSC, USP(1996).
- [3.12] OLIVEIRA, L. C., CATUNDA, T. and ZILIO, S. C., *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 1996.
- [3.13] SHEIK-BAHAE, M., SAID, A A. and STRYLAND, W. V, *Opt. Lett.* 14, 995, 1989.
- [3.14] MISOGUTI, L, MENDONÇA, C.R. and ZILIO, S.C., *Appl. Phys. Lett.* 74, 1531, 1999.
- [3.15] SHEIK-BAHAE, M., SAID, A A., WEI, T., HAGAN, D. J. and STRYLAND, W.V, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26 (4), 1990.
- [3.16] WILLIAMS, W. E. SOILEAU, M. J. and STRYLAND, W. V., *Optics Communications*, 50 (4), 1984.

Capítulo 4

- [4.1] SMITH, L. K., PAYNE, S. A, KWAY, W. L., CHASE, L. L., and CHAI, B. H., IEEE Journal of Quantum Electronics, 28 (11), 1992.
- [4.2] PERRY, M. D., PAYNE, S. A, DITMIRE, T., BEACH, R., QUARLES, G. J., IGNATUK, W., OLSON, R. and WESTON, J., Tunable Solid-State Lasers, 85-92, 1993.
- [4.3] SVELTO, O and HANNA, D. C., "Principles of lasers", Fourth edition, Plenum Press, New York and London
- [4.4] Synoptics, Synthetic Crystals and Optical Products/ Vloc (<http://www.vloc.com/ncatalog/VLOCcat.pdf>)
- [4.5] NOGINOV, M. A, JENSEN, H. P. and CASSANHO, A, OSA Proceedings on Advanced Solid-State Lasers, 15, 376-380, 1993.
- [4.6] BAESSO, M. L., BENTO, A C, ANDRADE, A. A., SAMPAIO, J. A, PECORATO, E., NUNES, L. A. O, CATUNDA, T., GAMA, S., Physical Review B, 57 (17), 1998.
- [4.7] LIMA, S. M., SAMPAIO, J. A, CATUNDA, T., BENTO, A C., MIRANDA, L. C. M., BAESSO, M. L., Journal of Non-Crystalline Solids (2000).
- [4.8] PAYNE, S. A., SMITH, L. K., BEACH. R. J., CHAI, B. H. T., TASSANO, J. H., DELOACH, L. D., KWAY, W. L., SOLARZ, R. W. and KRUPKE, W. F., Applied Optics, 33(24),1994.
- [4.9] CASSANHO, A and JENSSEN, H., Laser Focus World, 169-174, 1997.
- [4.10] PAYNE, S. A, CHASE, L. L., SMITH, L. K., KWAY, W. L., and NEWKIRK, H. W., J.Appl.Phys.66, (3), 1989.
- [4.11] PAYNE, S. A, CHASE, L. L. and WILKE, G. D., Journal of Luminescence 44, 167-176, 1989.
- [4.12] YARIV, A., "Optical Electronics", fourth edition, Saunders College Publishing, Fort Worth, USA, 1990/ TANABE, Y and SUGANO, S., Journal of the Physical Society of Japan, 9(5), 1954.
- [4.13] PENAFORTE, J. C., "Mistura de duas ondas quase degeneradas em absorvedores saturáveis", Tese de Doutorado, USP, 1991.
- [4.14] BUCHERT, J. and ALFANO, R. R., Laser Focus/Electro-optics, 117-123 (1983)/ ANDREWS, L. J., LEMPICKI, A., McCOLLUM, B. C., GIUNTA, C. J., BARTRAM, R. H. and DOLAN, J. F., Physical Review b, 34, 4 2735-2740 (1986).

- [4.15] EICHENHOLZ, J. M. and RICHARDSON, M., IEEE Journal of Quantum Electronics, 34(5), 1998.
- [4.16] STALDER, M., BASS, M. and CHAI, B. H. T., J. Opt. Soc. Am. B, 9 (12), 2271-2273 1992.
- [4.17] KENYON, P. T., ANDREWS, L., McCOLLUM, B. and LEMPICKI, A, IEEE Journal of Quantum Electronics , QE-18 (8), 1189-1201, 1982.
- [4.18] BALEMBOIS, F., FALCOZ, F., KERBOULL, F., DRUON, F., GEORGES, P. and BRUN, A, IEEE Journal of quantum electronics, 33, (2), 1997.
- [4.19] BALEMBOIS, F., DRUON, F., FALCOZ, F., GEORGES, P. and BRUN, A, Optics Letters, 22 (6), 1997.
- [4.20] ASHCROFT, N. W. and MERMIN, N. D., Solid state physics, Saunders college publishing, Harcourt Brace college publishers, USA, 1976.
- [4.21] WOODS, B.W., PAYNE, S.A, MARION, J. E., HUGHES, R. S. and DAVIS, L. E., J. Opt. Soc. Am. B, 8 ,5 , 1991.
- [4.22] PAYNE, S. A, KRUPKE, W. F., SMITH, L. K., KWAY, W. L., DeLOACH, L. D. and TASSANO, J. B., IEEE Journal of Quantum Electronics, 28 (4), 1992.
- [4.23] RICHARDSON, M., SOILEAU, M. J., BEAUD, P., SALVO, R. D., GARNOV, S., HAGAN, D. J., KLIMENTOV, S. K., RICHARDSON, K., SHEIK-BAHAE, M., SAID, A. A., VANSTRYLAND, E. and CHAI, B. H. T., Laser-Induced Damage in Optical Materials, SPIE 1848, 1992.
- [4.24] LIMA, S. M.- “Aplicações da técnica de Lente Térmica em materiais ópticos”, Dissertação de mestrado, IFSC-USP, 1999
- [4.25] BARNES, N.P., JOHNSON, C. C., REICHLE, D. J., MURRAY, K. E., Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (1997)
- [4.26] RAPOPORT, W. R. and SHAND, M. L., Solid State Communications, 84(1/2), 29-31 (1992).

Capítulo 5

- [5.1] McCULLOUGH, R. D., LOWE, R. D., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 70, 1992.
- [5.2] CHEN, T. A, RIEKE, R, D, J. Chem. Soc., 114, 1087, 1992.
- [5.3] CAO, Y., SMITH, P. and HEEGER, A J., Synth. Met., 48 (91), 1992.

- [5.4] PROÑ, A., BARTA, P., LUZNY, W., NIZIOL, J., Condensed Matter News, 6 (21), 13-23, 1997.
- [5.5] CAO, Y., PARKER, I. D., YU, G., ZHANG, C. and HEEGER, A J., Nature, 397 (4), 1999.
- [5.6] GUSTAFSSON, G., TREACY, G. M., CAO, Y., KLAVETTER, F., COLANERI, N. and HEEGER, A J., Synthetic Metals, 55-57, 4123-4127, 1993.
- [5.7] YOSHINO, K., KANETO, K. and INUISHI, Y., Japanese Journal of Applied Physics, 22 (3), 1983.
- [5.8] KIDO, J., Physics World, 27-30, 1999/ LEEUW, D. de, Physics World, 31-34, 1999.
- [5.9] ITO, T., SHIRAKAWA, H. and IKEDA, S., Journal of Polymer Science, 12, 11-20, 1974.
- [5.10] ROE, M. G., GINDER, J. M., MCCALL, R. P., CROMACK, K. R., EPSTEIN, A J., ANGELOPOULOS, M. and MACDIARMID, A G., Synthetic Metals, 29, E425-E432, 1989.
- [5.11] SHACKLETTE, L.W., Synthetic Metals, 65, 123-130, 1994.
- [5.12] WONG, K.S., HAN, S.G. and VARDENY, Z.V., J. Appl. Phys., 70 (3), 1991/ WONG, K.S., HAN, S.G. and VARDENY, Z.V., Synthetic Metals, 41-43, 3209-3212, 1991.
- [5.13] WAN, M., WADA, T. and SASABE, H., Thin Solid Films, 208, 1-3, 1992.
- [5.14] HALVORSON, C., CAO, Y., MOSES, D. and HEEGER, A J., Synthetic Metals, 55-57, 1941-3944, 1993.
- [5.15] CHANDRASEKHAR, P., THORNE, J.R. G. and HOCHSTRASSER, R.M., Synthetic Metals, 53, 175-191, 1993.
- [5.16] PETROV, D. V., GOMES, A S.L., ARAÚJO, C.B., SOUZA, J.M., AZEVEDO, W.M., MELO, J.V. AND DINIZ, F.B., Opt. Lett. 20 (6), 554-556, 1995.
- [5.17] SAMOC, M., SAMOC, A , LUTHER-DAVIES, B., SWIATKIEWICZ, J., JIN, C.Q. and WHITE, J.W., , Optics Letters, 20(24), 1995.
- [5.18] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C. and MACDIARMID, A J., Physics Review Letters, 39 (17), 1098-1101, 1977.
- [5.19] SCULLY, M., PETTY, M. C. and MONKMAN, A P., Synthetic Metals, 55-57, 983-987, 1993.
- [5.20] LIBERT, J., CORNIL, J., SANTOS, D.A and BRÉDAS, J.L., Physical Review B, 56 (14), 1997.
- [5.21] CHEN, S. and HWANG, G., Polymer, 38 (13), 3333-3346, 1997.

- [5.22] THORNE, J. R. G., MASTERS, J. G., WILLIAMS, S. A, MACDIARMID A G. and HOCHSTRASSER, R. M., *Synthetic Metals*, 49-50,159-165, 1992.
- [5.23] HJERTBERG T., SANDBERG, M., WENNERSTRÖN, O and LAGERSTEDT, I., *Synthetic Metals*, 21, 31-39, 1987.
- [5.24] STAFSTRÖM, S., BRÉDAS, J. L., EPSTEIN, A. J., WOO, H. S., TANNER, D. B., HUANG, W. S. and MACDIARMID, A. A G., *Physical Review Letters*, 59 (13), 1464-1467, 1987.
- [5.25] CAO,Y., SMITH, P. and HEEGER,AJ., *Synth.Met.*, 32, 263-281, 1989.
- [5.26] CHEN, S. and FANG, W., *Macromolecules*, 24, 1242-1248, 1991.
- [5.27] ZOPPEI, R. T., Polianilina:síntese, Filmes, dopagem e condução DC, *Dissertação de Mestrado em Ciências “Física Aplicada”, IFSC-USP (1999).*
- [5.28] TAGIGAMI, T, YANO, K, YAMAURA, K. AND MATSUZAWA, S., *Polymer*, 36, 15, 2941-2946, 1995.
- [5.29] SOUZA, J. M. DE, AZEVEDO, W. M. DE, MELO, J. V. de and DINIZ, F. B., *Segundo Simpósio Ibero-Americano de polímeros (SIAP) em Gramado, Brasil, 1994.*
- [5.30] ZUO, F., MCCALL, R. P., GINDER, J. M., ROE, M. G., LENG, J. M. and EPSTEIN, A J., *Synthetic Metals*, 29, E445-E450, 1989.

Capítulo 6

- [6.1] RIDDICK, J. A, BUNGER, W. B. and SAKANO, T. K., *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification,, Techniques of chemistry, Volume II, Fourth Edition, John Wiley & Sons, quarta edição, 684.*
- [6.2] KENAWY, M. A , OSMAN, M. B. S. and DAKROURY, A Z. , *Indian Journal of Pure and Applied Physics*, 31, pp.265-270, 1993.
- [6.3] GEORGES, J. and PARIS, T., *Analytica Chimica Acta*, 386, 287-296, 1999.
- [6.4] LYNCH, C.T., *Handbook of Materials Science, Volume I, General Properties*, 366.
- [6.5] BLAU, W., *Optics Communications*, 64 (1), 1987.
- [6.6] BROCHARD, P., GROLIER-MAZZA, V. and CABANEL, R., “*J. Opt. Soc. Am. B*, 14 (2), 1997.
- [6.7] LESIECKI, M. L and DRAKE, J. M., *Applied Optics*, 557-560, 21 (3),1982.

- [6.8] CATUNDA ,T., BAESSO, M. L., MESSADDEQ, Y. and AEGERTER, M. A., Journal of Non-Crystalline Solids 213 &214, 225-230, 1997.
- [6.9] ANDRADE, A A., TENÓRIO, E., CATUNDA,T., BAESSO, M. L., CASSANHO, A and JENSESEN, H. P., J.Opt.Soc.Am.B, 16(3),1999.
- [6.10] SKEIK-BAHAE, M., SAID, A. A, WEI, T.H., HAGAN, D.J. and VAN STRYLAND, E.W., IEEE J.Quantum Electron, 26 (760), 1990.
- [6.11] MENDONÇA, C.R., COSTA, M. M., GIACOMETTI, J. A., NUNES, F. D. and ZILIO, S.C., Electron. Lett.34 (1), 1998.
- [6.12] MENDONÇA, C. R., MISOGUTI, L. and ZILIO, S. C., Appl. Phys. Lett. 71, 2094, 1997.
- [6.13] ALBUQUERQUE, J. A, MELO, W. L. B. and FARIA, R. M., “Determination of thermal parameters of PAN film by photopyroelectric spectroscopy” (à ser publicado)
- [6.14] BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H., Polymer Handbook (Segunda edição), John Wiley & Sons, New York-Chichester-Bristane-Toronto, III-216
- [6.15] LEUNG, W. P and TAM, A. C., Optics Letters, 9 (3), 93-95, 1989.
- [6.16] CHOY, C. L., LEUNG, W. P. and N. G, Y. K., Journal of Polymer Science: Part B: Polymers Physics, 25, 1779-1799, 1987.
- [6.17] CIARDELLI, F., Optical Properties, Primeira edição, vol.10, 496.
- [6.18] PETROV, D. V., GOMES, A S. L., ARAÚJO, C. B., SOUZA, J. M., AZEVEDO, W. M., MELO, J. V. and DINIZ, F. B., Opt. Lett. 20 (6), 554-556, 1995.
- [6.19] SAMOC, M., SAMOC, A , LUTHER-DAVIES, B., SWIATKIEWICZ, J., JIN, C. Q. and WHITE, J. W., , Optics Letters, 20 (24), 1995.
- [6.20] MISOGUTI, L, MENDONÇA, C. R. and ZILIO, S. C., Appl.Phys.Lett.74 (1531), 1999.
- [6.21]WEI, T. H., HUANG, T. H. and LIN, M. S., Appl. Phys. Lett., 72, (2505), 1998.
- [6.22] BRUECK, S. R. J., KILDAL, H. and BELANGER, L. J., Optics Communications, 34 (2), 1980.

Apêndices

Apêndice A

Integral de difração de Fresnel-Kirchhoff em coordenadas cilíndricas

Aplicando a aproximação do campo distante ($d \gg r_1$) na Eq. (2.4), o termo $1/d_{01}$ pode ser aproximada por $1/d$. Esta aproximação não pode ser feita na parte exponencial da integral de difração de Kirchhoff devido ao valor de k ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) que gera erros maiores do que 2π . Então posicionando a fonte de luz centralmente localizada com relação a abertura da fenda ($\cos(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{01}) \approx 1$), a integral de difração de Kirchhoff (Eq. (2.4)) pode ser escrita como:

$$\varepsilon(x_2, y_2) = \frac{i}{\lambda} \iint_E \frac{e^{-ikd_{01}}}{d_{01}} \varepsilon_s(x_1, y_1) dx_1 dy_1, \quad (\text{A-1})$$

Na aproximação de Fresnel (região do campo próximo) a parte exponencial da integral é transformada pelas seguintes aproximações das relações, em que apenas os quatro primeiros termos na expansão da Eq. (A-3) são considerados:

$$d_{01} = \sqrt{d^2 + (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2} = d \sqrt{1 + \left(\frac{x_2 - x_1}{d}\right)^2 + \left(\frac{y_2 - y_1}{d}\right)^2}, \quad (\text{A-2})$$

Na expansão

$$\sqrt{1+b} = 1 + \frac{b}{2} - \frac{b^2}{8} + \dots \quad (b \rightarrow 0), \quad \text{a distância } d_{01} \text{ é escrita:}$$

$$d_{01} = d \left(1 + \frac{x_2^2 + y_2^2}{2d^2} - \frac{x_2 x_1 + y_2 y_1}{d^2} + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \dots \right). \quad (\text{A-3})$$

É importante salientar que esta aproximação não é válida na região muito próxima da abertura no plano S .

Então, a integral (A-1) será expressa por:

$$\varepsilon(x_2, y_2) = \frac{i}{\lambda d} \iint_E e^{-ikd \left(1 + \frac{x_1^2 + y_1^2}{2d^2} - \frac{x_2 x_1 + y_2 y_1}{d^2} + \frac{x_2^2 + y_2^2}{2d^2} \right)} \varepsilon_s(x_1, y_1) dx_1 dy_1 \quad (A-4)$$

Devido as propriedades de simetria dos problemas de propagação do feixe é necessário escrever a integral em termos de coordenadas cilíndricas. As coordenadas cartesianas estão relacionadas com as cilíndricas por:

$$x_1 = r_1 \cos\varphi, \quad y_1 = r_1 \sin\varphi;$$

$$x_2 = r_2 \cos\vartheta, \quad y_2 = r_2 \sin\vartheta.$$

Substituindo as coordenadas cilíndricas dentro da integral (A-4) podemos escrevê-la da seguinte forma:

$$\varepsilon(r_2, \vartheta) = \frac{i}{\lambda d} e^{-ikd \left(1 + \frac{r_2^2}{2d^2} \right)} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-ikd \left(\frac{r_1^2}{2d^2} - \frac{r_1 r_2 \cos(\varphi - \vartheta)}{d^2} \right)} \varepsilon_s(r_1, \varphi) r_1 dr_1 d\varphi \quad (A-5)$$

A definição da função de Bessel de ordem zero é expressa por:

$$J_0(u) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{iu \cos v} dv, \quad (A-6)$$

e devido a simetria angular ($\varepsilon_s(r_1, \vartheta) = \varepsilon_s(r_1)$) a integral de difração de Kirchhoff na aproximação de Fresnel em coordenadas cilíndricas , pode ser escrita :

$$\varepsilon(r_2) = \frac{ik}{d} e^{-ik \left(d + \frac{r_2^2}{2d} \right)} \int_0^\infty e^{-\frac{ikr_1^2}{2d}} E(r_1) J_0 \left(\frac{kr_1 r_2}{d} \right) r_1 dr_1, \quad (A-7)$$

Geralmente o termo $e^{-ik \left(d + \frac{r_2^2}{2d} \right)}$ pode ser omitido quando o objetivo é calcular a

intensidade $I = |\varepsilon(r_2)|^2$ no ponto r_2 do plano de observação P , este termo é um número

imaginário puro e não contribui para o perfil da intensidade.

A integral de difração de Kirchhoff pode ser utilizada para resolver problemas da difração de Fresnel para uma abertura circular de raio a , em coordenadas cilíndricas é expressa por:

$$\varepsilon(r_2) = \frac{ik}{d} e^{-ik \left(d + \frac{r_2^2}{2d} \right)} \int_0^a e^{-\frac{ikr_1^2}{2d}} \varepsilon_s(r_1) J_0 \left(\frac{kr_1 r_2}{d} \right) r_1 dr_1 \quad (A-8)$$

O problema pode ser simplificado se usarmos a aproximação de Fraunhofer que, neste caso, consiste em aproximar $\exp(-ikr_1^2/2d) \sim 1$. Na aproximação de Fraunhofer (região do campo distante) apenas os três primeiros termos de (A-3) estão incluídos nos cálculos das integrais.

Convém ressaltar que na prática é possível obter o padrão de Fraunhofer na região de Fresnel, utilizando uma lente convergente para focalizar a luz no meio não linear investigado. Isto é possível de se obter, usando a integral de Kirchhoff no caso particular em que a distância focal da lente f seja igual a distância d conforme definido na Fig. 2.1. Um exemplo desse tipo de aplicação é o formalismo da técnica de Z-scan.

Apêndice B

A equação de difusão de calor em um meio isotrópico e a distribuição radial de temperatura para um meio cilíndrico

O fluxo de calor q_x'' (W/m²), para uma parede plana uni-dimensional, pode ser expressa por (Lei de Fourier):

$$q_x'' = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (B-1)$$

Em que k é a condutividade térmica do material (W/mK), $\partial T/\partial x$ é o gradiente de temperatura, e o sinal negativo indica que o calor é transferido na direção de diminuição da temperatura.

Para um corpo em forma de cilindro, podemos definir um fluxo de calor q_x , na forma:

$$q_x = Aq_x'' = -kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (B-2)$$

No limite $\Delta x \rightarrow 0$, temos:

$$q_x'' = -k \nabla(\Delta T) = -k \left(\bar{i} \frac{\partial \Delta T}{\partial x} + \bar{j} \frac{\partial \Delta T}{\partial y} + \bar{k} \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \right) \quad (B-3)$$

Em que, o Fluxo de calor é uma quantidade vetorial, numa forma geral, pode ser escrito como:

$$\vec{q}'' = -k(\vec{i}q_x'' + \vec{j}q_y'' + \vec{k}q_z'')$$

Consideremos um caso em que o meio homogêneo cuja distribuição de temperatura $\Delta T(x,y,z)$, seja expressa em coordenadas cartesianas. As taxas de conduções de calor nas superfícies opostas, podem ser expressas pela expansão da série de Taylor

$$\begin{aligned} q_{x+dx} &= q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \\ q_{y+dy} &= q_y + \frac{\partial q_y}{\partial y} dy \\ q_{z+dz} &= q_z + \frac{\partial q_z}{\partial z} dz \end{aligned} \quad (B-4)$$

Supondo que o meio apresente um termo de fonte de geração de energia térmica $\dot{E}_g$, e outro devido a variação na quantidade de energia térmica interna $\dot{E}_{st}$, expressos por:

$$\dot{E}_g = Q dx dy dz \quad (B-5)$$

$$\dot{E}_{st} = \rho c_p \left(\frac{\partial \Delta T}{\partial t} \right) dx dy dz \quad (B-6)$$

Por conservação de energia:

$$\dot{E}_{in} + \dot{E}_g - \dot{E}_{out} = \dot{E}_{st} \quad (B-7)$$

Substituindo $q_{x+dx}, q_{y+dy}, q_{z+dz}$, utilizando as expressões da lei de Fourier e dividindo pelo volume $dx dy dz$, obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \Delta T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \Delta T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \Delta T}{\partial z} \right) + Q = \rho c_p \frac{\partial \Delta T}{\partial t} \quad (B-8)$$

É a expressão geral da condução de calor em coordenadas cartesianas, que pode ser escrita como:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} [\Delta T(r, t)] - k \nabla^2 [\Delta T(r, t)] = Q(r) \quad (\text{B-9})$$

Como aplicação da equação de difusão de calor, apresentaremos o perfil térmico de um cristal devido ao calor gerado dentro do material pela absorção do laser de excitação. Consideraremos que o calor gerado é removido pelo fluxo de um resfriador líquido ao longo do corpo cilíndrico do material, que o calor é uniforme e radial, e que a variação da temperatura do resfriador seja desprezível.

Escrevendo a Eq. (B-9) em coordenadas cilíndricas, podemos determinar a distribuição de temperatura em um corpo cilíndrico de condutividade térmica K , em que o calor gerado seja uniformemente gerado a uma taxa Q por unidade de volume em uma dimensão, de forma que:

$$\frac{d}{dr^2} [\Delta T] + \frac{1}{r} \left(\frac{d[\Delta T]}{dr} \right) + \frac{Q}{K} = 0 \quad (\text{B-10})$$

A solução dessa equação diferencial fornece a temperatura no estado estacionário em algum ponto ao longo do raio de comprimento r . Como condição de contorno consideraremos que a temperatura da superfície do cristal $T(r_0)$, e r_0 seja o raio do cristal. É possível escrever, então:

$$T(r) = T(r_0) + \frac{Q}{4K} (r_0^2 - r^2) \quad (\text{B-11})$$

O calor gerado por unidade de volume pode ser expresso como:

$$Q = \frac{P_a}{\pi r_o^2 L} \quad (\text{B-12})$$

Em que P_a é o calor total dissipado pelo cristal de comprimento L . A diferença de temperatura entre a superfície do cristal e o seu centro, é:

$$T(0) - T(r_o) = \frac{P_a}{4\pi KL} \quad (\text{B-13})$$

O estado estacionário será investigado quando a dissipação interna P_a for igual ao calor removido da superfície do resfriador. Sendo h o coeficiente de transferência de calor da superfície, D_1 o diâmetro do cristal, $T(r) = T(r_o)$ a temperatura da superfície, e T_f a temperatura média do fluido, é possível escrever:

$$P_a = \int_0^L h\pi D_1 (T_r - T_f) dx \quad (\text{B-14})$$

Na aproximação de $\Delta T_f \approx \Delta T_r$, a Eq.(B-14) pode ser escrita na forma, $T_r - T_f = P_a / Ah$, em que $A = \pi D_1 L$. Combinando esse resultado com a Eq.(B-13), podemos escrever:

$$T(0) = T_f + P_a \left(\frac{1}{4\pi KL} + \frac{1}{Ah} \right) \quad (\text{B-15})$$

Utilizando a Eq.(B-11), apresentamos na Fig. B-1 o perfil térmico de temperatura para o cristal de rubi ($K = 0.42 \text{ W/cmK}$), e consideraremos que o coeficiente de transferência de calor da superfície do cristal se mantém constante para os quatro casos $h = 0.27 \text{ cal/cm}^2 \text{ s}^\circ\text{C}$. h depende da geometria do sistema, parâmetros térmicos do refrigerador, taxa do fluxo de massa do resfriador, e números de Reynolds, Prandtl e Grashof. Os parâmetros utilizados para as simulações foram, $T_f = 20^\circ\text{C}$, $P_a = 142 \text{ W}$, D_1 e L , indicado para cada caso respectivamente na Fig. B-1.

Fig . B-1-*Distribuição radial de temperatura para o cristal de rubi em função do raio. T_f é a temperatura de entrada do resfriador e $T(r_0)$ é a temperatura da superfície do cristal.*

Determinação da concentração dos cristais fluoretos LiSAF e LiSGaF

A determinação das concentrações dos cristais LiSAF e LiSGaF foram realizadas por utilização dos espectros de absorção polarizados apresentados na Fig. 4.4. Escolhemos dois comprimentos de onda do espectro em cada polarização do campo elétrico com relação aos eixos ópticos do cristal e medimos os correspondentes coeficientes de absorção.

A relação do coeficiente de absorção (α), seção de choque da absorção (σ) e a população total de íons de Cr^{+3} (N_0) é expressa abaixo:

$$\alpha=N_0\sigma \tag{C-1}$$

Portando se conhecermos a seção de choque de absorção correspondentes aos dois comprimentos de onda que escolhemos para a determinação do coeficiente de absorção do nosso cristal (em cada uma das orientações), poderemos determinar a concentração do material desejado.

Encontramos na literatura (referências [4.1] e [4.10]) os espectros da seção de choque da absorção para LiSAF e LiSGaF, apresentados na Fig. C-1 e C-2, respectivamente. Os valores correspondentes da população total de íons de Cr^{+3} (N_0) dos cristais estudados nessa tese são apresentados na Tabela C-1.

Cristal	(% de Cr^{+3})	N_0 (10^{20} cm^{-3})
LiSAF	7	5.765
LiSAF	1	0.882
LiSGaF	4.7	3.93

Tabela C-1-Concentração dos cristais colquiriites estudados no capítulo 4.

LiSAF (orientação)	Seção de choque (10^{-20} cm^2) $\lambda \sim 430 \text{ nm}$	Seção de choque (10^{-20} cm^2) $\lambda \sim 630 \text{ nm}$
$E \parallel c$	2.25	5.5
$E \perp c$	3.88	2.75

Fig. C-1- Espectro da seção de choque da absorção do LiSAF ($N_0=9.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ e espessura $L=.273 \text{ cm}$) retirado da referência [4.10]. Tabela dos valores da seção de choque da absorção para dois comprimentos de onda e nas duas orientações do cristal.

LiSGaF (orientação)	Seção de choque (10 ⁻²⁰ cm ²) λ ~ 430 nm	Seção de choque (10 ⁻²⁰ cm ²) λ ~ 630 nm
E c	1.75	4
E ⊥ c	2.75	2.1

Fig. C-2- Espectro da seção de choque da absorção do LiSGaF retirado da referência [4.1]. Tabela dos valores da seção de choque da absorção para dois comprimentos de onda e nas duas orientações do cristal.

Apêndice D

População do estado excitado dependente da frequência de modulação óptica

Resolvendo a equação de taxa da população do estado excitado de Cr^{+3} , para casos em que não haja efeitos de conversão ascendente, é possível obter:

$$n_2(t) = \frac{S}{1+S}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{D-1})$$

Lembrando que $S = I/I_s$, $I_s = h\nu/\sigma\tau$ e $n_2 = N_2/N_0$.

Em casos que a frequência de modulação é suficientemente alta, não havendo completa de-população do estado excitado, no próximo ciclo de modulação haverá uma contribuição remanescente do ciclo anterior. Esta população remanescente no estado excitado pode ser obtida na forma:

$$N_0(t) = N_R e^{-t/\tau} + S(1 - e^{-t/\tau}) \quad (\text{D-2})$$

O primeiro termo da Eq. (D-2) é devido à descarga dos estados remanescentes e o segundo referente ao processo de excitação. A população imediatamente antes do fechamento da pá do modulador da frequência do feixe de excitação (“chopper”), é:

$$N_0(T/2) = N_R e^{-T/2\tau} + S(1 - e^{-T/2\tau}) \quad (\text{D-3})$$

O “chopper” permanece meio período $T/2$ fechado, e a população decai de acordo com a expressão:

$$N_0(t) = N_0(T/2) e^{-t/\tau} \quad (\text{D-4})$$

No momento em que a pá do chopper está na eminência de abrir novamente ($t = T/2$), a população remanescente pode ser escrita na forma:

$$N_R = N(T/2)e^{-T/2\tau} \quad (D-5)$$

de forma que

$$N_0(T/2) = \frac{S(1 - e^{-T/2\tau})}{(1 - e^{-T/\tau})} \quad (D-6)$$

Em termos de variação de transmitância $\Delta T(z, f, t) = \Delta T(t) - \Delta T(0)$, podemos escrever:

$$\Delta T(z, f, t) = \frac{(1 - e^{-1/2f\tau})}{(1 - e^{-1/f\tau})} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (D-7)$$