



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z
Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno

Belém-Pará

2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z
Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno

Kleber José Rosario da Silva

Orientador: Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

Belém-Pará

2011

Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno

Kleber José Rosario da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGPA) como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências (Física).

Orientador: Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro
Moreira

Banca Examinadora

Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira (Orientador)

Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann (Membro Externo)

Prof. Dr. Petrus Agripino A. Junior (Membro Interno)

Prof. Dr. Cláudio Márcio Rocha Remédios (Suplente)

Belém-Pará

2011

Resumo

Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno

Neste trabalho utilizamos a técnica de varredura-Z para a determinação dos parâmetros ópticos não-lineares (índice de refração não-linear e coeficiente de absorção não-linear) do ácido oleico e das soluções de beta-caroteno diluído em ácido oleico. As concentrações das soluções estudadas foram as seguintes: 0, 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 e 60 $\mu g/ml$, os índices de refração foram calculados levando-se em consideração os dados experimentais e o modelo teórico previsto por Sheik-Bahae. As soluções de ácido oleico puro e de ácido oleico com beta-caroteno (60 $\mu g/ml$) apresentaram absorção não-linear e seus respectivos coeficientes foram calculados. Obtivemos também os índices de refração não-linear para os óleos de andiroba, buriti e copaíba, todos nativos da região Amazônica.

Belém-Pará

2011

*Abstract*Medidas de Não-Linearidades Utilizando a Técnica de Varredura-Z
Aplicada a Mistura Ácido Oleico e Beta-Caroteno

We use the Z-scan technique to determine the nonlinear optical parameter (nonlinear refraction index) from oleic acid and beta-carotene diluted in oleic acid. The concentrations of the studied mixture were as the following: 0, 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 and 60 $\mu\text{g/ml}$. The nonlinear refraction index were evaluated considering the experimental data and Sheik-Bahae theory. The pure oleic acid and the solution of oleic acid with beta-carotene (60 $\mu\text{g/ml}$) presented nonlinear absorption and its coefficient were calculated. We obtain too nonlinear refraction index for some Amazon vegetable oils.

Belém-Pará

2011

*“Aos dois amores da minha vida:
Amanda e Leonice. Que me trazem
alegria e felicidade.”*

*O homem é mortal por seus
temores e imortal por seus desejos.
Pitágoras*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus que sempre se fez presente em todos os momentos de minha vida e a todos que contribuíram para que fosse possível a realização deste trabalho, seja direta ou indiretamente, e em especial:

- *Aos meus pais Marilda N. Rosario e João B. da Silva por sempre estarem ao meu lado apoiando minhas decisões.*
- *Ao Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira pela orientação e empenho durante o desenvolvimento deste trabalho, pelo profissionalismo, pela motivação e confiança, mesmo nos momentos mais difíceis, sem falar na indispensável ajuda na elaboração do texto desta dissertação.*
- *A minha namorada Leonice pela confiança, incentivo, companheirismo e apoio incondicional.*
- *As minhas irmãs Joyce e Grace que direta ou indiretamente colaboraram para que eu pudesse começar e terminar esse trabalho.*
- *Ao Prof. Dr. Cláudio M. R. Remédios pelos incentivos e disponibilidade sempre que solicitado.*
- *Ao Prof. Dr. José Maria Filardo Bassalo pela grande ajuda o que me possibilitou iniciar o curso de mestrado.*
- *Ao Prof. Dr. Ruy Guilherme Castro de Almeida, atual pró-reitor de graduação da Universidade do Estado do Pará pela oportunidade que me foi dada em quanto fui professor na UEPA.*
- *Ao amigo Alex Cabral pela grande ajuda na montagem experimental e pelas sugestões sempre acertadas.*
- *Ao amigo Luiz Fernando parceiro nos estudos e colega de laboratório pelas inúmeras dicas.*
- *Ao amigo Alberto Moreira pelas valiosas palavras de incentivo que tanto me ajudaram.*
- *Ao amigo Penn Lee que muito me ajudou nos estudos no decorrer dos dois anos de duração do curso.*

- *A Elaine Palheta pela amizade e papo furado desde os tempos de graduação.*
- *Aos amigos da pós-graduação, Alberto Guedes, Carlos André, Leandro Oliveira, José Fernando, Hector Okada, Manuel Neto, Felix Anderson, Messias Jr, Walace de Sousa, Alessandra Braga, Daniel Filho, Orival Rocha e Técio Almeida.*
- *Aos amigos e parceiros de todas as horas, Mateus Gomes, Ezequiel Belo, Marcel Luiz, Alexandre Sampaio, Eduardo Gomes (Jack), Samuel Corrêa, Maronilson Santos, Dr. Bruno Wallace, Carlos Alberto (Alemão) e Rodrigo Canavieira pela amizade mais que incondicional.*
- *Ao Prof. Dr. Luís Carlos Bassalo Crispino, Coordenador dos cursos de Pós-graduação em Física*
- *Aos ex-secretários da pós-graduação Anderson Viana e Socorro e a atual secretária Aldeni Cordeiro e ao estagiário Osvaldo Marques pelo auxílio nos tramites burocrático.*
- *Ao Programa de Pós-graduação em Física -UFPA por proporcionar toda a infra-estrutura necessária.*
- *À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro durante a duração do curso.*

Lista de Figuras

2.1	Energia potencial para um meio não centro simétrico.	9
2.2	(a) processo de geração de segundo harmônico. (b) níveis de energia associados ao processo de GSH.	11
2.3	Diagrama de níveis de energia para a absorção de dois fótons. As linhas solidas estão representando os níveis de energias reais (estados reais) e a linha tracejada esta representando o nível virtual (estado virtual).	16
2.4	Arranjo experimental básico para a técnica de varredura-Z utilizado para medidas do índice de refração não-linear.	17
2.5	Amostra com $n_2 > 0$ se comporta como uma lente convergente trazendo uma convergência adicional ao sistema, fazendo com que o feixe chegue mais expandido a íris (menos luz chega ao fotodetector).	18
2.6	Amostra com $n_2 > 0$ posicionada após o foco da lente, o efeito de lente induzida colima o feixe, fazendo chegar mais luz ao detector.	18
2.7	Assinatura característica da varredura-Z para um material com índice de refração não-linear positivo.	19
2.8	Transmitância normalizada em função da posição da amostra nos casos em que $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$	20
2.9	Simulação da curva característica da transmitância para um coeficiente de absorção não-linear positivo ($n_2 > 0$).	22
3.1	Tabela de Ácidos graxos. Fonte: Biochemistry with Clinical Correlations, Devlin, 6 th ed, 2006.	24
3.2	Molécula de ácido oleico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico)	25
3.3	Molécula de ácido oleico na forma trans (trans-9-ácido octadecanóico)	25

3.4	Propriedades físicas e químicas do ácido oleico	26
3.5	Fórmula estrutural do caroteno	27
3.6	Formula estrutural do beta-caroteno	28
4.1	Solução de AO:BC a ($60 \mu g/ml$ no Becker, sobre o agitador mecânico) à direita recipiente de ácido oleico (Merck 99%).	30
4.2	Esquema experimental para as medidas do índice de refração não-linear, com a íris (chamada de configuração fechada).	31
4.3	Esquema experimental para as medidas de absorção não-linear, sem a íris (configuração aberta) e com uma segunda lente para a captura de toda a luz que é transmitida pela a amostra.	32
4.4	Arranjo experimental para a determinação dos parâmetros geométricos do feixe laser.	33
4.5	Medida do perfil do feixe laser ($671 nm$) em função de z	35
4.6	Medida do perfil do feixe laser ($532 nm$) em função de z	35
4.7	Parametros dos feixes utilizados para a varredura-Z	36
5.1	Espectros de absorbância das amostras de BC:AO nas concentrações: 120, 90, 60, 30, 15 e $0 \mu g/ml$	38
5.2	Absorbância de diferentes amostras estudadas na região entre $200 nm$ e $800 nm$	38
5.3	Sinal de Varredura- Z feita com laser na linha $671 nm$, o Lock-in e a luz modulada em $1200 Hz$	40
5.4	Em (a) Imagem capturada pelo osciloscópio digital com dois sinais: a curva em amarelo é a luz transmitida numa posição próxima ao foco e na cor roxa é o sinal de referência. Em (b) ampliação feita com os dados obtidos na figura (a) mostrando máximo no instante $t = 0.4 ms$. Luz laser modulada na frequência $f = 20 Hz$	41
5.5	Sinal no osciloscópio digital com o campo visual de meio ($25 ms$, $f = 20 Hz$) período. Em vermelho temos o sinal na posição $z_1 = -10 cm$ e na em azul é o sinal na posição $z_2 = 1 cm$ (AO puro).	42
5.6	Curvas intensidade x tempo para diferentes posições da amostra (laser $671 nm$ amostra de AO puro: Varredura-Z resolvida no tempo).	43

5.7	Imagem 3D do conjunto dos sinais capturados no osciloscópio para o laser 532 nm e amostra de AO puro (Varredura-Z resolvida no tempo).	43
5.8	Curvas Transmitância normalizada para diferentes concentrações da mistura BC:AO para o laser em 671 nm.	44
5.9	Ajuste nos pontos experimentais de varredura-Z feita em BC:AO em 60 $\mu\text{g/ml}$ laser 671 nm.	45
5.10	Índice de refração não-linear n_2 em função da concentração para amostras BC:AO.	46
5.11	Figura composta pela sequência de imagens no osciloscópio (intensidade x tempo) nas diferentes posições em relação a lente (Varredura-Z resolvida no tempo) para amostras de BC:AO 60 $\mu\text{g/ml}$ (mais concentrada), com o laser em 532 nm.	47
5.12	Tela do osciloscópio mostrando o sinal x tempo antes (em preto) e depois (em vermelho) do foco. Amostra BC:AO 60 $\mu\text{g/ml}$ laser 532 nm	48
5.13	Resultado de absorção não-linear no ácido oleico puro. Os círculos em azul são os dados experimentais e a linha em vermelho é o melhor ajuste.	49
5.14	Resultado de absorção não-linear no ácido oleico puro. Os círculos em azul são os dados experimentais e a linha em vermelho é o melhor ajuste.	50
5.15	Banda de emissão do AO, na região UV, quando excitado com laser 671 nm (650 mW).	50
5.16	Assinatura Z e valores para n_2 obtidos com laser de 671 nm para os óleos de andiroba, buriti e copaiba.	51
A.1	Tela do software desenvolvido nesta dissertação para controlar o movimento da amostra e aquisição de dados.	56
A.2	Diagrama de blocos do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 1.	57
A.3	Diagrama de blocos do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 2.	58
A.4	Diagrama de bloco do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 3	59

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	v
Lista de Figuras	vii
1 Introdução	1
	1
1.1 Breve Histórico Sobre a Óptica Não-Linear	1
1.2 O Estado da Arte	3
1.3 Motivação	3
1.4 Objetivos	4
2 Teoria da Óptica Não-Linear	5
2.1 Introdução	5
2.2 Óptica Não-Linear	6
2.3 Efeitos Não-Lineares de Segunda e Terceira Ordem	9
2.3.1 Susceptibilidade de Segunda Ordem	9
2.3.2 Efeitos Não-Lineares de Terceira Ordem	12
2.3.3 Índice de Refração Não-Linear	12
2.3.4 Efeito Kerr	14
2.3.5 Auto Modulação de Fase	14
2.3.6 Auto Focalização	15
2.3.7 Absorção Não-Linear	15
2.4 A Técnica de Varredura- Z	16

2.5	Análise Quantitativa da Varredura-z	19
3	Materiais Estudados	23
3.1	Ácido Oleico (AO)	23
3.2	Beta-Caroteno (BC)	27
4	Metodologia	29
4.1	Introdução	29
4.2	Preparação das Amostras	29
4.3	O Aparato Experimental	30
4.4	Descrição das Medidas	31
4.4.1	As Medidas de Refração Não-Linear	31
4.4.2	Determinação da Cintura do Feixe Laser	33
5	Resultados e Análise	37
5.1	Absorbância das Amostras	37
5.2	Considerações Importantes	39
5.3	Resultados	42
5.4	Resultado para o BC:AO nas Concentrações: 0, 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 e 50 $\mu g/ml$	44
5.5	Varredura-Z para o laser 532 nm, Amostra de BC:AO 60 $\mu g/ml$	46
5.6	Absorção Não-Linear	48
5.7	Varredura-Z para os Óleos de Buriti, Andiroba e Copaíba	51
6	Conclusões	52
6.1	Conclusões	52
6.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	54
A	O Programa de Controle do Experimento	55
	Referências Bibliográficas	60

Capítulo 1

Introdução

1.1 Breve Hitórico Sobre a Óptica Não-Linear

Os conceitos de emissão e absorção estimulada de luz, propostos em 1917 por Albert Einstein [1], levaram os físicos soviéticos Nikolay G. Basov e Alexander Prokhorov do Instituto Lebedev a descreverem o princípio de funcionamento do MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) em 1952 [2], que emite micro-ondas em vez de luz visível. Em 1954 Chales H. Townes, J. P. Gordon e H.J. Zeiger construíram o primeiro MASER na Universidade de Colúmbia [3]. No ano de 1958, Townes e o físico norte-americano Arthur Schawlow propõem que a amplificação por emissão estimulada de radiação poderia ser estendida para a região visível do espectro eletromagnético [4], fornecendo a base teórica para o desenvolvimento do LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation- Amplificação de Luz por Emissão Estimulada de Radiação). Já em 1960 Theodore H. Maiman foi o primeiro a construir um dispositivo LASER [5]. O LASER é hoje utilizado nas mais diversas áreas: na medicina, na fisioterapia como anti-inflamatório, regenerador e analgésico; na indústria, em pesquisas científicas, nas comunicação por fibras ópticas, e em mais uma centena de aplicações.

A criação do LASER, possibilitou a observação de vários fenômenos inclusive o da geração de segundo harmônico (GSH) descoberto por Franken et al em 1961 [6] que é considerado o marco inicial dos estudos da óptica não-linear. A óptica não-linear é o ramo da física que trata de efeitos que ocorrem quando as propriedades do meio são alteradas devido a alta intensidade

da luz incidente. Inúmeros fenômenos foram observados posteriormente, entre os quais estão os efeitos de absorção multifotônica, efeitos de casamento de fase (phase-matching) em processos paramétricos, geração de harmônicos e misturas de ondas (wave-mixing). As propriedades não-lineares de certos materiais logo se tornaram de interesse para a comunidade científica, por suas possibilidades de aplicações tecnológicas, tais como, chaves ópticas, moduladores, etc.

Os cristais ferroelétricos de didrogênio fosfato de potássio (KDP) e seu isomorfo de amônia (ADP) foram os primeiros materiais usados em dispositivos não-lineares, em dobradores de frequência, elastoópticos e elétroópticos [7]. Em decorrência de certas necessidades, como não-linearidades altas, melhor transparência em algumas regiões do espectro, etc; uma intensa pesquisa se desenvolveu e com ela surgiram cristais de qualidades superiores, tais como: $LiNbO_3$, $LiIO_3$, KTP e uma série de outros tipos.

Os materiais citados anteriormente são todos inorgânicos e possuem altas não-linearidades de segunda ordem, porém para algumas aplicações apresentam problemas, como por exemplo, perdas no acoplamento com fibras ópticas e outros dispositivos. Atualmente há um grande interesse em se estudar as propriedades não-lineares de materiais orgânicos, que são descritas por sua hiperpolarizabilidade [8](análogo molecular da susceptibilidade de um cristal). As ligações π presentes em matérias orgânicos fazem os mesmos apresentarem altas não-linearidades em regime não-ressonantes. Essas não-linearidades estão associadas ao deslocamento da densidade da nuvem eletrônica da molécula e que acompanha o campo elétrico da onda. O tempo de resposta do meio é então limitado pelo tempo de duração do pulso do laser.

Em 1991 foi observado a geração de terceiro harmônico (GTH) no beta-caroteno (BC), diluído em tetra cloreto de benzeno ou de carbono [9] e, em 2008, as propriedades não-lineares de terceira ordem foram investigadas por Masazumi et al para diferentes números de ligações conjugadas [10]. Como veremos adiante o BC pertence a um grupo de pigmentos orgânicos encontrados nas plantas e microrganismos e neste trabalho estamos interessados em estudar as propriedades não-lineares do BC diluído em ácido oleico (AO). O AO é um ácido graxo presente em quase todos os óleos e gorduras vegetais e estamos interessados em observar o comportamento do índice de refração não-linear e do coeficiente de absorção não-linear, em soluções de BC:AO em diferentes concentrações. Outros autores [11][12], observaram e mediram não-linearidades ópticas no BC puro ou dissolvido em solventes orgânicos[13], muitos extremamente tóxicos e de difícil manuseio. Nós optamos por diluir o BC em AO por ser uma mistura que está presente em vários óleos vegetais como no óleo de buriti, além do fato que o AO não é tóxico.

1.2 O Estado da Arte

Para o estudo de propriedades ópticas não-lineares, como o índice de refração não-linear e o coeficiente de absorção não-linear, uma das técnicas mais difundidas é a varredura-Z (Z-scan), desenvolvida por Sheik-Bahae et al [14]; baseando-se em princípios de distorção espacial do feixe, a varredura-Z oferece tanto sensibilidade quanto simplicidade experimental quando comparada com outras técnicas como, a interferometria não-linear [15], mistura degenerada de quatro ondas [16] e mistura quase degenerada de duas ondas [17], que ou não possuem muita precisão, ou exigem um arranjo experimental mais complexo. A técnica de varredura-Z já sofreu varias modificações (como o aumento da distância da amostra ao detector, diminuição do tamanho da íris, introduziu-se eclipse no feixe de luz, medida resolvida no tempo, etc.), seja para facilitar a montagem do arranjo experimental, seja, para aumentar sua sensibilidade.

Atualmente a técnica de varredura-Z é empregada para medidas de não-linearidades dos mais diversos materiais. A. Anwaar Al-Dergazly [18] verificaram que o azeite de oliva possui uma alta não-linearidade refrativa e um coeficiente de absorção não-linear comparado ao de alguns materiais inorgânicos, o que o candidata a ser usado em dispositivos fotônicos. Usando lasers de comprimentos de onda iguais a 514 nm e 810 nm , R. F. Souza [19] e colaboradores observaram que o óleo de mamona apresenta um alto valor para o índice de refração não-linear. Muitas outras pesquisas vem sendo desenvolvidas em materiais orgânicos e seguindo esta vertente que cresce há cada dia, apresentaremos neste texto alguns resultados obtidos.

1.3 Motivação

Os recursos naturais existentes na Região Amazônica vem ganhando um certo destaque dentro e fora do Brasil, que se deve à uma intensificação nas pesquisas científicas e disponibilização dos resultados para a sociedade. O Grupo de Física de Materiais da Amazônia (GFMA) tem desenvolvido pesquisas sobre propriedades físicas dos principais óleos vegetais da região [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27] e [28], mas no campo da óptica não-linear nenhuma pesquisa, mais detalhada, ainda tinha sido desenvolvida. A Amazônia apresenta uma fonte ampla de recursos naturais ainda pouco estudados. Algumas pesquisas buscando a caracterização (medida de propriedades físicas) de alguns materiais (óleos vegetais e blendas de poliestireno (PS)) já vêm sendo desenvolvidas, visando fornecer um maior número de informação a respeito desses "novos materiais", conforme as referências 20-28.

Um óleo vegetal pode apresentar propriedades ópticas bastante interessantes (bandas de absorção e emissão) pois em geral trata-se de uma mistura bastante complexa de substâncias, podendo sofrer muitas alterações na sua composição química por diferentes fatores como: tipo de solo, chuva, adubo, etc. O interesse do grupo GFMA é estudar as propriedades físicas de óleos vegetais, de forma a conhecer melhor a participação e a influência de cada componente. Neste trabalho escolhemos, estudar a mistura BC diluído em AO em diferentes concentrações já que essa mistura está presente em vários óleos da região como, por exemplo: buriti, dendê açaí, copaíba, etc.

A partir do momento no qual se tenha uma quantidade maior de informações científicas sobre estes óleos será possível propor sua utilização (ou aplicação) industrial em diferentes áreas (cosméticos, alimentícia, fármacos, energia, etc.). Essa é a grande motivação deste trabalho; produzir conhecimento científico, em nosso caso sobre propriedades ópticas não-lineares, que possa ser futuramente transformado em bens para sociedade (patentes, novos remédios, novos cosméticos, etc). Embora o grupo GFMA ainda não tenha muita experiência na área de óptica não-linear consideramos esse trabalho um grande desafio e foi ele o motivador de ter se montado a técnica Varredura-Z para investigação de propriedades ópticas não-lineares. Nosso interesse nesse estudo é também produzir conhecimento científico que possa servir de subsídio, no futuro, para novas aplicações da mistura BC e AO.

1.4 Objetivos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Adquirir e montar o aparato experimental necessário para realizar as medidas com a técnica Varredura-Z.
2. O foco deste trabalho é o estudo das propriedades ópticas não-lineares, em especial o índice de refração não-linear e o coeficiente de absorção não-linear da mistura de beta-caroteno (BC) e ácido oleico (AO) em diferentes concentrações. O BC é um carotenóide muito comum em vegetais, sendo essencial em animais por ser precursor da síntese de vitamina A nos organismos.
3. Observar não-linearidades ópticas nos óleos: açaí, andiroba, buriti e copaíba.

Capítulo 2

Teoria da Óptica Não-Linear

2.1 Introdução

Em 1960 Theodor H. Maiman criou o primeiro dispositivo laser e em 1961 Franken e colaboradores descobriram o fenômeno óptico não-linear da geração de segundo harmônico, observando que um cristal de quartzo emitia luz com o dobro da frequência da luz incidente. Nesse processo um feixe de luz de alta intensidade gerado por um laser de Rubi ($694,2 \text{ nm}$) interage com o cristal, havendo assim emissão de luz ultravioleta ($347,1 \text{ nm}$). A óptica não-linear estuda os fenômenos ópticos que ocorrem como consequência da modificação das propriedades ópticas da matéria, geralmente os fenômenos ópticos não-lineares são observados quando usamos uma fonte de luz intensa e coerente, assim como o laser. O estudo destes fenômenos possibilitou a criação de novas técnicas de caracterização de materiais como também a possibilidade de construir dispositivos ópticos não-lineares, que hoje em dia têm inúmeras aplicações nas mais variadas áreas da ciência e da engenharia. Faremos nas próximas seções uma breve apresentação da teoria que descreve alguns desses fenômenos.

2.2 Óptica Não-Linear

Quando o campo elétrico, \tilde{E} , da radiação óptica incide sobre um material, surge uma polarização elétrica induzida \tilde{P} . Podemos descrever o meio material do ponto de vista microscópico como um sistema formado por partículas carregadas com cargas positivas e negativas (núcleos iônicos e elétrons). A polarização está relacionada com o surgimento de momentos de dipolos elétricos provocados por essas partículas carregadas. Temos um deslocamento relativo entre as partículas; com as cargas elétricas positivas deslocando-se na direção do campo elétrico aplicado, enquanto que as cargas negativas deslocam-se na direção oposta; esse deslocamento é produzido pela força elétrica que está associada ao campo aplicado. A polarização \tilde{P} é uma função do campo elétrico \tilde{E} que descreve de forma completa a resposta do meio ao campo aplicado, lembrando que essa polarização induzida é definida como a média dos momentos de dipolos elétricos induzidos por unidades de volume. Para uma radiação óptica de baixa intensidade, temos que a polarização induzida varia de forma linear com o campo elétrico aplicado, essa relação pode ser expressa por:

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (2.1)$$

ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo e $\chi^{(1)}$ é a susceptibilidade linear do meio, responsável por efeitos ópticos lineares como refração e absorção.

Quando a luz incidente no meio é suficientemente intensa, a resposta observada tem a forma não-linear com o campo elétrico aplicado. Podemos escrever a expressão para a polarização como uma expansão em série de potências do campo elétrico na seguinte forma:

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots] \quad (2.2)$$

ou

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}(t)^L + \tilde{P}(t)^{NL} \quad (2.3)$$

$\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente, que representam não-linearidades de ordens superiores na resposta do meio material; $\tilde{P}(t)^L$ é a polarização linear e $\tilde{P}(t)^{NL}$ a polarização não-linear. O tratamento matemático formal que descreve de

maneira mais ampla os fenômenos da óptica não-linear, leva em consideração um meio com perdas e/ou dispersão, e também em a natureza vetorial dos campos, as susceptibilidades do material são grandezas tensoriais, dependendo assim da estrutura dos átomos que constituem o meio, as componentes dos campos são grandezas complexas que dependem das frequências dos campos incidentes. O vetor campo elétrico para uma onda óptica pode ser expresso como uma soma discreta de um número de componentes de frequência, na forma:

$$\tilde{E}(\vec{r}, t) = \sum_n E_n(\vec{r})e^{-i\omega t} + c.c \quad (2.4)$$

com

$$\sum_n E_n(\vec{r}) = A_n e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} + c.c \quad (2.5)$$

a equação 2.5 é o vetor amplitude do campo elétrico e A_n varia lentamente no espaço; o somatório é sobre as componentes de frequências positivas. Assim podemos reescrever a equação 2.4 como,

$$\tilde{E}(\vec{r}, t) = \sum_n E_n(\vec{r}, \omega_n) e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)} + c.c \quad (2.6)$$

Usando o procedimento anterior, podemos representar o vetor polarização na forma:

$$\tilde{P}(\vec{r}, t) = \sum_n P_n(\vec{r}, \omega_n) e^{-i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega_n t)} + c.c \quad (2.7)$$

a polarização é uma grandeza que depende explicitamente da frequência nessa representação que adotamos. Uma expressão mais geral para a polarização, no domínio da frequência e semelhante a equação 2.2, é dada por:

$$\tilde{P} = \varepsilon_0[\chi^{(1)} \cdot \tilde{E} + \chi^{(2)} : \tilde{E}\tilde{E} + \chi^{(3)} : \tilde{E}\tilde{E}\tilde{E} + \dots] \quad (2.8)$$

com $\chi^{(n)}$ representando os tensores susceptibilidades ópticas (lineares e não-lineares) de n -ésima ordem do meio material.

A maior parte dos efeitos não-lineares conhecidos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica, ou seja, são validas as equações de Maxwell [29].

$$\nabla \cdot \tilde{D} = \rho_f \quad (2.9)$$

$$\nabla \cdot \tilde{B} = 0 \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \tilde{E} = -\frac{\partial \tilde{B}}{\partial t} \quad (2.11)$$

$$\nabla \times \tilde{H} = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial t} + \tilde{J}_f \quad (2.12)$$

temos que \tilde{E} é o vetor campo elétrico, \tilde{H} o vetor campo magnético, \tilde{B} é o vetor densidade de fluxo magnético, \tilde{D} é o vetor deslocamento elétrico, \tilde{J}_f é o vetor densidade de corrente livre e ρ_f é a densidade de carga livre. A relação entre o vetor campo elétrico e o vetor deslocamento é dada por:

$$\tilde{D} = \varepsilon_0 \tilde{E} + \tilde{P} \quad (2.13)$$

os vetores \tilde{H} e \tilde{B} estão relacionados da seguinte forma:

$$\tilde{B} = \mu_0 \tilde{E} + \tilde{M} \quad (2.14)$$

temos que ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, com \tilde{M} e \tilde{P} sendo polarizações elétrica e magnética induzidas, respectivamente.

Considerando um meio material sem densidades de cargas e de corrente e também sem magnetização, ou seja, $\rho_f = 0$ e $\tilde{J}_f = 0$ e $\tilde{M} = 0$. Considerando ainda que o meio não tenha perdas ou dispersão e que seja isotrópico. É fácil chegar a seguinte equação de onda,

$$\nabla^2 \tilde{E} + \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (2.15)$$

a equação de onda é não homogênea, a polarização não linear assume o papel de fonte de novas frequências e na ausência desse termo a equação admite solução da forma de ondas livres.

2.3 Efeitos Não-Lineares de Segunda e Terceira Ordem

Ordem

2.3.1 Susceptibilidade de Segunda Ordem

Uma forma simples para se descrever os processos de interação da radiação com a matéria é o modelo do oscilador não harmônico, vamos apresentar o tratamento matemático para encontrar a susceptibilidade de segunda ordem [30]. Nesse modelo o elétron está ligado ao núcleo por um potencial do tipo de um sistema massa mola amortecido. Quando um campo elétrico com uma certa intensidade (que depende de cada material) age sobre o elétron, o potencial difere de uma parábola, vamos considerar que o elétron esteja submetido a um potencia na direção x , assim para um meio não centro simétrico (estrutura que não possui centro de inversão).

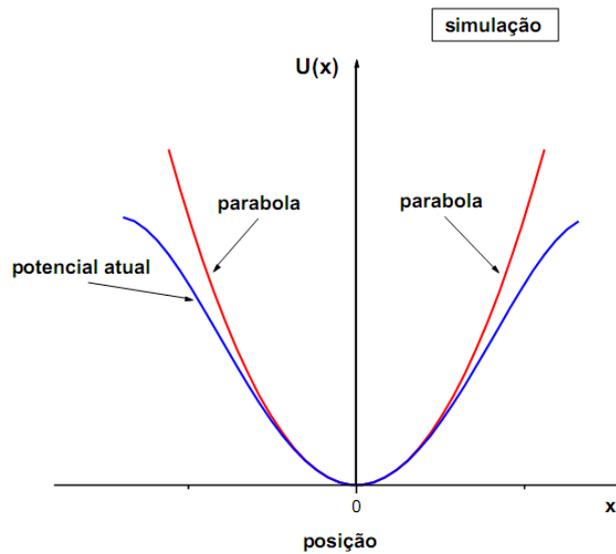


Figura 2.1: Energia potencial para um meio não centro simétrico.

onde,

$$U = \frac{1}{2}m\omega_0^2\tilde{x}^2 + \frac{1}{3}m a\tilde{x}^3 \quad (2.16)$$

e a força restauradora do sistema é dada por

$$F_{REST} = -\frac{dU}{dx} = -m\omega_0^2\tilde{x} - ma\tilde{x}^2 \quad (2.17)$$

e considerando o campo elétrico aplicado na forma da equação (2.4), obtemos assim a equação de movimento

$$\ddot{\tilde{x}} + 2\gamma\dot{\tilde{x}} + \omega_0^2\tilde{x} + a\tilde{x}^2 = -\frac{e\tilde{E}(t)}{m} \quad (2.18)$$

e m são a carga e a massa do elétron respectivamente, ω_0 é a frequência natural do oscilador e a é uma constante que descreve a não-linearidade. Para resolvermos a equação usaremos um procedimento análogo ao de Rayleigh-Schrödinger usado na teoria da perturbação em mecânica quântica, temos então:

$$\tilde{E}(t) = \lambda\tilde{E}(t) \quad (2.19)$$

e

$$\tilde{x}(t) = \lambda\tilde{x}^1 + \lambda^2\tilde{x}^2 + \lambda^3\tilde{x}^3 + \dots \quad (2.20)$$

λ é o parâmetro da perturbação. É fácil notar que teremos um sistema de equações e devemos resolver cada uma delas de forma separadamente, desse procedimento encontramos as amplitudes;

$$x^{(1)}(\omega_i) = -\frac{e}{m} \frac{E_i}{D(\omega_i)} \quad (2.21)$$

sendo

$$D(\omega_i) = \omega_0^2 - \omega_i^2 - i2\omega_i\gamma \quad (2.22)$$

e o cálculo matemático das amplitudes de ordens superiores é mostrado mais detalhadamente em Nonlinear Optics [29]. As susceptibilidades têm a seguinte forma:

$$\chi^{(1)}(\omega_i) = -\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0 D(\omega_i)} \quad (2.23)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega_i, \omega_i, \omega_i) = -\frac{Ne^3 a}{m^2\varepsilon_0 D(2\omega_i)D^2(\omega_i)} \quad (2.24)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{Ne^3a}{m^2\varepsilon_0 D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (2.25)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) = \frac{Ne^3a}{m^2\varepsilon_0 D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (2.26)$$

$$\chi^{(2)}(0, \omega_i, \omega_i) = \frac{Ne^3a}{m^2\varepsilon_0 D(0)D(\omega_i)D(-\omega_i)} \quad (2.27)$$

$\chi_{(1)}$ e $\chi_{(2)}$ são as susceptibilidades de primeira e segunda ordem respectivamente, cada uma das susceptibilidades de segunda ordem está associada a um processo diferente, como vemos a seguir:

a) $\chi^{(2)}(2\omega_i, \omega_i, \omega_i)$: Geração de segundo harmônico (GSH) .

O campo elétrico de frequência ω incide no material não linear, parte da intensidade é convertida em radiação de frequência 2ω . A geração de segundo harmônico pode ser também entendida como se o meio absorvesse dois fótons de frequência ω e emitisse um fóton de frequência 2ω , os níveis de energia são virtuais para esse processo. Esquematicamente, temos:

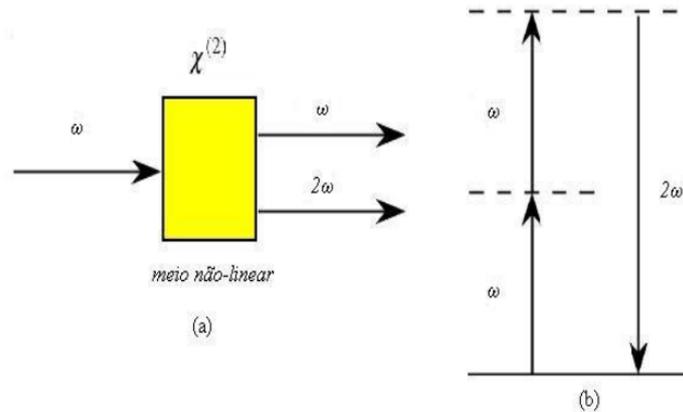


Figura 2.2: (a) processo de geração de segundo harmônico. (b) níveis de energia associados ao processo de GSH.

b) $\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2)$: Geração de diferença de frequências (GDF). O processo GDF é análogo ao processo GSF, mas nesse caso a radiação incidente é convertida em outra radiação com frequência igual à $\omega_1 + \omega_2$.

c) $\chi^{(2)}(0, \omega_1, \omega_2)$: Retificação óptica. No processo de retificação óptica a radiação que incide sobre o meio gera um campo estático em seu interior.

2.3.2 Efeitos Não-Lineares de Terceira Ordem

Fenômenos como a geração de terceiro harmônico, mistura de quatro ondas, absorção de dois fótons, refração não-linear, entre diversos outros, estão relacionados as contribuições não-lineares de terceira ordem. Diferente dos efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem, os de terceira ordem podem ocorrer em meios centro simétricos como em meios não-centro simétricos. Em nosso trabalho estamos interessados nos efeitos de absorção e de refração não-lineares. A susceptibilidade de primeira ordem $\chi^{(1)}$ possui uma parte real e outra imaginária, sendo que a parte real esta associada com o fenômeno de refração e a parte imaginária esta associada ao fenômeno de absorção. A refração não-linear e a absorção não-linear estão relacionadas com as partes reais e imaginárias de $\chi^{(3)}$.

2.3.3 Índice de Refração Não-Linear

Um dos fatores determinantes na interação da luz com a matéria é o índice de refração, representado por n . Em um meio não-linear o índice de refração depende da intensidade da radiação, temos que:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.28)$$

onde, n_0 é o índice de refração linear, n_2 é o índice de refração não-linear e I é a intensidade da luz incidente, que por definição é

$$n = 2n_0 \varepsilon_0 c |E|^2 \quad (2.29)$$

a polarização não-linear que influencia a propagação do feixe com frequência ω no meio é dada por

$$\tilde{P}(\omega) = 3\varepsilon_0 \chi^3 |\tilde{E}(\omega)|^2 \tilde{E}(\omega) \quad (2.30)$$

e a polarização total do meio é

$$\tilde{P}(\omega) = \varepsilon_0[\chi^1 \tilde{E}(\omega) + 3\varepsilon_0 \chi^3 |\tilde{E}(\omega)|^2 \tilde{E}(\omega)] \quad (2.31)$$

usando o fato da constante dielétrica ser dada por

$$K = 1 + \chi_{ef} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.32)$$

χ_{ef} é chamada de susceptibilidade efetiva, obtemos a relação;

$$K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)| \quad (2.33)$$

mas podemos escrever a constante dielétrica em sua forma complexa[31],

$$K = \left(n + i\frac{\alpha c}{2\omega}\right)^2 \quad (2.34)$$

onde α é o coeficiente de absorção do material. Expandindo a equação (2.34) e igualando-a com a equação (2.33):

$$1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}|E(\omega)| = n^2 + i\frac{n\alpha c}{\omega} - \frac{\alpha^2 c^2}{4\omega^2} \quad (2.35)$$

considerando que as susceptibilidades $\chi^{(1)}$ e $\chi^{(3)}$ são quantidades complexas, podemos reescrever a equação (2.35),

$$1 + Re\{\chi^{(1)}\} + Im\{\chi^{(1)}\} + 3Re\{\chi^{(3)}\}|E|^2 + 3Im\chi^{(3)}|E|^2 \approx n^2 + i\frac{n\alpha c}{\omega} \quad (2.36)$$

e com

$$1 + Re\{\chi^{(1)}\} = n_0^2 \quad (2.37)$$

obtemos,

$$n \cong n_0 + \frac{3}{2} \frac{Re\{\chi^{(3)}\}|E(\omega)|}{n_0} \quad (2.38)$$

igualando as equações e substituindo o valor de I chegamos finalmente a uma expressão para o índice de refração não-linear:

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re}\{\chi^{(3)}\}}{4 n_0^2 \epsilon_0 c} \quad (2.39)$$

2.3.4 Efeito Kerr

A mudança no índice de refração de um material em resposta à intensidade de um campo elétrico é conhecida como efeito Kerr, em homenagem ao físico escocês John Kerr e foi descoberto em 1875. De acordo com o campo elétrico aplicado classificamos o efeito Kerr em dois tipos:

(a) Efeito Kerr eletro óptico: aquele cujo campo elétrico tem uma variação temporal lenta em virtude de um campo elétrico externo aplicado. Pode-se citar como exemplo um par de eletrodos em volta do material fornecendo uma diferença de potencial tal como nas chamadas células de Kerr.

(b) Efeito Kerr óptico: aquele cujo campo elétrico é devido a própria luz. Este efeito se manifesta com radiações de luz intensas tais como aquelas oriundas de lasers. O campo elétrico produz um índice de refração variável o qual age sobre a própria luz, e graças a esta dependência com a intensidade, efeitos ópticos não-lineares de auto-focalização e auto-modulação de fase são obtidos. Temos assim um incremento no índice de refração dado por $\Delta n = n_2 I$, o efeito Kerr óptico é um efeito auto induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda e da polarização além de ser sensível ao comprimento de onda.

2.3.5 Auto Modulação de Fase

Em um meio tipo Kerr, o feixe sofre um número de oscilações por unidade de comprimento que é função da intensidade, fora a fase da onda em cada posição radial é modulada pela intensidade do próprio feixe. Esse efeito é chamado de auto-modulação de fase. Uma onda viajando em um meio não-linear adquire uma diferença de fase dada pela equação [32]:

$$\Delta \Phi_0 = k n_2 I L_{ef} \quad (2.40)$$

onde k é o vetor de onda e L_{ef} é o comprimento efetivo da amostra é expresso pela relação:

$$L_{ef} = (1 - e^{-\alpha_0 L})/\alpha_0 \quad (2.41)$$

α_0 é o coeficiente de absorção não-linear.

2.3.6 Auto Focalização

Em muitos casos o feixe laser pode ser aproximado por um perfil de intensidade gaussiano, temos que o índice de refração (no caso $n_2 > 0$) é maior no eixo do que nas bordas do feixe implicando em uma diferença de caminho óptico que aumenta na região central, com relação às bordas, assim o meio se comporta como uma lente convergente, focalizando o feixe. Porém, para o caso do efeito em que $n_2 < 0$, 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, já que o índice de refração menor no seu centro quando comparado as extremidades. Efeitos de auto-focalização ou de auto-desfocalização podem ser induzidos em matérias ópticos que apresentam elevadas não-linearidades de terceira ordem; podendo danificar o material ou interromper a propagação da luz.

2.3.7 Absorção Não-Linear

Os processos de absorção não-lineares estão relacionados com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. Altas não-linearidades em materiais estão associadas com uma transição ressonante de natureza de um ou vários fótons. A absorção não-linear nestes materiais pode ser devida: à absorção de vários fótons, saturação da absorção de um único fóton, ou ainda absorção dinâmica de portadores livres. Vamos considerar apenas o caso de absorção de dois fótons, nesse processo temos que o elétron em um estado inicial (estado real) absorve um fóton do campo incidente e é levado a um estado intermediário (estado virtual), onde logo em seguida absorve um segundo fóton, indo assim a um estado final (estado real).

Nesse processo o fóton deve ser absorvido dentro do tempo de vida do estado virtual, caso o elétron não absorva um segundo fóton dentro desse tempo de vida há uma nova transição para o estado inicial. Usando a equação (2.26) e (2.36), é fácil mostrar que o coeficiente de absorção não-linear é dado por:

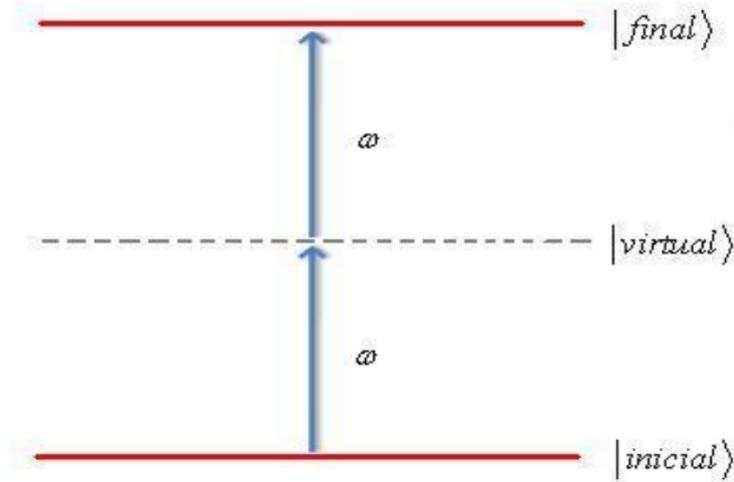


Figura 2.3: Diagrama de níveis de energia para a absorção de dois fótons. As linhas solidas estão representando os níveis de energias reais (estados reais) e a linha tracejada esta representando o nível virtual (estado virtual).

$$\alpha_2 = \frac{3\omega \text{Im}\{\chi^3\}}{2n_0^2 c^2 \epsilon_0} \quad (2.42)$$

sendo o coeficiente de absorção linear:

$$\alpha_0 = \frac{\omega \text{Im}\{\chi^1\}}{n_0 c} \quad (2.43)$$

o coeficiente de absorção total toma a forma:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I \quad (2.44)$$

2.4 A Técnica de Varredura- Z

Uma das técnicas mais usadas para a determinação do índice de refração não-linear e do coeficiente de absorção não-linear é conhecida como varredura-Z (Z-scan), desenvolvida por Sheik-Bahae[14] e colaboradores em 1989. A técnica, está baseada em princípios de distorção espacial do feixe devido à auto-modulação de fase da amostra. Uma de suas principais características é estimar o índice de refração não-linear n_2 de uma amostra através da relação

simples entre variação de transmitância de potência observada no campo distante e a distorção de fase induzida adquirida ao passar pela amostra, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados. A potência transmitida através de uma abertura S (configuração fechada) é captada quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. A amostra se move ao redor da posição focal, permitindo que a mesma esteja sujeita a diferentes intensidades.

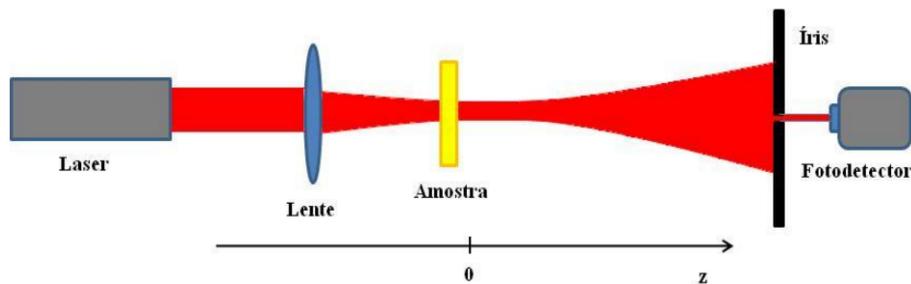


Figura 2.4: Arranjo experimental básico para a técnica de varredura-Z utilizado para medidas do índice de refração não-linear.

Na varredura-Z se mede a transmitância normalizada que é dada pela razão entre as potências transmitidas por uma abertura quando o meio apresenta e quando não apresenta efeitos não-lineares. Algumas variações da varredura-Z foram desenvolvidas, ora para aumentar sua sensibilidade, ora para adequação experimental a diferentes situações físicas.

Os efeitos lineares são eliminados quando a potência transmitida pela amostra numa dada posição z é dividida pela potência transmitida quando a amostra está distante do foco, onde os efeitos não-lineares não estão presentes dessa forma se observa um resultado normalizado para a transmitância $T(z) = P(z)/P(z_\infty)$.

Para entendermos como funciona a varredura-Z vamos considerar um meio de índice de refração não-linear positivo ($n_2 > 0$), inicialmente a amostra está distante do foco. Nesta posição a intensidade do feixe é baixa e o efeito não-linear ainda é insignificante, assim $T(z) = 1$. Quando a amostra é movida em direção ao foco da lente a intensidade do feixe aumenta provocando um aumento no efeito de auto-modulação de fase, e o efeito de lente induzida começa a se manifestar. A amostra se comporta nessa posição ($z < 0$ e próximo do foco) como uma lente convergente e produz uma convergência adicional no feixe. Dessa forma o feixe chega mais expandido à abertura e menos luz é captada no detector.

Posicionando a amostra após o foco da lente ($z > 0$), o efeito de lente induzida colima o

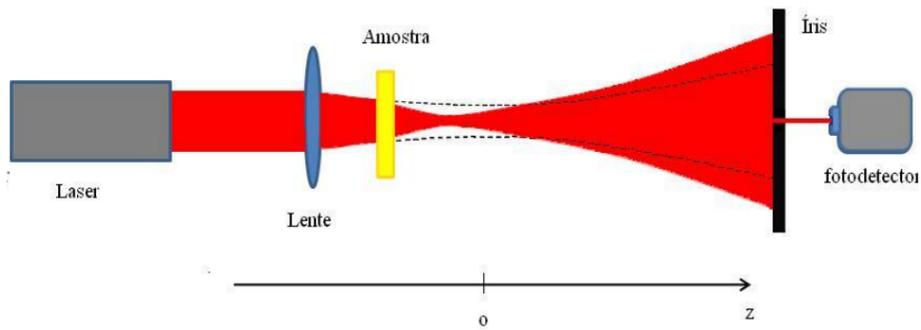


Figura 2.5: Amostra com $n_2 > 0$ se comporta como uma lente convergente trazendo uma convergência adicional ao sistema, fazendo com que o feixe chegue mais expandido a íris (menos luz chega ao fotodetector).

feixe e faz com que a transmitância na abertura aumente como mostra a Figura 2.6. Quando a amostra encontra-se muito próxima ao foco ($z = 0$), o resultado é uma mudança mínima no padrão observado no campo distante.

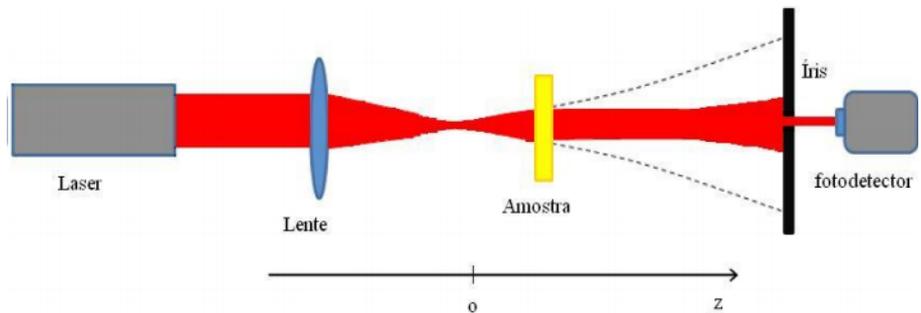


Figura 2.6: Amostra com $n_2 > 0$ posicionada após o foco da lente, o efeito de lente induzida colima o feixe, fazendo chegar mais luz ao detector.

Levando a amostra para muito distante do foco a transmitância retoma seu valor linear original. É de se esperar então desta varredura que a transmitância normalizada como função de z apresente um mínimo em $z < 0$ e um máximo em $z > 0$, como mostramos na figura 2.7. A análise para um meio de $n_2 < 0$ é análoga a anterior e observa-se que o meio se comporta como uma lente divergente e as posições do máximo e do mínimo de transmitância estão invertidas em relação ao meio com $n_2 > 0$,

a figura 2.8 mostra as assinaturas da varredura-Z para os dois casos.

A figura 2.8 mostra as curvas características de materiais que apresentam não-linear-

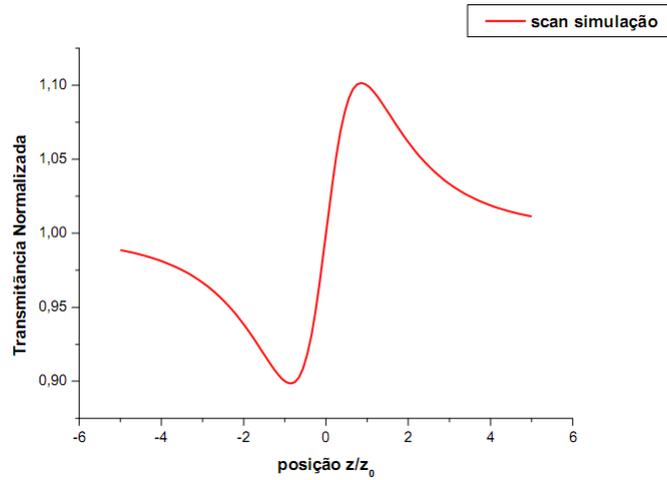


Figura 2.7: Assinatura característica da varredura-Z para um material com índice de refração não-linear positivo.

dades puramente refrativas, quando o meio apresenta absorção não-linear, podendo ser: absorção de vários fótons ou saturação da absorção, á uma mudança no perfil da curva, sendo que, para o caso de absorção de vários fótons temos uma redução no máximo (pico) e o mínimo (vale) é intensificado; o efeito oposto é observado quando ocorrer saturação da absorção. A sensibilidade em uma medida da refração não-linear é dada pela abertura na frente do fotodetector, o efeito é eliminado ao se retirar essa abertura.

A varredura-Z também é usada para medidas de absorção não-linear, sendo que para realização das mesmas basta se retirar a íris da frente do detector; as medidas feitas com abertura e sem abertura são utilizadas para separar o efeito não-linear da refração do efeito da absorção e saturação não-linear, respectivamente.

2.5 Análise Quantitativa da Varredura-z

Considerando um feixe de perfil espacial gaussiano operando no modo fundamental (TEM_{00}) de cintura (z) e viajando na direção $+z$, o campo elétrico é dado por,

$$\tilde{E}(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] e^{-i\phi(z,t)} \quad (2.45)$$

onde,

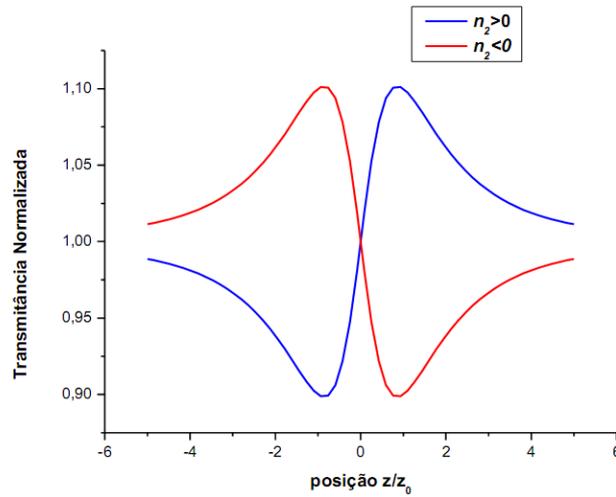


Figura 2.8: Transmitância normalizada em função da posição da amostra nos casos em que $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$.

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \quad (2.46)$$

é o raio do feixe e ω_0 é o raio na cintura,

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad (2.47)$$

é raio de curvatura da frente de onda em z , e o comprimento de difração (parâmetro de Rayleigh), é dado por

$$z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2} \quad (2.48)$$

k é o número de onda,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.49)$$

$\phi(z, t)$ é a fase longitudinal do feixe[33]. Quando feixe passa pela amostra sofre uma mudança na sua fase que, na aproximação de "lenta variação da envoltória"(SVEA) será dada por [15]

$$\Delta\phi(z, r, t) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} e^{\frac{-2r^2}{\omega^2(z)}} \quad (2.50)$$

onde Φ_0 é dado pela equação 2.46. A transmitância para a abertura na íris é calculado através de

$$T(z, \Delta\Phi_0) = \frac{|E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0)|^2}{|E_a(z, r = 0, \Delta\phi_0 = 0)|^2} \quad (2.51)$$

Se a espessura da amostra é pequena o bastante para que mudanças no diâmetro do feixe dentro da amostra por difração ou refração não-linear possam ser desprezadas, o meio é considerado como fino. Para difração linear isto implica $L_{ef} \ll z_0$, enquanto que para refração não-linear $L_{ef} \ll z_0/\Delta\phi_0$. Nessas condições a solução para a equação 2.56 é

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.52)$$

onde $x \equiv z/z_0$, pela equação 2.57 tem-se que o máximo e o mínimo ocorrem para $x = \pm 0,8585$. Assim $\Delta Z_{pv} = 1,7z_0$, os valores de máximo e mínimo para x permitem obter a diferença de transmitância entre o pico e o vale,

$$\Delta T_{pv} = 0,406|\Delta\Phi_0| \quad (2.53)$$

para aberturas pequenas na íris, se estabeleceu numericamente a seguinte relação

$$\Delta T_{pv} \approx 0,406(1 - S)^{0,25}|\Delta\Phi_0| \quad (2.54)$$

com $\Delta\Phi_0$ no intervalo no intervalo $0 < \Delta\Phi_0 \leq S$. S é a transmissão na íris:

$$S = 1 - \exp\left(-\frac{2r_a^2}{\omega_a^2}\right) \quad (2.55)$$

Temos que ω_a é o raio da cintura do feixe e r_a é o raio da abertura, para ambos na íris. O tamanho da abertura S é um parâmetro importante. Aumentos nesta abertura diminuem a sensibilidade devido à redução das variações em $T(z)$. Combinando a equação 2.40 com a equação 2.55 obtemos uma expressão para o calculo de n_2 ,

$$n_2 = \frac{\Delta T_{pv}\lambda}{0,812(1 - S)^{0,25}L_{ef}I} \quad (2.56)$$

O sinal de n_2 é determinado pela ordem em que o máximo e o mínimo se apresentam no espectro, se o mínimo aparece antes do foco, a lente gerada é positiva e $n_2 > 0$. No caso contrario tem-se que $n_2 < 0$. Se o material apresentar efeitos de absorção não-linear, ocorre uma perda de luz que se reflete no sinal de varredura-Z, resultando em uma curva assimétrica, com o pico ou o vale reduzido. O sinal pode ser corrigido dividindo-se o espectro de refração pelo de absorção, o que exige que as duas medidas sejam feitas de forma simultânea.

Para as medidas de absorção não-linear é preciso que a abertura seja retirada (configuração aberta) para garantir que toda a luz transmitida pela amostra chegue até o detector, obtém-se assim uma curva relacionada com processos de absorção que pode ser, por exemplo, absorção de dois ou três fótons, absorção saturável, etc. A equação geral para transmitância[34] no processo de absorção não-linear é determinada pela equação 2.57,

$$T(x) = 1 - \frac{\alpha_n I^{n-1} L_{ef}^{(n)}}{n^{\frac{3}{2}} (1+x^2)^{n-1}} \quad (2.57)$$

n representa número o processo de absorção envolvido, para absorção de dois fótons $n = 2$, para absorção de três fótons $n = 3$, assim por diante.

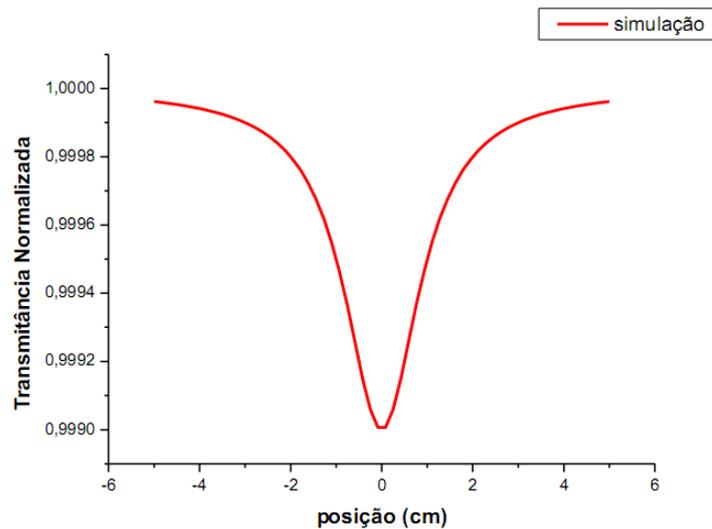


Figura 2.9: Simulação da curva característica da transmitância para um coeficiente de absorção não-linear positivo ($n_2 > 0$).

Na Figura 2.9 temos a simulação da curva de absorção para um n_2 positivo.

Capítulo 3

Materiais Estudados

3.1 Ácido Oleico (AO)

Basicamente óleos e gorduras são formados por moléculas de triglicerídeos; sendo que possuem estrutura química composta de 98% de triglicerídeos e uma pequena quantidade de mono e diglicerídeos [35]. Os triglicerídeos são ésteres composto de três ácidos graxos e uma molécula de glicerol, contendo uma quantidade significativa de oxigênio na sua estrutura. Os ácidos graxos variam no tamanho da cadeia de carbono e números de ligações duplas. São compostos formados por uma cadeia de carbonos, de onde se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, o que lhe dá características ácidas. A cadeia de carbonos varia entre 2 e 30, porém os mais comuns são aqueles que variam entre 12 e 22 átomos de carbono.

Ácidos graxos são classificados como saturados, apenas ligações simples, e insaturados aqueles que possuem uma (mono-insaturados) ou mais de uma (poliinsaturados) insaturações na molécula [36]. Estes compostos são, geralmente, representados por símbolos numéricos, por exemplo, $C12 : 2n8$; onde o número justaposto ao C indica o número de átomos de carbono; o segundo número, após os dois pontos, o número de duplas ligações e o número após o " n " expressa a posição da última dupla ligação a partir do grupamento metil terminal. Os ácidos graxos com 2 – 4 átomos de carbono são considerados ácidos graxos de cadeia curta ou voláteis; entre $C6 - C12$, os de cadeia média, que formam os triglicerídeos de cadeia média e entre $C14 - C24$, constituem cadeia longa. Os ácidos graxos poliinsaturados podem ser classificados em $n - 6$ e $n - 3$. A figura 3.1 apresenta alguns ácidos graxos com o número de carbono contido em cada um deles.

número de carbonos		
Formic acid	1: 0	
Acetic acid	2: 0	
Propionic acid	3: 0	
Butyric acid	4: 0	
Valerianic acid	5: 0	
Caproic acid	6: 0	
Caprylic acid	8: 0	
Capric acid	10: 0	
Lauric acid	12: 0	
Myristic acid	14: 0	
Palmitic acid	16: 0	
Stearic acid	18: 0	
Oleic acid	18: 1; 9	
Linoleic acid	18: 2; 9,12	
Linolenic acid	18: 3; 9,12,15	
Arachidic acid	20: 0	
Arachidonic acid	20: 4; 5,8,11,14	
Behenic acid	22: 0	
Erucic acid	22: 1; 13	
Lignoceric acid	24: 0	
Nervonic acid	24: 1; 15	

Figura 3.1: Tabela de Ácidos graxos. Fonte: Biochemistry with Clinical Correlations, Devlin, 6th ed, 2006.

O comprimento e grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos e dos outros compostos determinam as propriedades físicas dos óleos vegetais. Por exemplo, a cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Temos que quanto maior a cadeia e menor o número de ligações duplas, menor vai ser a solubilidade do ácido graxo em água. O ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações; duplas ligações (insaturações) na cadeia fazem com que haja uma modificação espacial na cadeia carbonada promovendo seu dobramento no plano o que confere um arranjo mais fraco entre as moléculas o que permite uma dissociação mais fácil, proporcionando um estado físico mais liquefeito em relação ao ácido graxo saturado com número de carbonos correspondente. A grande maioria das fontes naturais de ácidos graxos insaturados encontra-se na configuração cis (figura 3.2), os isômeros trans (figura 3.3) podem ocorrer naturalmente no leite e, em outras gorduras animais.

O ácido oleico (AO) é um ácido graxo de cadeia longa apresentando 18 carbonos em sua estrutura sendo de ácido graxo mono-insaturado por possuir uma dupla ligação no nono carbono de sua cadeia. É também um ácido carboxílico por possuir um grupo funcional **COOH**. O ácido oleico destaca-se como um dos ácidos graxos mais amplamente distribuídos na natureza. É encontrado praticamente em todos os óleos e gorduras; 75% do azeite de oliva é composto por AO, sendo que nas gorduras animais excede a 40% [35].

Na natureza encontramos o AO em sua forma cis como se vê na figura 3.2, os átomos de hidrogênio estão ligados no mesmo lado do plano que contém as ligações duplas entre os carbonos, as bolinhas verdes representam átomos de carbono, as bolinhas brancas representam os átomos de hidrogênio e as vermelhas, os átomos de oxigênio.

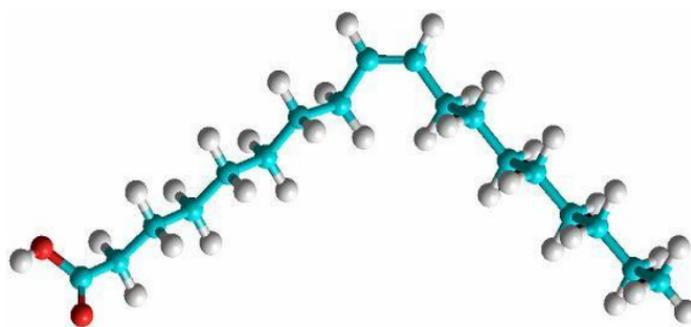


Figura 3.2: Molécula de ácido oleico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico)

O AO é uma molécula polar com um momento de dipolo permanente cujo valor é $2,63D$ [37], pois têm uma de suas extremidades uma ligação $C = O$ e uma hidroxila, A dupla ligação proporciona uma curvatura na cadeia, o que dificulta o rearranjo das moléculas, enfraquecendo as interações entre moléculas vizinhas (interação de Van der Waals). Dessa forma, à temperatura ambiente, o ácido oleico encontra-se na fase líquida.

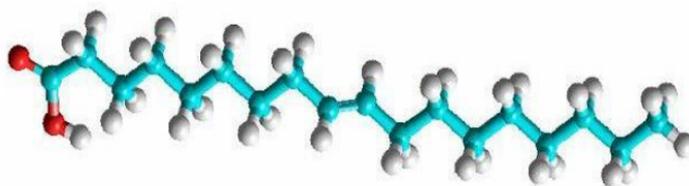


Figura 3.3: Molécula de ácido oleico na forma trans (trans-9-ácido octadecanóico)

As propriedades físicas das moléculas do AO na forma cis são diferente das propriedades

físicas das moléculas do AO na forma trans. Na tabela 3.2 apresentamos algumas propriedades físicas e químicas para o AO. Os dados foram retirados da referência [37] bem como do rótulo fixo no vidro fornecido pela MERCK.

Fórmula molecular	C₁₈H₃₄O₂
Massa molar	282,46 g/mol
Densidade	0,889 – 0,895 g/cm³
Índice de refração	1,4595
Temperatura de solidificação	10-16 °C
Ponto de ebulição	286° C

Figura 3.4: Propriedades físicas e químicas do ácido oleico

3.2 Beta-Caroteno (BC)

Um dos grupos mais importantes de pigmentos naturais é o grupo dos carotenóides, por apresentar uma ampla distribuição, diversidade estrutural e inúmeras funções. Hortaliças, frutas, algas, bactérias, fungos, entre outros, apresentam as cores amarela, laranja e vermelha devido à presença dos carotenóides. Quimicamente os carotenóides são definidos como tetraterpenóides C_{40} (hidrocarbonetos de ocorrência natural e seus derivados), ou seja, união de oito unidades isoprenóides (C_5) de cinco átomos de carbono, formado por uma cadeia carbônica [38].

Os carotenóides são substâncias essenciais para a vida por atuarem na síntese da vitamina A e devem ser ingeridos na dieta alimentar uma vez que nenhum animal pode sintetizá-los. As moléculas de carotenóides possuem um sistema de duplas ligações responsável pela cor que proporcionam aos alimentos. Essas ligações são chamadas de ligações conjugadas [39], essas ligações podem ocorrer na forma *cis* ou *trans*, com a forma *trans* encontrada com maior frequência na natureza. Em suas composições apresentam moléculas oxidáveis e são lipossolúveis (solúveis em gordura), o número de duplas ligações é relacionado com a captação de comprimentos de ondas através da teoria de Huckel [40], sendo que, quanto maior for o número de ligações conjugadas, maiores são os comprimentos de ondas captados (mais para o vermelho). Devido a essa variação no número de ligações duplas os carotenóides apresentam a propriedade de absorver a luz nos comprimentos de onda de 380 *nm* até 550 *nm*.

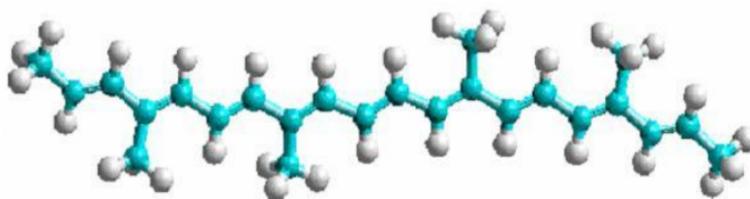


Figura 3.5: Fórmula estrutural do caroteno

Dentre os mais de 600 tipos de carotenóides o mais ativo é o beta-caroteno (BC) ($C_{40}H_{56}$) por apresentar uma maior capacidade de se transformar em vitamina A, sendo que na literatura é comum chamá-lo de pró-vitamina A. Na figura 3.5 apresentamos a estrutura da molécula do beta-caroteno com sua estrutura química composta por uma cadeia de 40 átomos de carbono, 56 átomos de hidrogênio, 11 ligações duplas, contendo ainda dois ciclos alcênicos em suas extremidades que também influenciam na absorção dos comprimentos de onda.

O beta-caroteno tem propriedades antioxidantes que ajudam a neutralizar os radicais



Figura 3.6: Formula estrutural do beta-caroteno

livres, moléculas reativas e altamente energizadas, as quais se formam através de certas reações bioquímicas ou através de fontes exteriores, tais como a poluição atmosférica ou o fumo do cigarro. Os radicais livres podem danificar os lipídios nas membranas celulares, bem como o material genético nas células, podendo os danos resultantes levar ao desenvolvimento do câncer.

O beta-caroteno também pode extinguir o oxigênio singleto, uma molécula reativa, que é gerada, por exemplo, na pele por exposição à luz ultravioleta e que pode induzir alterações pré-cancerígenas nas células.

Capítulo 4

Metodologia

4.1 Introdução

Apresentamos neste capítulo todos os procedimentos executados bem como todos os equipamentos utilizados durante o desenvolvimento das medidas obtidas neste trabalho, desde a preparação das amostras até a montagem do arranjo experimental para as medidas de varredura-Z.

4.2 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas no Laboratório de Preparação de Amostras do Grupo GFMA. Fizemos uma solução denominada de solução padrão, onde dissolvemos 6 *mg* de beta-caroteno (BC)(Merck 99%) em 100 *ml* de ácido oleico (adquirido da Merck 99%). Há uma rápida dissolução do BC no ácido oleico e para deixar a solução homogênea submetemos a mesma a um agitador mecânico por 15 minutos com velocidade e temperatura controlada de 120 *rpm* e 35°C, respectivamente. Obtivemos assim uma solução com concentração igual à 60 $\mu\text{g/ml}$, esta solução apresenta uma coloração alaranjada forte, como pode ser visto na figura 4.1.

Para este trabalho usamos amostras preparadas diluindo a solução padrão de beta-caroteno em ácido oleico nas seguintes concentrações de 0; 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 e 60 $\mu\text{g/ml}$. Trabalhos anteriores [41], [42], mostraram que para concentrações acima de 75 $\mu\text{g/ml}$ os espectros



Figura 4.1: Solução de AO:BC a ($60 \mu\text{g}/\text{ml}$ no Becker, sobre o agitador mecânico) à direita recipiente de ácido oleico (Merck 99%).

de absorvância mostram distorções relacionadas a interação entre as moléculas de beta-caroteno que modificam as bandas tradicionalmente conhecidas.

4.3 O Aparato Experimental

Para as medidas de refração e absorção não-linear foram usados dois lasers, sendo um de estado sólido (diodo) fabricado pela *RGB Laser*, operando em seu modo fundamental TEM_{00} , com comprimento de onda de 671 nm e com potencia de 650 mW . O outro laser operou na linha 532 nm e potencia ajustável de 0 até 1 W , modelo *Ventus*, também operando em TEM_{00} , ligado a uma fonte modelo *SMD 6000* fabricado pela *LaserQuantum*. Para a modulação do sinal utilizamos um modulador mecânico fabricado pela *EG &G Instruments* modelo *650 light*. O movimento da amostra foi realizado com auxílio de um transladador linear (com precisão de 0.01 mm) onde a cubeta com amostra foi fixada num suporte, com a possibilidade de ajuste para o alinhamento do plano da face da cubeta (vertical e horizontal). Na coleta do sinal utilizamos dois fotodetectores, sendo, um do modelo *FPS-10*, da *Ophir* com resolução temporal de 1 nanosegundo e o outro detector de silicio; um multímetro digital de alta precisão (resolução $6\frac{1}{2}$ dígitos) fabricado pela *Hewlett Packard* modelo *HP – 34401A* e um osciloscópio digital fabricado pela *Hewlett Packard* modelo *HP 54600B – 100 MHz* e também um lock-in digital

e um lock-in (EGeG princeton). Com osciloscópios digitais é possível a aquisição de dados dos experimentos de Varredura-Z com a possibilidade de monitoramento da evolução temporal do sinal. Dessa forma, ficou bem mais simples a separação dos efeitos térmicos dos ópticos. No nosso caso, foi de fundamental importância o uso deste equipamento. Utilizamos ainda um medidor de potencia (Laser Power Meter NA/2-Ophir). As amostras de BC diluídas em AO nas diferentes concentrações foram para colocadas dentro de cubetas de quartzo (fabricada pela Hellma) de 1 ou 2 *mm*. Ainda foi necessário um conjunto de lentes, espelhos, suporte mecânicos para a montagem experimental e o correto alinhamento do feixe da luz laser.

4.4 Descrição das Medidas

4.4.1 As Medidas de Refração Não-Linear

As medidas de varredura-Z foram realizadas utilizando-se o aparato experimental discriminado na seção anterior, na figura 4.3 mostramos o esquema do arranjo experimental. Neste caso, a amostra foi deslocada ao longo da direção de propagação do feixe (e coincidente com a direção z).

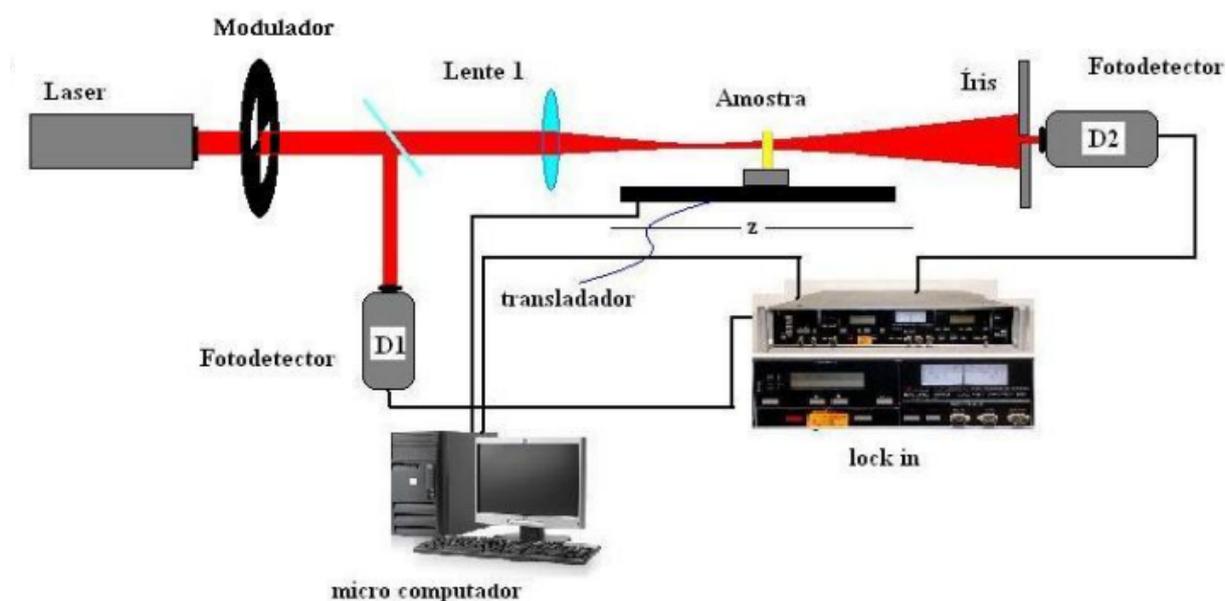


Figura 4.2: Esquema experimental para as medidas do índice de refração não-linear, com a íris (chamada de configuração fechada).

Os sinais referentes às intensidades transmitidas foram capturados pelo lock-in e enviados ao computador. O deslocamento foi feito com um passo 1 mm numa extensão de 200 mm (passando pelo foco), permanecendo a amostra em repouso por aproximadamente $2,1$ segundos até o próximo passo. O sinal da luz transmitida através da amostra foi capturado pelo fotodetector para 200 posições diferentes, a aquisição foi feita com a amostra em repouso. Usamos ainda uma íris metálica com orifício circular de 2 mm , posicionada na frente do detector $D2$ que se encontra a $1,2\text{ m}$ de distância da lente. Outro detector $D1$ foi utilizado para captura do sinal de referência.

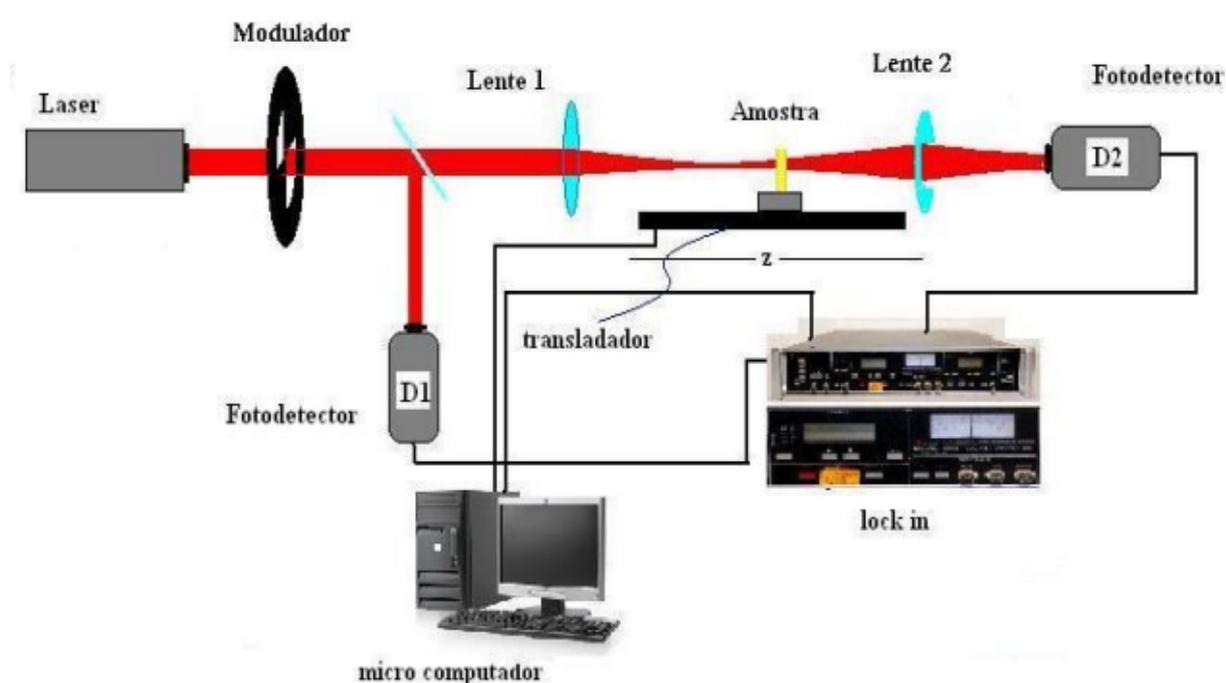


Figura 4.3: Esquema experimental para as medidas de absorção não-linear, sem a íris (configuração aberta) e com uma segunda lente para a captura de toda a luz que é transmitida pela amostra.

O procedimento utilizado para as medidas de absorção não-linear é o mesmo utilizado para as medidas de refração não-linear, a amostra foi deslocada novamente em torno do foco da lente de 1 em 1 mm novamente por uma extensão total de 200 mm .

4.4.2 Determinação da Cintura do Feixe Laser

Um parâmetro importante nos cálculos da técnica Varredura-Z, tanto para refração como para absorção não-linear é o valor da cintura do feixe do laser (ω_0). Para obtenção deste parâmetro utilizamos um obstáculo com um pequeno furo (pinhole). Esse método consiste em deslocar o obstáculo ao longo da direção de propagação do feixe laser entre a lente e o detector e observar a variação da intensidade de luz com a posição, nós usamos uma abertura de $15 \mu\text{m}$. O ajuste das curvas obtidas com a previsão teórica permite a obtenção da menor cintura ω_0 . Na figura 4.4 temos um esquema do arranjo

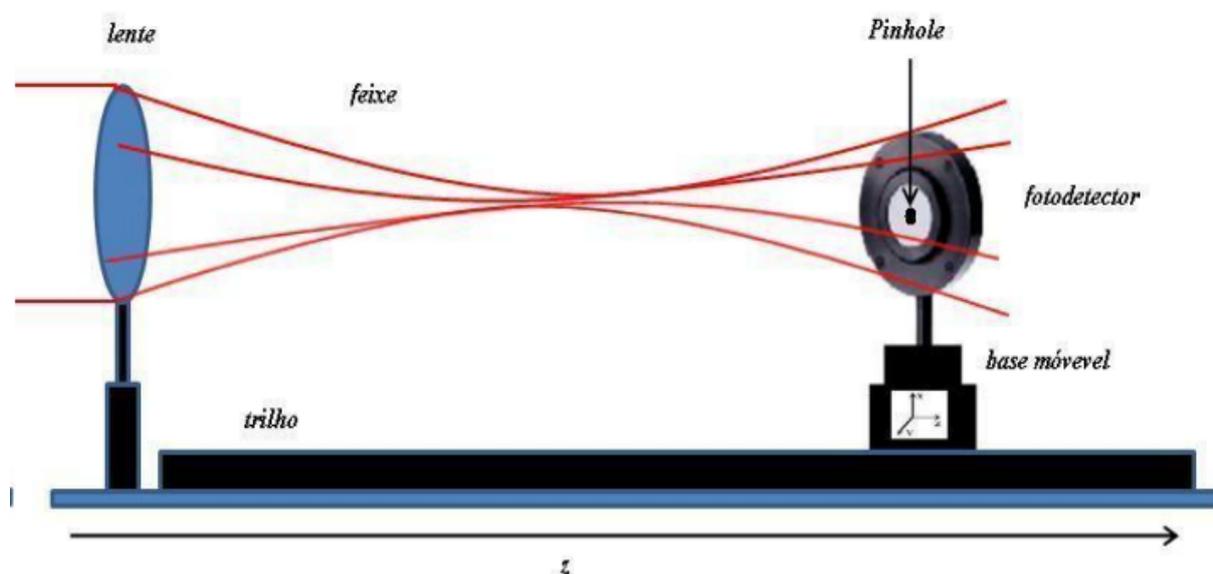


Figura 4.4: Arranjo experimental para a determinação dos parâmetros geométricos do feixe laser.

A lente L está em um suporte, enquanto que o conjunto fotodetector e pinhole foram montados em um translador xy com liberdade de se movimentar ao longo do trilho que está colocado ao longo do eixo z .

Muitos lasers emitem feixes com um perfil aproximadamente gaussiano, como é o caso de um laser que funciona no modo transversal fundamental (modo TEM_{00} da cavidade óptica do laser). As funções matemáticas que descrevem o feixe gaussiano constituem uma solução da forma paraxial da equação de Helmholtz. Os feixes gaussianos são normalmente considerados em situações cuja divergência apresenta um valor relativamente pequeno. O feixe se propaga

no espaço livre mantendo seu perfil gaussiano, todavia, os seus parâmetros característicos sofrem alterações. A intensidade do feixe é dada pela equação:

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \exp\left(-\frac{2r}{\omega^2(z)}\right) \quad (4.1)$$

onde, P é a potencia total do feixe, z é a direção de propagação, com $r = x^2 + y^2$ e $\omega(r, z)$ descreve a evolução da largura do feixe ao longo da direção de propagação z , de pontos que têm um decréscimo de amplitude de $1/e^2$ (13,5%). Quando $r = 0$ a intensidade do feixe é máxima na direção z . Temos que,

$$I(r, z) = \frac{2P}{\pi\omega^2(z)} \quad (4.2)$$

Com a ajuda do detector podemos medir a mudança da intensidade em função da posição ao longo do eixo z . A a potência medida pelo detector após o furo pode ser dada por:

$$P_{DET} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega(z - z_1)} \quad (4.3)$$

onde δ é o raio do furo e $\delta \ll \omega^2(z)$, z_1 é a posição da cintura, z_0 é a distância confocal vista no capítulo 2. Utilizando as equações 2.47 e 4.3 é fácil mostrar que,

$$P_{DET} \approx \frac{2P\delta^2}{\omega_0^2 \left\{ 1 + \left[\frac{(z - z_1)}{z_0} \right]^2 \right\}} \quad (4.4)$$

o termo constante $\frac{2P\delta^2}{\omega_0^2}$ é obtido do ajuste experimental, e para a obtenção do raio na cintura utilizamos a relação 2.48. As figuras 4.5 e 4.6 mostram os pontos obtidos experimentalmente e ajustados pela equação 4.4 para os feixes de laser com o perfil Gaussiano utilizados nesse trabalho.

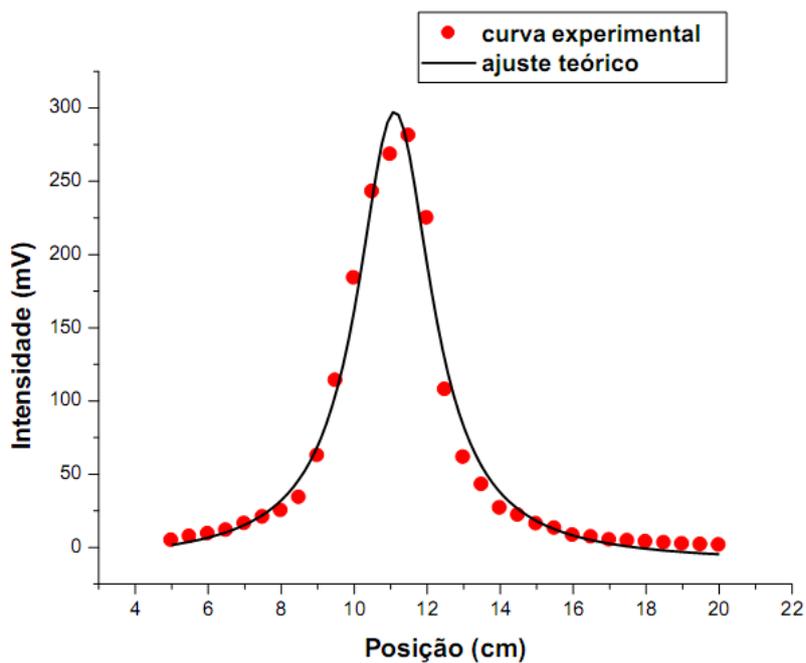


Figura 4.5: Medida do perfil do feixe laser (671 nm) em função de z

Na figura 4.6 temos em vermelho os pontos experimentais e a curva solida representa o ajuste teórico.

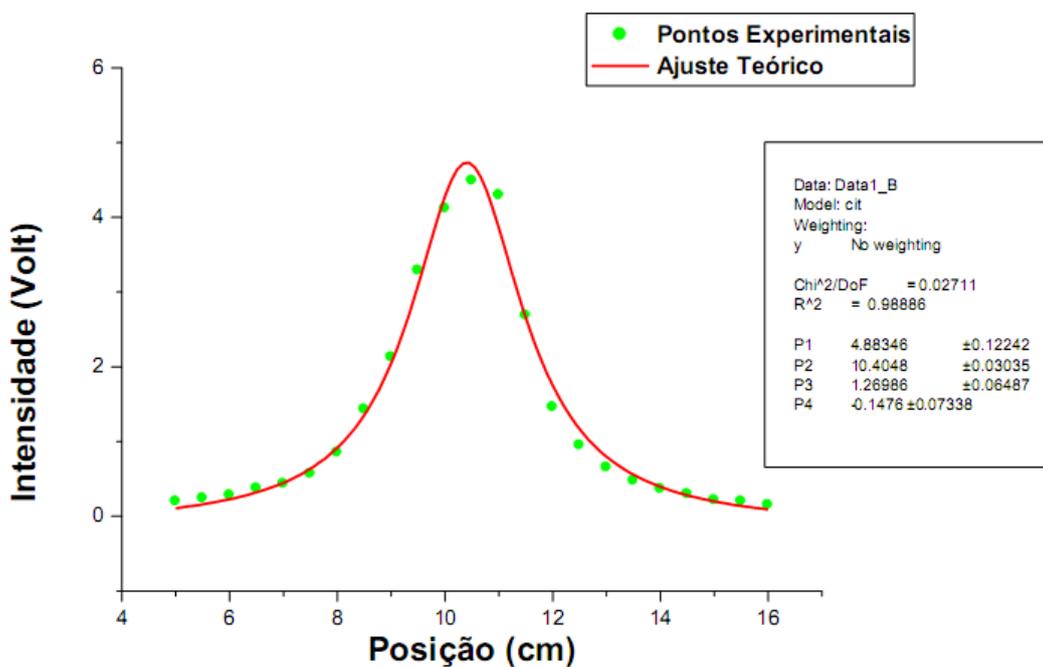


Figura 4.6: Medida do perfil do feixe laser (532 nm) em função de z.

laser	$\lambda=6,71 \times 10^{-5}$ cm	$\lambda=5,32 \times 10^{-5}$ cm
Potência	650 mW	0-1W
z_1	$11,11 \pm 0,06$ cm	$10,4 \pm 0,01$
z_0	$1,14 \pm 0,02$ cm	$1,26 \pm 0,07$
ω_0	$49,3 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$	$46,2 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$

Figura 4.7: Parametros dos feixes utilizados para a varredura-Z

De forma semelhante, temos na figura 4.7 os pontos experimentais em verde e a curva de ajuste teórico em vermelho. Na tabela 4.1 apresentamos os parâmetros dos feixes usados.

As curvas foram ajustadas pelo software Origin.

Capítulo 5

Resultados e Análise

Neste Capítulo apresentaremos os principais resultados obtidos neste trabalho que estão relacionados com a técnica de Varredura-Z aplicada à mistura de ácido oléico com beta-caroteno em diferentes concentrações. Os resultados serão apresentados e discutidos com base na teoria apresentada no capítulo 2.

5.1 Absorbância das Amostras

Inicialmente foram realizadas medidas de absorbância em diferentes concentrações de BC diluído em AO. Para isto, fizemos uma solução especial altamente concentrada ($120 \mu\text{g/ml}$) e fomos diluindo a mesma, misturando quantidades pré-calculadas de AO, para obtermos as concentrações desejadas. A figura 5.1 apresenta os espectros da absorbância das amostras assim obtidas.

Vemos na figura 5.1 que o espectro de absorbância é modificado devido a presença do beta-caroteno na solução de ácido oleico. Uma extensa discussão sobre estas alterações, bem como, um modelo computacional é apresentado por R. Silva, et al [43]. Na figura 5.1 mostramos a posição das linhas dos dois lasers utilizados neste trabalho, que estão representados na figura 5.1 com setas nas posições de seus respectivos comprimentos de onda de 532 nm e 671 nm . Como no final deste capítulo aplicaremos a técnica Varredura-Z à outros óleos vegetais (açai, andiroba, copaíba e buriti) da Amazônia, para observação da existência ou não de efeito não-linear, apresentamos o espectro de absorbância dos mesmos, onde é possível se identificar as bandas de absorção de cada um.

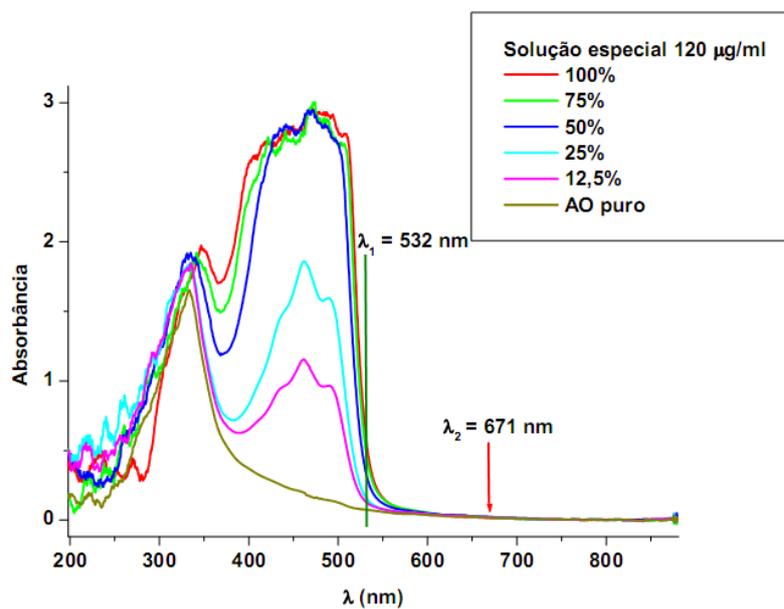


Figura 5.1: Espectros de absorvância das amostras de BC:AO nas concentrações: 120, 90, 60, 30, 15 e 0 $\mu g/ml$.

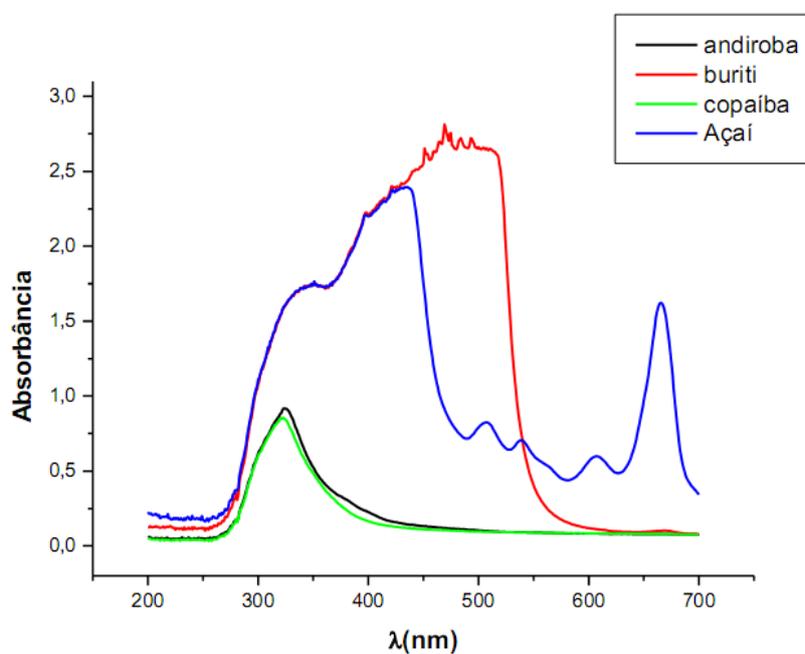


Figura 5.2: Absorvância de diferentes amostras estudadas na região entre 200 nm e 800 nm .

5.2 Considerações Importantes

a) No caso das amostras estudadas neste trabalho escolhemos dois lasers com comprimentos de onda $\lambda_1 = 671 \text{ nm}$ e $\lambda_2 = 532 \text{ nm}$. Esses comprimentos de onda foram escolhidos para que pudéssemos fazer uma comparação entre os valores de não-linearidade obtidos, fora da banda de absorção e dentro da banda para a mistura BC:AO.

b) Se a amostra absorver uma parte da luz do laser, primeiro haverá um aumento de temperatura na amostra. Esse perfil de temperatura passa por um transiente até a estabilização, sendo ele governado pela equação da Difusão do calor. E segundo lugar, haverá uma mudança de intensidade (e da fase) da luz ao sentir o perfil de índice de refração estabelecido pelo aquecimento. Este efeito chamado de Lente Térmica, varia de amostra para amostra e tem um tempo de formação que pode durar algumas dezenas de milissegundos.

c) É preciso efetuar as medidas num tempo muito curto para que o efeito térmico não domine o efeito não-linear eletrônico. Vários autores descrevem essa importância como por exemplo: Amit Nag e Mauro Falconieri [44], [45]. Outra discussão muito interessante sobre os efeitos térmicos em medidas de Varredura Z são apresentados por F. F. Dall'Agnol [46] em sua dissertação de mestrado e R. F. de Souza [47] em sua tese de doutorado.

d) Aproveitando o arranjo experimental para Varredura Z, fizemos medidas da não-linearidade de outros óleos vegetais da região (açai e buriti, andiroba e copaína). Nosso interesse nesse caso foi apenas a observação se os óleos apresentam ou não efeito óptico não-linear. Quando o experimento de Varredura-Z foi feito usando as amostras de óleos de açai o laser em 671 nm se torna extremamente ressonantes gerando um efeito de Lente Térmica tão forte que a luz no detector vai praticamente a zero. Ver figura 5.3. Na vertical temos a intensidade da luz transmitida e na horizontal a posição, em cm .

e) Um modulador e um lock-in operando em alta frequência tem sido usados por alguns autores para reduzir a observação [13],[14] dos efeitos térmicos já que podemos ajustá-los para que as medidas sejam feitas em tempos curtos da ordem de 1 ms , antes que ocorra a formação da lente térmica. Um efeito cumulativo ser considerado neste caso, que é o calor residual devido as várias aberturas do modulador. Este calor se espalha na amostra. E, após certo tempo, teremos um calor acumulado na amostra gerando uma lente térmica permanente que distorce o sinal medido no Lock-in. Quando nós tentamos realizar esse tipo de medida com laser 671 nm em óleo de açai, a lente térmica residual foi tão forte que não conseguimos obter os resultados, pois

o sinal decaiu rapidamente e não cresceu em nenhuma posição, pois o efeito de LT foi mantido para quase todas as posições. A figura 5.2 mostra essa observação. Os pontos em vermelho são os dados de intensidade x posição capturados pelo osciloscópio.

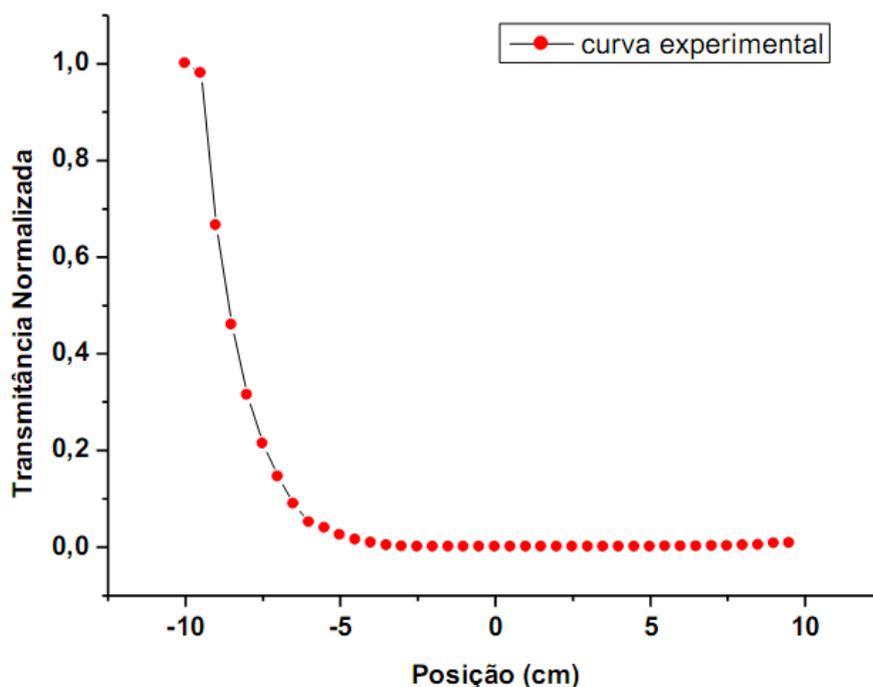


Figura 5.3: Sinal de Varredura- Z feita com laser na linha 671 nm , o Lock-in e a luz modulada em 1200 Hz .

Para medida com pequeno efeito de lente térmica fizemos as aquisições com auxílio do osciloscópio digital. A figura 5.4a mostra uma das imagens capturadas pelo osciloscópio para uma frequência de 20 Hz no modulador (equivalente a um período de 50 ms). A linha em amarelo é o sinal no detector e a linha de cor roxa é o sinal de referência, medidas no tempo. É possível se observar de forma muito evidente o efeito de lente térmica que é a queda do sinal. A figura 5.4b é uma ampliação feita com os dados da figura 5.4a.

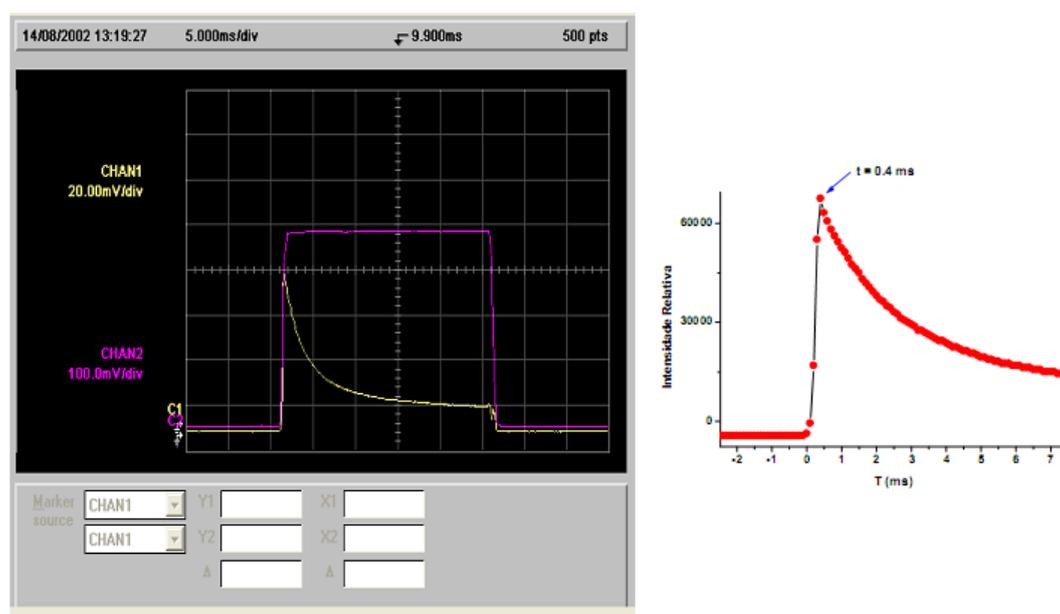


Figura 5.4: Em (a) Imagem capturada pelo osciloscópio digital com dois sinais: a curva em amarelo é a luz transmitida numa posição próxima ao foco e na cor roxa é o sinal de referência. Em (b) ampliação feita com os dados obtidos na figura (a) mostrando máximo no instante $t = 0.4 \text{ ms}$. Luz laser modulada na frequência $f = 20 \text{ Hz}$

O efeito óptico gerado pela absorção da luz (também é característico de cada átomo ou molécula) e ele acontece geralmente num tempo bem menor do que o da Lente Térmica mas há materiais nos quais esse tempo pode ser muito longo [48]. Para óleos vegetais o tempo de formação de uma lente térmica estacionária é em torno de 50 a 80 ms [49], [50].

5.3 Resultados

Vamos agora comparar os resultados, os obtidos em alta frequência ($f = 1200 \text{ Hz}$) com auxílio do Lock-in e os obtidos com o osciloscópio digital na frequência $f = 20 \text{ Hz}$, onde é possível se separar o sinal da luz transmitida antes e depois do efeito de lente térmica. Analisando-se ambos os resultados medidos concluímos que no caso do laser em 671 nm e as amostras de BC:AO as diferenças entre os dois métodos. Apenas próximo ao foco se observa-se um pequeno efeito de lente térmica para o AO puro conforme mostra figura 5.5

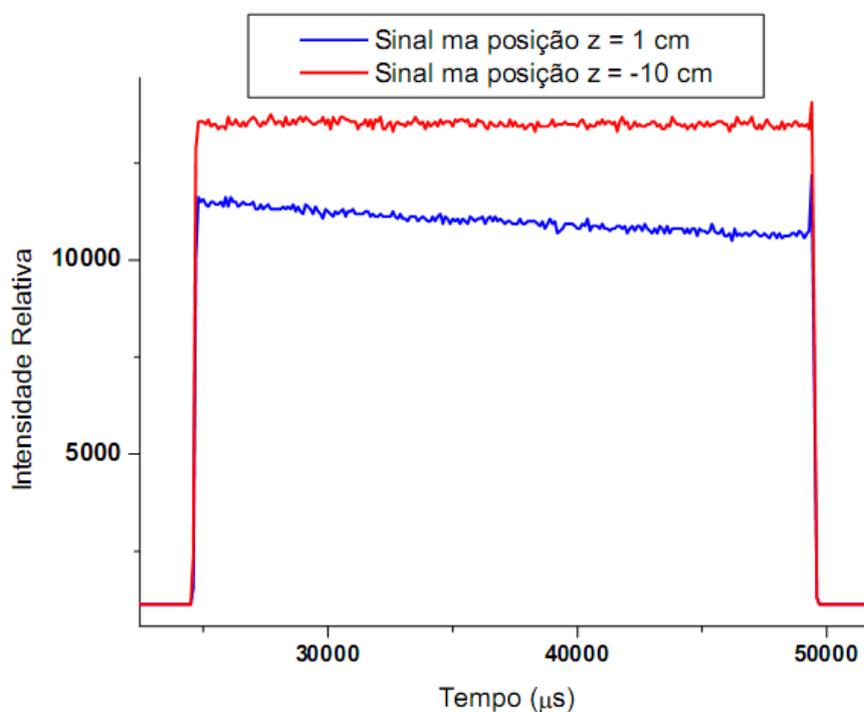


Figura 5.5: Sinal no osciloscópio digital com o campo visual de meio (25 ms , $f = 20 \text{ Hz}$) período. Em vermelho temos o sinal na posição $z_1 = -10 \text{ cm}$ e na em azul é o sinal na posição $z_2 = 1 \text{ cm}$ (AO puro).

Como o sinal no osciloscópio, muda em função da posição da amostra em relação ao foco da lente, mostramos em 3D a evolução composta pelo conjunto de figuras semelhantes aos da figura 5.5 para cada posição z , usando o laser 671 nm com amostra de AO puro.

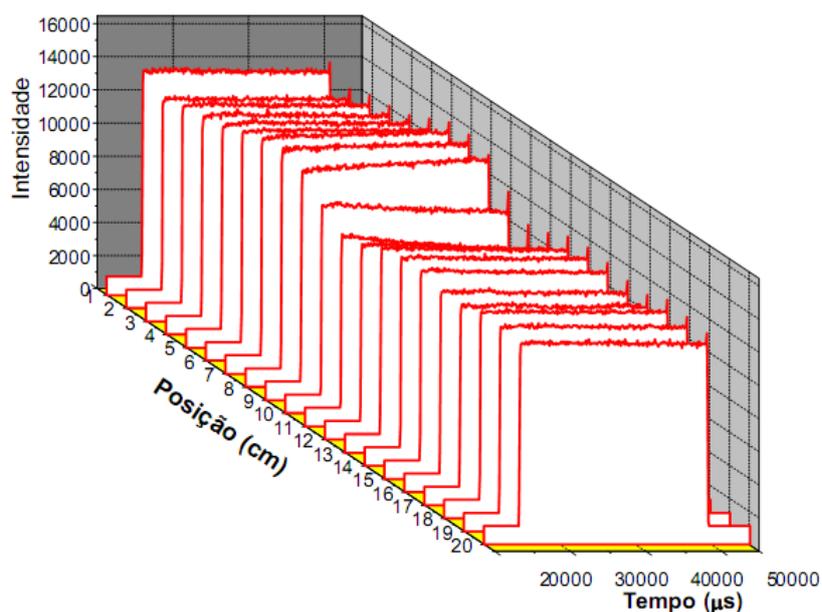


Figura 5.6: Curvas intensidade x tempo para diferentes posições da amostra (laser 671 nm amostra de AO puro: Varredura-Z resolvida no tempo).

A figura 5.6 é semelhantemente a figura 5.7, tendo-se novamente as curvas capturadas do osciloscópio para as diferentes posições da amostra de AO puro em relação a lente,

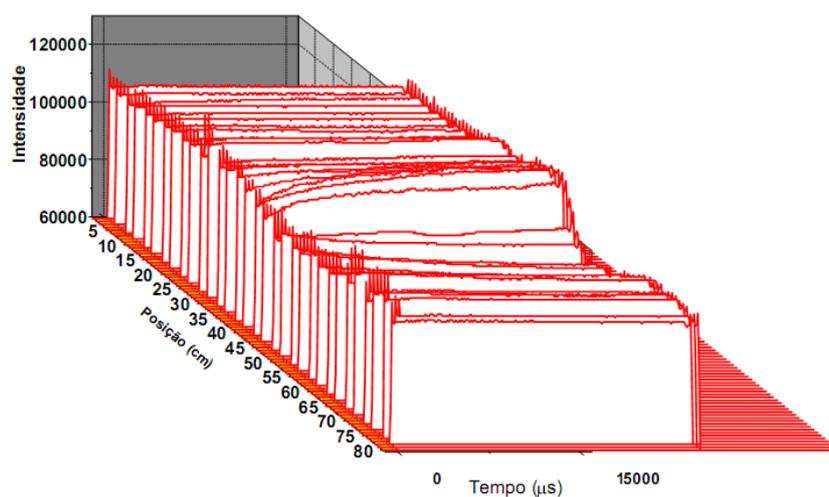


Figura 5.7: Imagem 3D do conjunto dos sinais capturados no osciloscópio para o laser 532 nm e amostra de AO puro (Varredura-Z resolvida no tempo).

o laser agora utilizado está sintonizado em 532 nm . Notamos uma pequena formação de

lente térmica na região próxima ao foco da lente e que desaparece a medida que a amostra se afasta dessa região.

5.4 Resultado para o BC:AO nas Concentrações: 0, 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 e 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Apresentaremos agora as curvas da transmitância normalizadas para as diferentes amostras BC:AO. Observa-se que o perfil do sinal (pico-vale) de Varredura-Z apresenta uma não-linearidade autodesfocalizada.

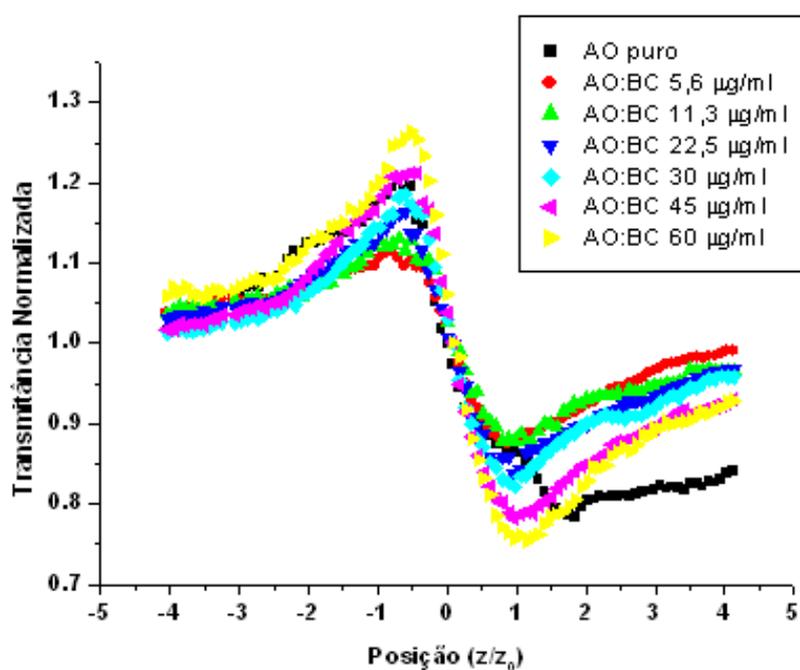


Figura 5.8: Curvas Transmitância normalizada para diferentes concentrações da mistura BC:AO para o laser em 671 nm .

Levando-se em consideração a teoria apresentada no capítulo 2 (equação 2.40) é possível se obter o valor do índice de refração não-linear para cada uma das curvas acima (diferentes concentrações). A figura 5.9 mostra uma curva de varredura-Z obtida para uma mistura de BC:AO com concentração igual à 60 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

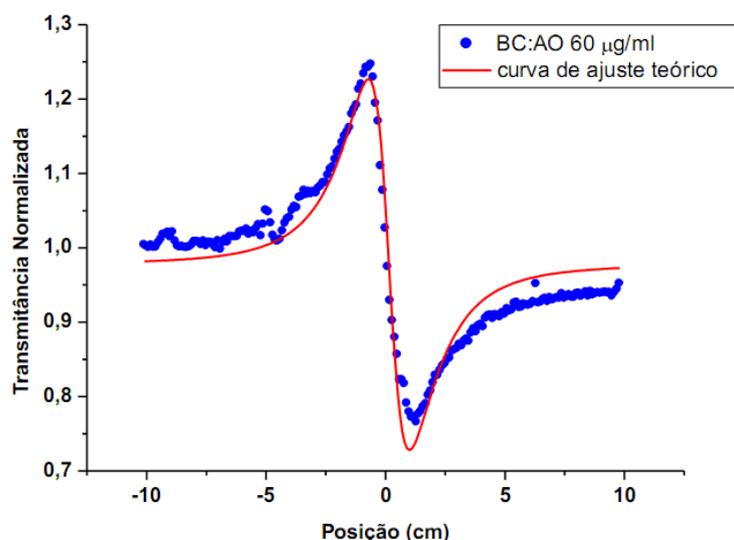


Figura 5.9: Ajuste nos pontos experimentais de varredura-Z feita em BC:AO em $60 \mu\text{g/ml}$ laser 671 nm .

Os pontos em azul são os pontos experimentais e a curva sólida em vermelho representa a curva de ajuste teórico. A tabela a seguir mostra os valores encontrados para n_2 em função da concentração.

Concentrações ($\mu\text{g/ml}$)	$n_2(\text{cm}^2/\text{W})$
0	$-1,77 \times 10^{-9}$
5,6	$-2,06 \times 10^{-9}$
11,3	$-2,19 \times 10^{-9}$
22,5	$-1,83 \times 10^{-9}$
30	$-2,19 \times 10^{-9}$
45	$-2,35 \times 10^{-9}$
60	$-2,87 \times 10^{-9}$

Tabela 5.1: Valores de n_2 obtidos para as soluções de BC:AO em diferentes concentrações

com os dados da tabela acima montamos a figura 5.10 que mostra a tendência de variação do n_2 com a concentração de beta-caroteno em AO.

De forma geral, a medida que se aumenta a quantidade de beta-caroteno o índice de refração não-linear também aumenta (em módulo).

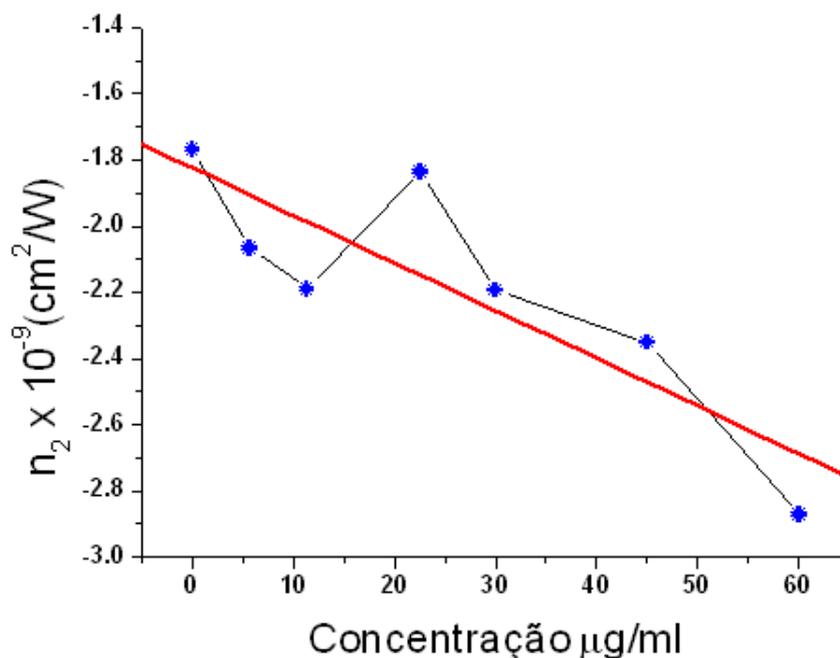


Figura 5.10: Índice de refração não-linear n_2 em função da concentração para amostras BC:AO.

5.5 Varredura-Z para o laser 532 nm, Amostra de BC:AO 60 $\mu\text{g/ml}$

Como citado anteriormente quando o experimento de varredura-Z foi realizado com o laser de 532 nm o efeito de lente térmica tornou-se tão intenso, que não foi possível se obter resultados. A figura 5.10 mostra em 3D (Intensidade x tempo x posição).

O resultado apresentado na figura 5.11 foi realizado com deslocamentos da amostra no eixo z, com incrementos $z = 2 \text{ mm}$. Cada curva que compõe a figura 5.11 foi capturada do osciloscópio numa posição z diferente ($z_1 = -10 \text{ mm}$, $z_2 = -8 \text{ mm}$, $z_3 = -7 \text{ mm}$, ..., $z_{79} = 39 \text{ mm}$ e $z_{80} = 80 \text{ mm}$). O sinal temporal tem um aumentando de intensidade durante o tempo no qual a abertura do modulador esta aberta. Esse comportamento se mantém até a quinta posição da variável z ($z_5 = 10 \text{ mm}$).

Analisando-se figura 5.11 vemos que na primeira posição (próximo da lente e mais longe do foco) a curva de intensidade do sinal x tempo, já apresenta efeito térmico importante e ele se mantém aumentando a diferença cada vez mais, entre o instante inicial (abertura do modulador)

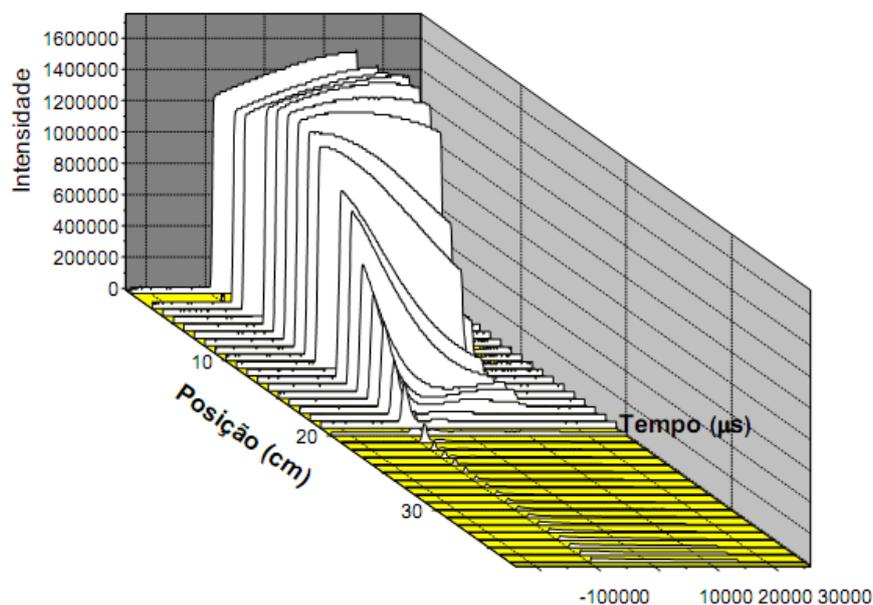


Figura 5.11: Figura composta pela seqüência de imagens no osciloscópio (intensidade x tempo) nas diferentes posições em relação a lente (Varredura-Z resolvida no tempo) para amostras de BC:AO $60\mu\text{g}/\text{ml}$ (mais concentrada), com o laser em 532 nm .

até o instante final. Como o sistema BC:AO tem tempo de resposta lento (formação da lente $\sim 20\text{ ms}$) fizemos o acompanhamento da evolução temporal do sinal com auxílio de um modulador ajustado em 20 Hz . No instante inicial, exatamente quando o modulador abre a fenda, ainda não há calor depositado na amostra. Neste instante o sinal no detector é o da luz transmitida. Em seguida a amostra absorve parte da luz incidente que é convertida em calor provocando dilatação térmica. O sinal no fotodetector aumenta ou diminui conforme a amostra esteja antes ou depois do foco, conforme previsto por Fernando Dall'Agnol[46]. A figura 5.12 mostra esse comportamento, em preto, para a amostra posicionada antes do foco e, em vermelho para amostra depois do foco. Essa figura foi composta com os sinais da figura 5.11.

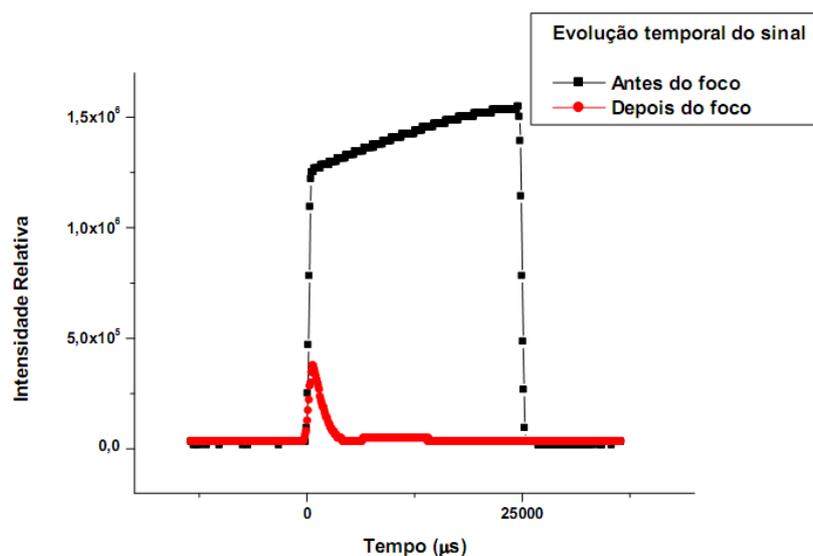


Figura 5.12: Tela do osciloscópio mostrando o sinal x tempo antes (em preto) e depois (em vermelho) do foco. Amostra BC:AO 60 $\mu\text{g}/\text{ml}$ laser 532 nm

5.6 Absorção Não-Linear

Observamos o efeito de absorção não-linear nas amostras de AO puro, ver figura 5.13. O resultado é repetitivo e bem definido, obedecendo a um comportamento típico do previsto na seção 2.5 para absorção de dois fótons (ajuste em vermelho). Fizemos um conjunto de medidas, de cada uma delas foi feito o ajuste para a obtenção do valor do coeficiente de absorção não-linear, em seguida fizemos a média aritmética dos valores o que resultou $\bar{\alpha}_2 = -0,018 \times 10^{-3} \text{ cm}/\text{W}$. A curva para absorção não-linear de dois fótons ajustou-se muito bem nos dados experimentais o que não ocorre quando tentamos ajustar a equação para a absorção de três fótons (linha em azul). O quadro no interior da figura contém as equações de ajuste para os dois casos.

Para as amostras de BC:AO nas diferentes concentrações foi feito um procedimento semelhante ao feito na amostra de AO puro. Percebe-se um crescimento do valor absoluto do coeficiente de absorção não-linear conforme está na figura 5.14. A tabela abaixo resume os valores encontrados para os coeficientes de absorção não-lineares:

A absorção não-linear fica mais bem entendida quando observamos os níveis de energia do ácido oleico. R. Silva [41] em sua dissertação de mestrado, mostrou que o ácido oleico puro quando excitado com fótons de 1.96 eV de energia, gera uma banda de emissão na região ultra violeta entorno de 3.9 eV. Quando fizemos o experimento de incidir a luz do laser em 671 nm

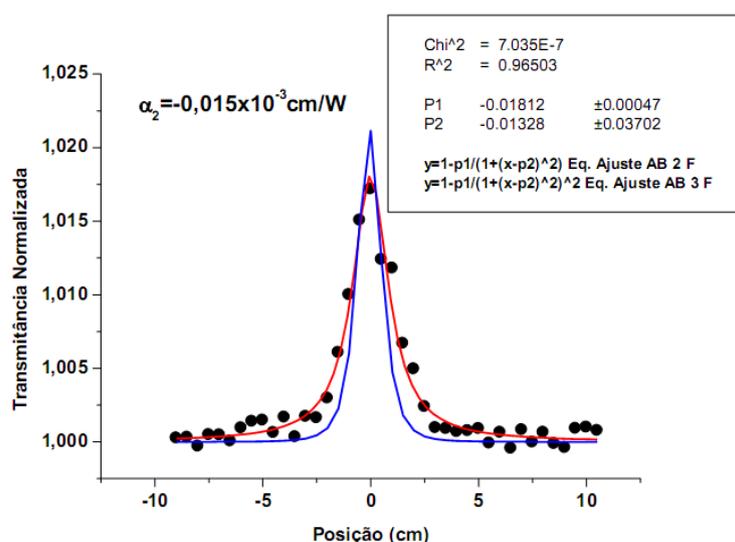


Figura 5.13: Resultado de absorção não-linear no ácido oleico puro. Os círculos em azul são os dados experimentais e a linha em vermelho é o melhor ajuste.

Concentrações ($\mu g/ml$)	$\bar{\alpha}_2 (cm/W)$
0	$-1,8 \times 10^{-5}$
22,5	$-2,48 \times 10^{-5}$
30	$-2,91 \times 10^{-5}$
45	$-3,447 \times 10^{-5}$
60	$-3,5 \times 10^{-5}$

Tabela 5.2: Coeficiente de absorção não-linear em função da concentração de beta-caroteno.

(1.99 eV) com potência de 650 mW observamos uma banda de emissão no ultravioleta conforme mostra a figura 5.15.

A emissão mostrada na figura 5.15, começa em $\lambda_1 = 337 \text{ nm}$ e vai até, aproximadamente, $\lambda_2 = 392 \text{ nm}$ apresentando um máximo em torno de $\lambda_3 = 362 \text{ nm}$. Este resultado pode ser entendido como a absorção de dois fótons (pelo AO conforme o esquema de energias apresentado na figura 2.3 do capítulo 2 e a emissão em seguida de um único fóton com energia de 3.98 eV. A largura da banda é efeito de temperatura e de sub-níveis existentes dentro da banda.

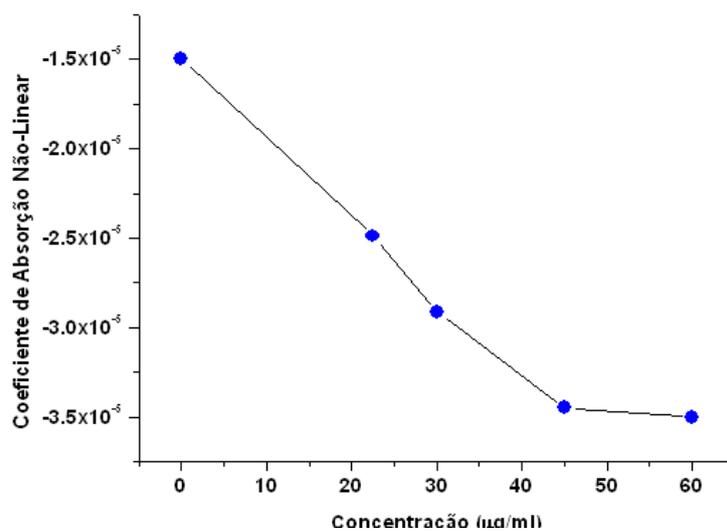


Figura 5.14: Resultado de absorção não-linear no ácido oleico puro. Os círculos em azul são os dados experimentais e a linha em vermelho é o melhor ajuste.

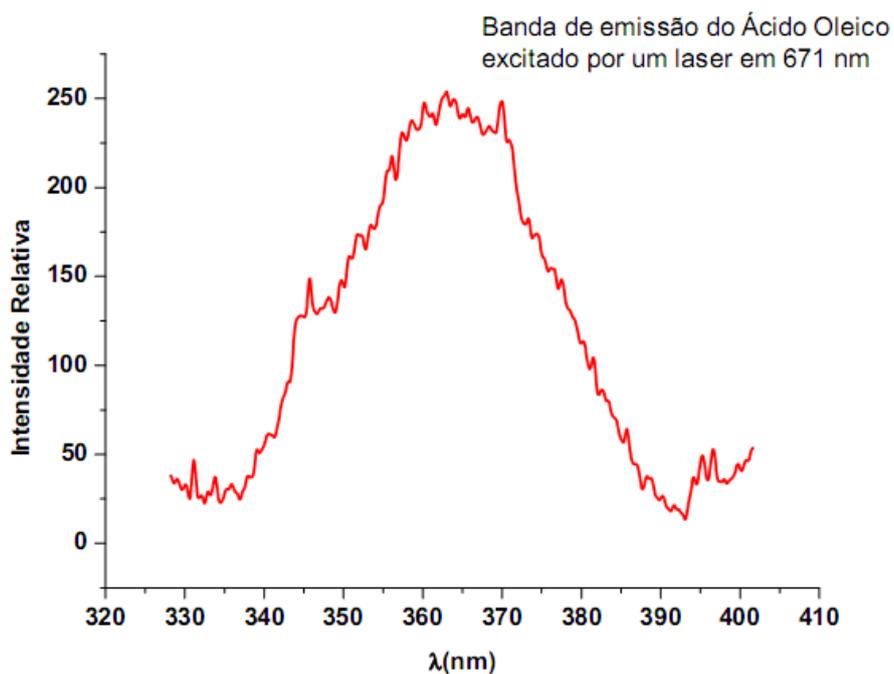


Figura 5.15: Banda de emissão do AO, na região UV, quando excitado com laser 671 nm (650 mW).

5.7 Varredura-Z para os Óleos de Buriti, Andiroba e Copaíba

Aproveitamos o aparato experimental, para fazer a varredura-Z em alguns óleos vegetais da região que são muito conhecidos e estudados no GFMA, como o óleo de buriti (*Mauritia flexuosa* L.), o de copaíba (*Copaifera landesdorffi.*) e o de andiroba (*Caraba guianensis* Aubl), afim de verificar se os mesmos apresentam algum tipo de não-linearidade em suas propriedades ópticas. A assinatura Z foi obtida utilizando a configuração fechada (com a íris na frente do fotodetector), e os resultados estão mostrados na figura 5.16.

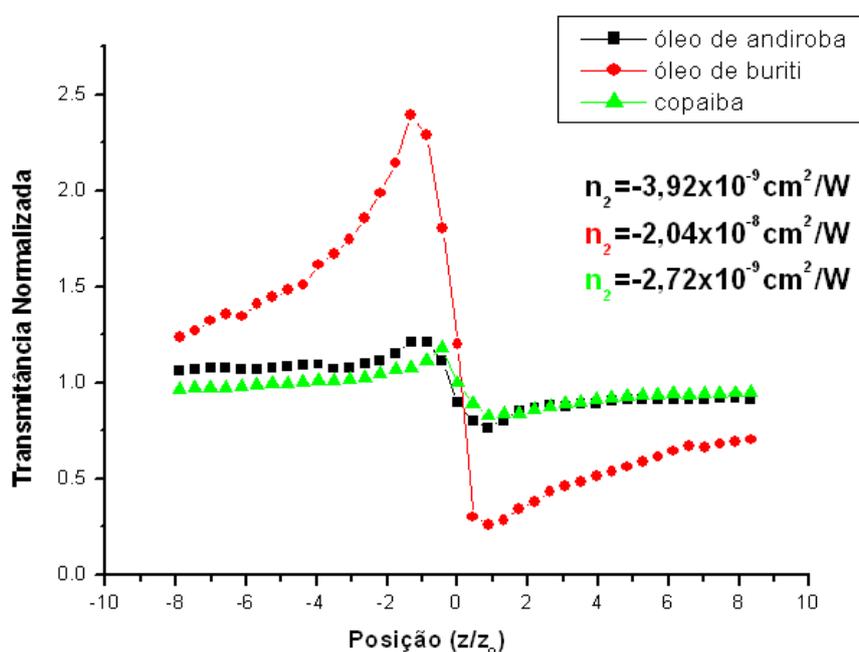


Figura 5.16: Assinatura Z e valores para n_2 obtidos com laser de 671 nm para os óleos de andiroba, buriti e copaíba.

Os resultados foram obtidos com o laser sintonizado em 671 nm. Esses resultados mostram o comportamento típico da curva de Varredura-Z. Embora em se tratando de uma complexa mistura de ácidos graxos aplicamos a expressão para calcular o n_2 em cada um dos casos. É evidente que este valor representa uma média de efeitos nos diferentes componentes do óleo e merecem uma análise mais detalhada em estudos específicos.

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Conclusões

Nesta dissertação, pesquisamos as propriedades ópticas não-lineares da mistura beta-caroteno diluído em ácido oleico nas concentrações: 0, 5.6, 11.3, 22.5, 30, 45 e 60 $\mu g/ml$. Baseado nos resultados dos experimentos realizados podemos enumerar as seguintes:

a) Enquanto que, em outros trabalhos citados nas referências, os autores usam o beta-caroteno diluído em solventes orgânicos nós optamos por misturá-lo com o ácido oleico, que constituiu um tipo de amostra de simples manuseio, sem risco a saúde e que apresenta todas as propriedades presentes em outros sistemas. Esta dupla combinação é ainda mais interessante pois a mesma acontece na natureza.

b) Desenvolvemos um programa na linguagem LABVIEW capaz de movimentar a amostra sobre um translador linear com precisão de 0.01 mm e fazer com sincronia a aquisição dos dados da luz transmitida pela amostra. Este programa fica como um produto para trabalhos futuros que usem a técnica Varredura-Z.

c) Foi montado no Laboratório do Grupo GFMA um novo arranjo experimental, para medir não-linearidades ópticas em amostras sólidas ou líquidas.

d) As amostras estudadas de BC:AO nas diferentes concentrações exibiram um comportamento que obedece a teoria prevista por Sheik-Bahae com n_2 negativo e não-linearidade desfocalizadora.

e) Calculamos o índice de refração não-linear para todas as amostras e obtivemos:

$$n_2 = -1,77 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para o ácido oleico puro.}$$

$$n_2 = -2,06 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 5,6 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$n_2 = -2,19 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 11,3 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$n_2 = -1,83 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 22,5 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$n_2 = -2,19 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 30 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$n_2 = -2,35 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 45 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

$$n_2 = -2,87 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para BC:AO de } 60 \text{ } \mu\text{g/ml}$$

f) Os índices de refração não-lineares apresentam mudanças conforme se adiciona beta-caroteno, observando-se uma tendência linear de crescimento no valor de n_2 .

g) Na presença do laser em 532 nm as soluções apresentaram um intenso efeito de lente térmica, o que impossibilitou a observação de qualquer efeito óptico não-linear de origem eletrônica.

h) Observamos absorção não-linear nas amostras de ácido oleico puro e bem como nas concentrações estudadas, obtendo assim:

Concentrações ($\mu\text{g/ml}$)	$\bar{\alpha}_2(\text{cm/W})$
0	$-1,8 \times 10^{-5}$
22,5	$-2,48 \times 10^{-5}$
30	$-2,91 \times 10^{-5}$
45	$-3,447 \times 10^{-5}$
60	$-3,5 \times 10^{-5}$

i) Em amostras de beta-caroteno puro e utilizando-se um laser em 1064 nm CW (potência de 2 W) observamos a emissão de duas linhas na região visível do espectro eletromagnético, sendo uma em 532 nm que se deve a geração de segundo harmônico (GSH) e uma outra em 691 nm que não conseguimos identificar a sua origem.

j) Obtivemos também valores para o índice de refração não-linear dos óleos de andiroba, copaíba e buriti, todos nativos da região Amazônica: nesse caso, o valor n_2 representa um valor efetivo dos componentes do óleo.

$$n_2 = -3,92 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/W, \text{ para a andiroba.}$$

$$n_2 = -2,04 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/W, \text{ para o óleo de buriti.}$$

$$n_2 = -2,72 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}, \text{ para o óleo de copaíba.}$$

Valores elevados (na ordem de grandeza de $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{W}$) para o índice de refração não-linear tem sido observados por vários autores [18], [19], inclusive patentes de materiais com esse perfil [51], [52], [53], [54] e [55]. Na referência [18], o valor encontrado para n_2 refere-se ao azeite de oliva. Portanto não vemos incompatibilidade nesta ordem de grandeza. Devido a esse alto valor, essa mistura apresenta-se como um bom candidato a constituição de dispositivos ópticos. O coeficiente de absorção não-linear, apresenta uma tendência de aumento com a quantidade de beta-caroteno presente na solução. O óleo de buriti apresentou uma alta não-linearidade quando comparado as soluções de BC:AO, óleo de copaíba e andiroba. Como esses óleos constituem-se em misturas complexas, é importante uma investigação mais detalhada sobre os seu principais componentes

6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Nos itens seguintes deixamos enumeradas algumas gestões de pesquisas para trabalhos futuros que podem complementar a nossa pesquisa:

a) Embora nossas amostras sejam líquidas, portanto de difícil manuseio para produção de dispositivos ópticos seria interessante produzir e estudar blendas poliméricas tendo como aditivo o AO ou AO:BC no interior dessas matrizes poliméricas.

b) Fazer medidas de varredura-Z utilizando outros comprimentos de onda e lasers de pulso curto como: nano, pico, ou femto segundo, observando as possíveis variações nos parâmetros ópticos não-lineares das soluções de BC:AO em diferentes concentrações.

c) Testar outras combinações de componentes (de óleos) como: ácidos (palmítico, linoleico, linolênico), clorofila, antocioninas, etc. para entender a participação destes, nas propriedades ópticas não-lineares de um óleo.

d) Produzir polímeros (poliestireno e polimetacrilato de metila) dopados com substâncias orgânicas presentes em óleos vegetais tais como: ácido oléico puro e nas misturas binárias e ternárias com nano-partículas de beta-caroteno e clorofila A observando efeitos ópticos não-lineares.

e) Observar a absorção não-linear (NL) nas amostras a que se refere o item (d) obtendo-se os coeficientes de absorção NL. Identificar se há um mínimo de absorção (absorção de vários fótons e absorção saturada reversa) ou um máximo (saturação de absorção).

Apêndice A

O Programa de Controle do Experimento

Um dos problemas críticos nos experimentos de Varredura-Z é a sincronia entre o deslocamento da amostra e o momento da aquisição do valor de intensidade da luz transmitida através da amostra. A amostra é deslocada durante o experimento mas as aquisições dos sinais devem ser feitas com a amostra em repouso, para diminuir o ruído causado pelo deslocamento. Tivemos certa dificuldade até conseguirmos elaborar um único software capaz de executar as duas tarefas (movimentar a amostra e adquirir os dados). Escolhemos o pacote LABVIEW por sua simplicidade, com ele somos capazes de movimentar, adquirir dados, fazer gráficos e salvar os dados adquiridos para serem trabalhados depois da execução das medidas. A figura A.1, mostra a tela da interface do usuário,

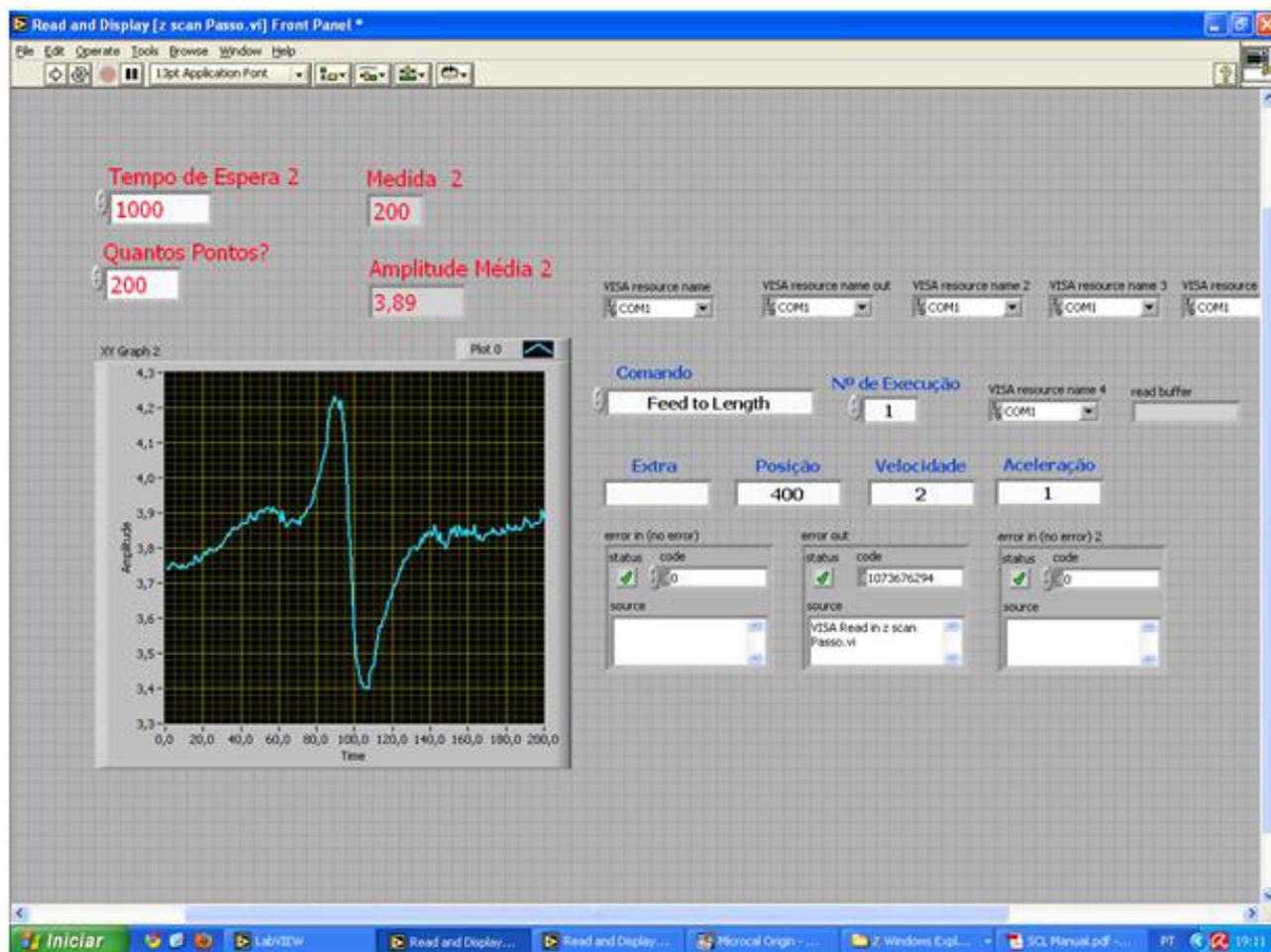


Figura A.1: Tela do software desenvolvido nesta dissertação para controlar o movimento da amostra e aquisição de dados.

Na interface do usuário podemos definir o número de pontos, quantas médias devem ser feitas em cada ponto, tempo de espera e a distância que se deve percorrer entre uma medida e outra. As figuras A.2, A.3 e A.4 mostram o diagrama de blocos do programa.

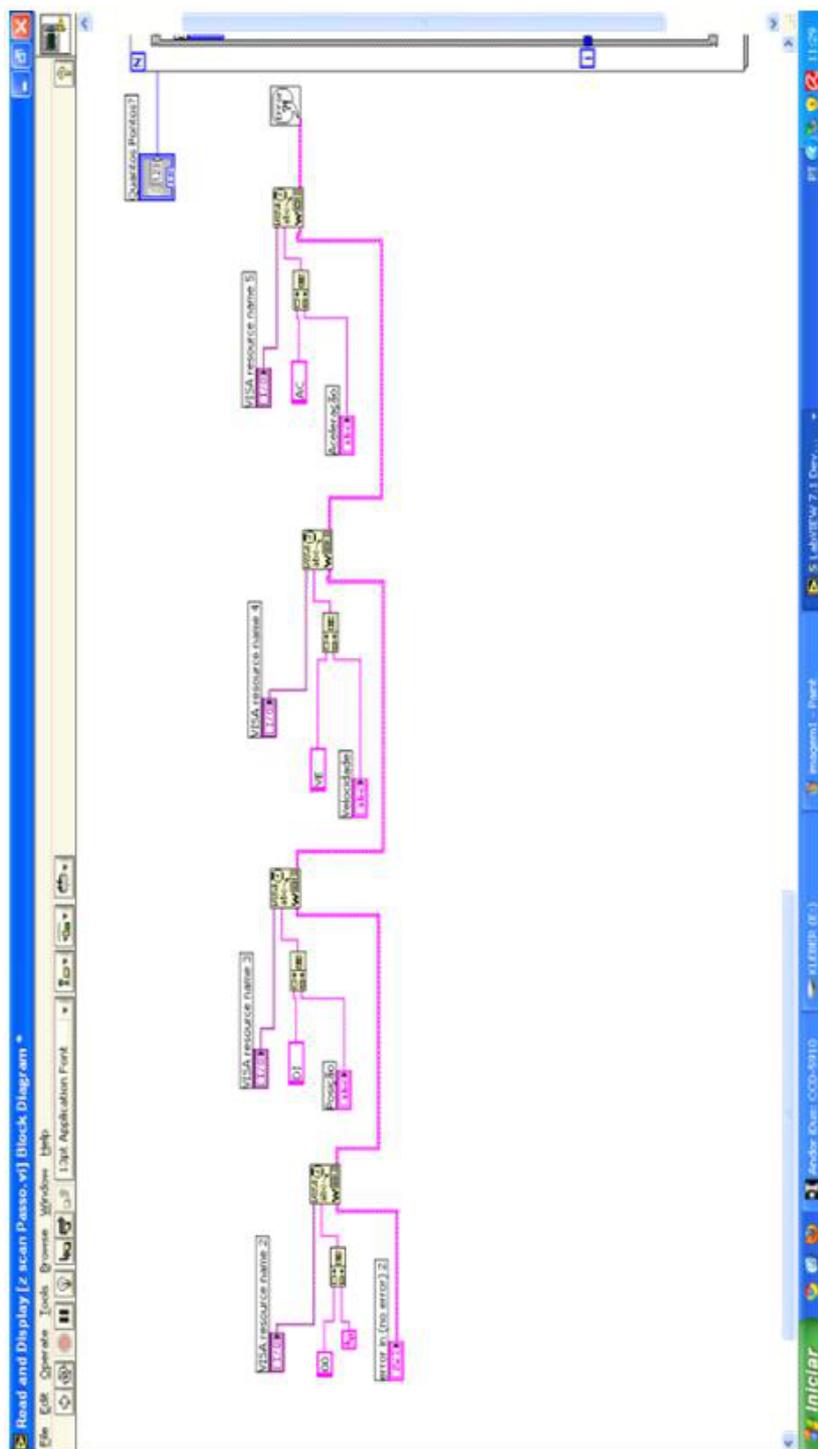


Figura A.2: Diagrama de blocos do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 1.

A figura A.3 mostra o diagrama de blocos responsável pelo controle do motor de passo.

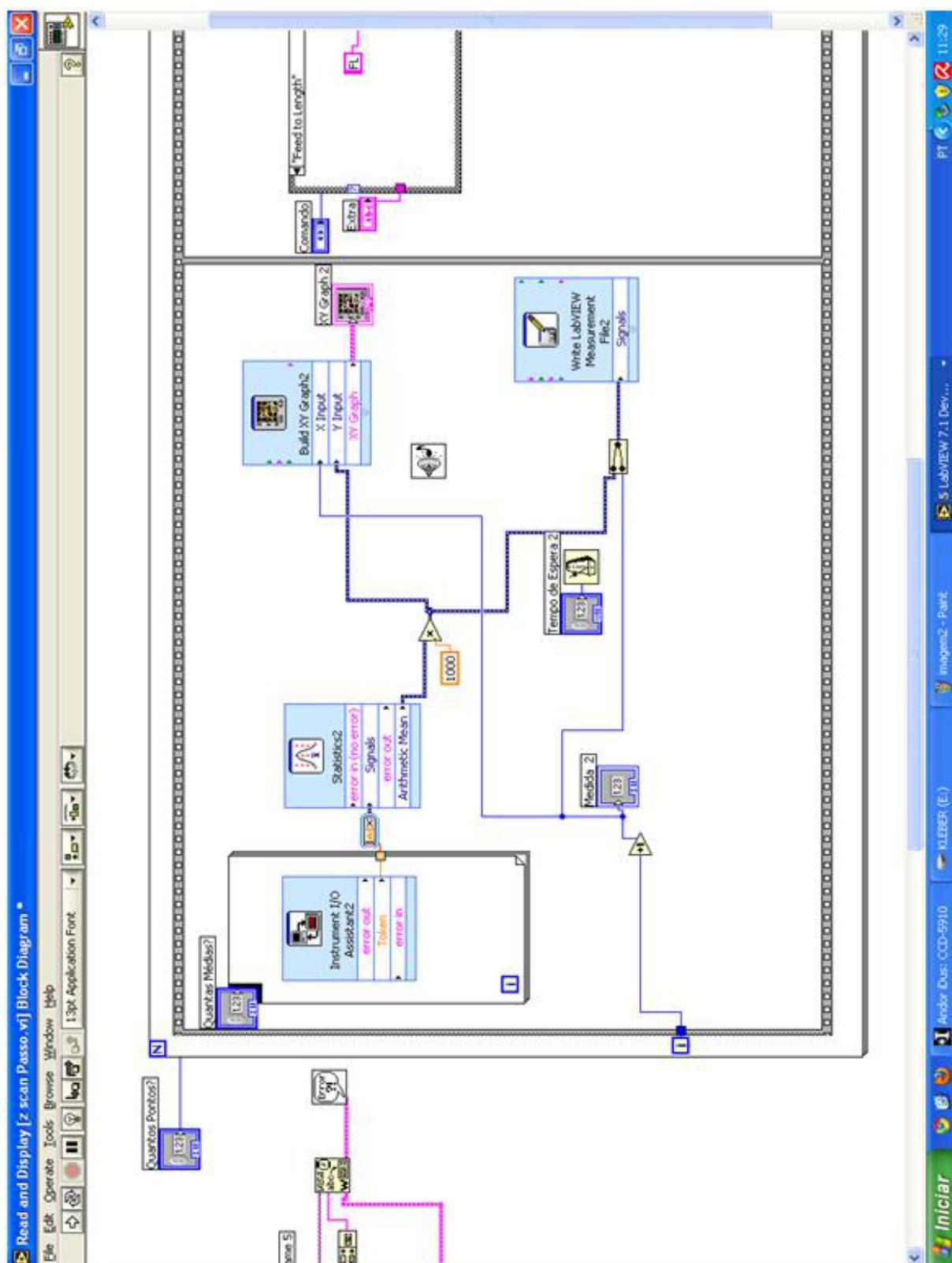


Figura A.3: Diagrama de blocos do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 2.

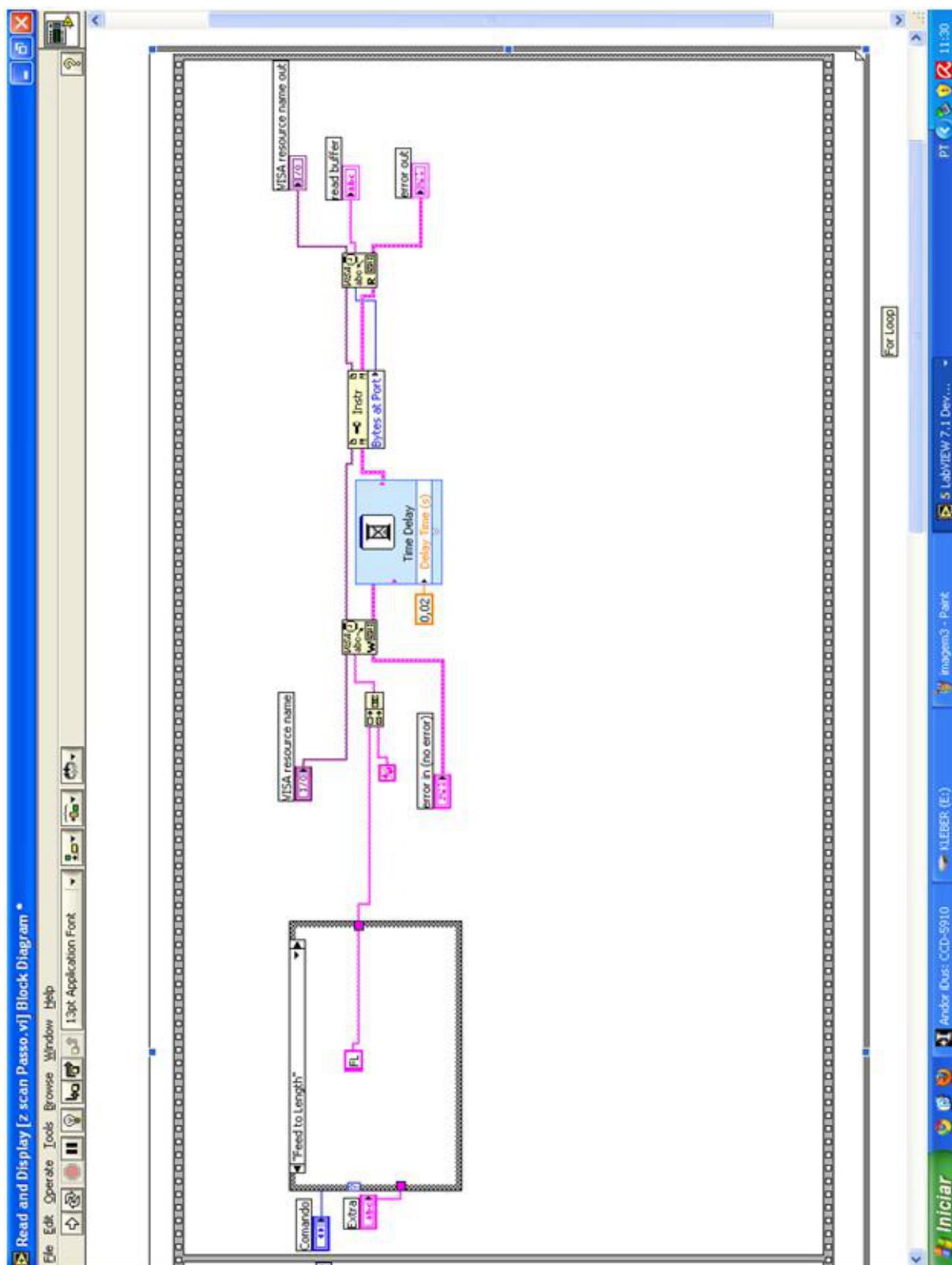


Figura A.4: Diagrama de bloco do software para controle de movimento e aquisição de dados. Parte 3

Referências Bibliográficas

- [1] A. Einstein, Phys. Z. **18**, 121 (1917), Reprinted in : Barnes, F.S., Laser theory, IEEE. Press, New York (1972).
- [2] N.G. Basov, A.M. Prokhorov, C.H. Townes and A. Schawlow. Zhurnal Eksperimental'noi i Teoretiskoi Fiziki **27**, 431 (1954).
- [3] J. P. Gordon, H. J. Zeiger and C.H. Townes, Phys. Rev. **95**, 282 (1954).
- [4] A. L. Schawlow and C.H. Townes, Phys. Rev. **112**, 1940 (1958).
- [5] T. H. Maiman, Nature, **187**, N^o 4736, 493 (1960).
- [6] Franken, Hill, Peters and Weinreich, Phys. Rev. Letters, **7**, 118 (1961). P.A. Franken and J. F. Ward, Rev. Mod. Phys., **35**, p: 23 (1963).
- [7] V. G. Dmitnev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical*, Ed. Spring (1991).
- [8] P. N. Prasad, D. J. Williams, *Introduction to nonlinear optical Effects in Molecules and polymers*, John Wiley and Sons Inc, New York (1990).
- [9] J. B. van Beek and A. C. Albrecht, Phys. Rev. B. **55**, 1505-1516 (1997).
- [10] M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, K. Yanagi, A. Gall, B. Robert, R. J. Cogdell , and H. Hashimoto, Phys. Status Solidi C. **6**, (2009).
- [11] R. Nakamura, Y. Kanematsu, Journal of Luminescence. **94-95**, 559-563 (2001).
- [12] A. Major, F. Yoshino, J. S. Aitchison and P. W. E. Smith. *Organic Photonic Materials and Devices VII*, edited by James G. Grote, Toshikuni Kaino, Proceedings of SPIE, Vol. 5724, SPIE, Bellingham, WA (2005).

- [13] I. Rau, F. Kajzar, J. Luc, et al, Journal of The Optical Society of America B-Optical Physics. **25**, 10, 738-1747 (2008).
- [14] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D. J. Hagan and E. W. Van Stryland, IEEE J. Quantum Electronics, **QE-26**, 760, (1990).
- [15] M. J. Weber. D. Milan and W. L. Smith, Opt. Eng. **17**, 463, (1978).
- [16] S. R. Friberg and P. W. Smith, IEEE J. Quantum Electronics. **Q-23**, 2098, (1986).
- [17] R. Aidar, L. L. Charles and S. A. Payne, J. Opt. Soc. Am. B4. **875**, 1, (1987).
- [18] A. Anwaar Al-Dergazly and Aqeel Fadhel. *Advanced research in physics an engineering. nanotechnology' 10 Proceedings of the 2nd WSEAS international conference on Nanotechnology,,* 144-149, (2010).
- [19] R. F de Souza; Alencar, MARC; Meneghetti, MR, et al, Optical Materials. **31**, Issue: 11, 1591-1594 , (2009).
- [20] Bernal-Alvarado, J; A.M. Mansanares; E. C. Silva, et al, Review of Scientific Instruments. **74**, Issue: 1, 697-699 (2003).
- [21] M.L.S Albuquerque; I. Guedes; R. Alcantara, et al, Vibrational Spectroscopy. **33**, Issue: 1-2,127-131 (2003).
- [22] A. V. MORAIS; P. JR. Alcantara, S. G. C. MOREIRA, Medidas elétricas e dielétricas em óleos vegetais da Amazônia. **21**, Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, EFEI, Itajubá, MG, (1996).
- [23] A. Garcia; S.G.C Moreira; A.V. de Moraes, et al. Instrumentation Science and Technology. **31**, Issue: 1, 93-101 (2003).
- [24] A. Garcia; Moreira, S.G.C, Instrumentation Science and Technology. **33**, Issue: 1, 9-19 (2005).
- [25] M.L.S. Albuquerque; I. Guedes; P. Alcantara, et al, Journal of the Brazilian Chemical Society. **16**, Issue: 6A, 1113-1117 (2005).
- [26] J. A. Duraes; M.J.A Sales; R. F Souto, et al, Applied Physics Letters. **89**, Issue: 13, 133502 (2006).

- [27] Duraes, JA; Drummond, AL; Pimentel, Tapf, et al, *European Polymer Journal*. **42**, Issue: 12, 3324-3332 (2006).
- [28] J. A. Duraes; A. L. Drummond; T.A.P.F. Pimentel; et al, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **92**, Issue: 2, 529-534 (2008).
- [29] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*. 3a ed. Prentice Hall, Londres (1999).
- [30] R.W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2a ed. Academic Press, New York, (2003).
- [31] A.Yariv, *Optical Electronics*, 4a ed. Saunders H.B.J, London (1991).
- [32] Y. R. Shen, *The principles of nonlinear optics..* New York: John Wile and Sons (1984).
- [33] Svelto, *of Principles of laser*, 4 ed. New York. Plenum Press (1989).
- [34] B. M. Krishna et al, *International Conference on Optics and Photonics*. Chandigarh, India (2009).
- [35] E. Moretto, R. Fett, *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. Varela, São Paulo (1998).
- [36] F. Grafziola, V. S. Solis e R. Curi. *Estrutura química e classificação dos ácidos graxos*, 7-23 (2002).
- [37] A. J. F. Cabral, *Caracterização térmica de compostos orgânicos usando a técnica de lente térmica, Dissertação de mestrado, UFPA*(2009).
- [38] J. D. Fontana, S. V. Mendes, D. S Persike, L. F. Peracetta, M. Passos, *Carotenóides Cores Atraentes e Ação Biológica, 11º Prêmio Paranaense em C&T*,(1997).
- [39] G. A. Armstrong, *Annu. Rev. Microbiol.* **51**, 629, (1997).
- [40] J. D. M.Vianna; A. Fazzio; S. Canuto. *Teoria quântica de moléculas e sólidos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo, (2004).
- [41] R. Silva, *Estudos das Propriedades ópticas de Absorção e Fotoluminescência do Ácido Oleico Diluído com Beta-Caroteno, Dissertação de Mestrado. UFPA*(2004).
- [42] J. P. R. Passos, *Espectroscopia de Lente Térmica aplicada ao Sistema Ácido Oléico/Beta-Caroteno; Dissertação de Mestrado. UFPA*(2007)

- [43] R. Silva et al, Journal of Bionanoscience. (2011).
- [44] Amit Nag, Arijit Kumar De and Debabrata Goswami, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**,65103, 7 (2009).
- [45] M. Falconieri, Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. **1**,662-667 (1999).
- [46] F. F. D. Agnol, *Aplicação da técnica de varredura-Z para a determinação de parâmetros térmicos. Instituto de Física de São Carlos* (1998).
- [47] R. F. de Souza *Caracterização das Propriedades Ópticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro; Tese de Doutorado. UFAL*(2008)
- [48] A. Mohammad, Omary, Refaie M. Kassab, Mason R. Haneline, O. Elbjeirami, and François P. Gabbái, Inorganic Chemistry. **42**, 7 (2003).
- [49] J. Bernal-Alvaradoc et al, Rev. Sci. Instrum. **74**,697 (2003).
- [50] M. Cha, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, J. C. Hummelen and F. Wudl, Appl. Phys. Lett. **67**,25-26 (1995).
- [51] Patent 5963683 Issued on October 5, (1999). Estimated Expiration Date: April 25 (2017) (<http://www.patentstorm.us/patents/5963683/description.html>). Han, K. Y., Chen, C. W., Quigley, J. H., Hafich, M., Robinson, G. Y., Chang, R., and Lile, D. L.: "InP/InGaAs Based Charge-Coupled Devices for MQW Spatial Light Modulator Applications".
- [52] M. T. Catunda, J. P. Andreeta, and J. C. Castro, Applied Optics. **25**, N^o14/15 25-26 (1986).
- [53] C.L. Adler and N.M. Lawandy, Optics Communications. **81**, Issues 1-2, 33-37, (1991).
- [54] D. Dorrnian, Y. Golian, F. Shahbaz Tahmasebi, M. Rashidian, Iranian Physical Journal. **3-2**,6-11 (2009).
- [55] Li, S.; Khurgin, Jacob B., Journal of Applied Physics. **73**,Issue:9, 4367-4369 (1993).