

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E TERMO-ÓPTICA DE SISTEMAS COLOIDAIIS DE  
NANOPARTÍCULAS.

*Hemerson Pablo Silva Castro*

Alagoas

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E TERMO-ÓPTICA DE SISTEMAS COLOIDAIS DE  
NANOPARTÍCULAS.

*Hemerson Pablo Silva Castro*

*Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann*

CO-ORIENTADOR: *Prof. Dr. Márcio A. R. C. Alencar*

Alagoas

2010

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**  
**Bibliotecário: Maria Auxiliadora G. da Cunha**

C355c Castro, Hemerson Pablo Silva.  
Caracterização óptica e termo-óptica de sistemas coloidais de nanopartículas.  
/ Hemerson Pablo Silva Castro. - 2010.  
121 f. : il., grafs.

Orientador: Jandir Miguel Hickmann.  
Co-Orientador: Márcio A. R. C. Alencar.  
Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade  
Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2010.

Bibliografia: f. 114-121

1. Z-scan. 2. Maxwell-Garnett model. 3. Gold nanoparticles.  
4. Sputter deposition. I. Título.

CDU: 536.765

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

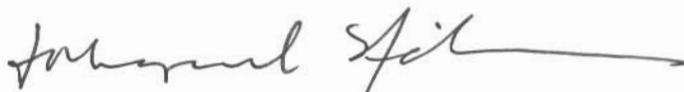
**“Caracterização Óptica e Termo-Óptica de Sistemas Coloidais de  
Nanopáticas”.**

**por**

***Hemerson Pablo Silva Castro***

A Banca Examinadora composta pelos professores Jandir Miguel Hickmann (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Sérgio Ribeiro Teixeira, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato aprovado com grau “A”.

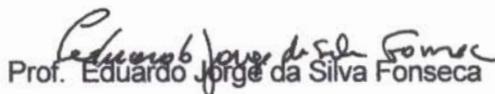
Maceió, 13 de outubro de 2010



Prof. Jandir Miguel Hickmann



Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira



Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

*Dedico esta pequena obra à minha família*

# Agradecimentos

- Agradeço primeiramente à *Jesus Cristo*, pela vida e ensinamentos, os quais tem se tornado cada dia mais influentes sobre minhas decisões.
- A minha avó *Nicolina Castorina de Souza* pelo cuidado, dedicação e amor dedicados a mim durante todos os anos da vida, pessoa que, formou meu caráter com ensinamentos profundos sobre a vida e a fé.
- Aos meus pais *Maria Rosa Aparecida da Silva* e *Ozenil de Castro Souza* pela educação e incentivo nos estudos durante a grande época da "*aborrescência*".
- Ao meu irmão *Hudson Willians Silva Castro* pela amizade.
- Aos meus grandes amigos que tenho como irmãos *Angéliton, Angelo, Adelson, Gilmar, Leandro, Leandrim e Samuel*. Obrigado pela amizade, por todas as discussões e desvaneios.
- Aos meu tios *Areolina* e *Jaci* (in Memoriam) e aos meus primos.
- Ao meus amigos estudantes *Cícero Julião, Alcenísio, Uéslen, Rafael, Wandearlei, Cícero Rita, Henrique, Willams, Gentil Li, Edmilson, Tiago, Carlos, Wesley, Itamar, Paula, Pedro* e a todos os demais que compartilharam de minhas tristezas e felicidades.
- Aos alunos integrantes do *Emmaus Village* pelas orações e suporte espiritual.
- Aos meus companheiros de trabalho, Professores e Coordenadores do curso de Licenciatura em Física, modalidade à distância em especial ao Prof. Dr. *Kleber*, Prof.

Msc. *Socorro* e ao Prof. Msc. *Wagner*.

- Aos que foram meus professores em disciplina no Instituto de Física da UFAL *Prof. Dr. Glauber Tomaz e Prof. Dr. Evandro Gouveia*, também agradeço ao *Prof. Dr. Francisco Fidelis* por todo apoio aos alunos.
- Aos professores *Prof. Dr. Edgar Marmolejo, Prof. Dr. Carlos Mergulhão e Prof. Dr. Walter Trennepohl* pela orientação e amizade durante a graduação na UNIR cujos conselhos me incentivaram a percorrer esta jornada.
- Ao *Laboratório de Filmes Finos* da UFRGS em especial ao *Prof. Sérgio Teixeira* e ao aluno *Heberton Wender* pela síntese das amostras.
- Ao Prof. Dr. *Dilson Pereira Caetano* por ter me ensinado a "*tomar um bom cafézinho*", dicas de laboratório e por tanto empenho em formar pesquisadores dedicados e preparados.
- Aos meus orientadores Prof. Dr. *Jandir Miguel Hickmann* e Prof. Dr. *Márcio A. R. C. Alencar*, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado com tal competência; também pelo profissionalismo e determinação dos mesmos que serviram de modelo para meu desempenho como profissional durante esta fase de minha carreira.

*"Não se aparte da tua boca o livro desta lei; antes medita nele dia e noite, para que tenhas cuidado de fazer conforme a tudo quanto nele está escrito; porque então farás prosperar o teu caminho, e serás bem sucedido". Josué 1:8*

*Este trabalho foi apoiado com uma bolsa de mestrado da CAPES*

# Resumo

Nesta dissertação, investigamos a influência do tamanho das partículas sobre as não linearidades ópticas e termo-ópticas de sistemas coloidais compostos por nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, utilizando a técnica de varredura z, com gerenciamento térmico. Os coloides foram produzidos pelo método de pulverização de material por plasma (*Sputtering Deposition*), que gerou partículas de diâmetro médio igual a  $3,8\text{nm}$  diretamente em óleo de mamona, sem a necessidade da realização de processos químicos e com total ausência de impurezas. Quatro amostras com diferentes concentrações de nanopartículas de ouro foram investigadas. Foram medidas separadamente as contribuições térmicas e eletrônicas para o índice de refração não linear dos coloides usando um laser de Ti:Safira operando em regime "*mode-locked*", sintonizado em  $793\text{nm}$ , emitindo pulsos de  $200\text{fs}$  a uma taxa de repetição de  $76\text{MHz}$  como fonte de excitação. Observamos que as respostas não lineares refrativas de origem térmica e eletrônica aumentavam com o crescimento da concentração, mas não observamos efeitos de absorção não linear nestes sistemas. Obtivemos a parte real da susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem  $\chi_{1111}^{i(3)}(\omega : \omega + \omega - \omega)$  para as nanopartículas de ouro segundo uma generalização do modelo de Maxwell-Garnett para materiais compósitos e definimos uma figura de mérito,  $a$ ,

que quantifica a influência do efeito de lente térmica sobre sistemas coloidais. Os resultados mostram que este coloide possui um valor de  $\chi_{1111}^{i(3)}(\omega : \omega + \omega - \omega)$  3,5 vezes maior, e de *a* 5,6 vezes menor quando comparados a outro sistema coloidal de partículas de ouro com aproximadamente  $15nm$  de diâmetro médio dispersos em óleo de mamona. Estes resultados mostram que o tamanho das partículas é um ponto relevante para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos que exploram não linearidades ópticas eletrônicas e térmicas.

**Palavras-chave:** Varredura *z*, modelo de Maxwell-Garnett, nanopartículas de ouro, pulverização de material por plasma e óleo de mamona.

# Abstract

In this thesis, we investigated the size influence of the particles on optical and thermo-optical nonlinearities properties of colloidal systems composed of gold nanoparticles in castor oil, using the Z-scan technique with thermal management. The colloids were synthesized by sputter deposition that generated particles with an average diameter about  $3,8nm$  directly in castor oil, without employed chemical processes and with the absence of impurities. Four samples with different concentrations of gold nanoparticles were investigated. The thermal and electronic contributions to nonlinear refractive index of the colloids were measured separately. The experimental setup was composed by a mode-locked Ti:Sapphire laser tuned at  $793nm$  with  $76MHz$  repetition rate. We note that the refractive nonlinearities responses of thermal and electronic origin are enhanced due to the filling factor increases, but we did not observe nonlinear absorption in these systems. The real part of nonlinear susceptibility  $\chi_{1111}^{i(3)}(\omega : \omega + \omega - \omega)$  from nanoparticles was obtained by Maxwell-Garnett formalism, and introduced a figure of merit,  $a$ , which quantifies the influence of the thermal lens effect on the colloidal systems. The results show that this colloid has a value of  $\chi_{1111}^{i(3)}(\omega : \omega + \omega - \omega)$  3,5 times higher, and the value of  $a$  was 5,6 times lower than the obtained values from nanoparticles with  $15nm$  average

diameter dispersed in castor oil. These results show that the particle size is an important parameter for the development of photonic devices exploiting local and nonlocal optical nonlinearities.

**Keywords:** Z-scan , Maxwell-Garnett model, gold nanoparticles, sputtering and castor oil.

# Lista de Figuras

1.1	Representação de um meio polarizado devido à incidência de radiação. . . .	24
1.2	O aumento do caminho óptico no centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente. . . . .	40
1.3	Amostra com $n_2 > 0$ nas posições pré-focal ( <i>o foco é antecipado, de forma que a luz transmitida pela íris diminua</i> ) e pós-focal ( <i>o feixe é colimado, de forma que tenha um aumento na quantidade de luz que passa pela íris</i> ). . .	42
1.4	Experimento de varredura z. (a) arranjo experimental e (b) curva característica da técnica de varredura z. . . . .	44
1.5	Aparato básico para a combinação entre as técnicas de lente térmica e varredura z. . . . .	47
1.6	Resposta temporal da transmitância normalizada medida nas posições pré e pós-focal para o CS <sub>2</sub> [14]. $t=0$ corresponde início do risetime. . . . .	49
1.7	Conjunto dos traços do osciloscópio mostrando a intensidade do sinal normalizado como uma função da posição do CS <sub>2</sub> com respeito ao plano focal [10].	49
1.8	Cuvas típicas de Varredura Z para o CS <sub>2</sub> medidas em instantes de tempo distintos. Os círculos fechados correspondem a um tempo imediatamente após o " <i>risetime</i> " (origem eletrônica) e os círculos abertos para tempos longos (400 $\mu$ s) (origem térmica) [10]. As linhas sólidas corresponde ao ajuste utilizando as equações (5.21) e (1.62) para os efeitos eletrônicos e térmicos respectivamente. . . . .	50
2.1	Partes real e imaginária da constante dielétrica do ouro segundo o modelo de Drude-Sommerfeld, onde a parte real é dada pela linha azul e a parte imaginária é dada pela linha verde. . . . .	57
2.2	Contribuição dos elétrons ligados para a função dielétrica do ouro. A parte real é dada pela linha azul e a parte imaginária pela linha verde. . . . .	59
2.3	Interface entre dois meios, dielétrico e condutor. . . . .	60
2.4	Esfera metálica de raio $a$ submersa em um campo elétrico. . . . .	65
2.5	Esfera de raio $R$ centrada sobre o ponto $r$ . . . . .	77
3.1	Extrutura molecular do triglicerídeo predominante no óleo de mamona. . .	89
3.2	Imagem obtida por um MET com a barra de medida em 50nm. . . . .	90
3.3	Espectro de absorção para as quatro amostras investigadas neste trabalho.	91
3.4	Comportamento da difusividade do colóide devido ao aumento das inclusões no sistema. . . . .	92

## LISTA DE FIGURAS

---

3.5	Aparato experimental usado para caracterizar as propriedades ópticas e termo-ópticas dos colóides. . . . .	94
3.6	Curvas típicas de varredura $z$ para as amostras com diferentes fatores de preenchimento e potência média: A $ff = 42,7 \times 10^{-5}$ e $P_m = 11,8mW$ ; B $ff = 13,6 \times 10^{-5}$ e $P_m = 15mW$ ; C $ff = 5,18 \times 10^{-5}$ e $P_m = 11mW$ e D $ff = 3,19 \times 10^{-5}$ e $P_m = 10,1mW$ . Curvas sólidas são os ajustes teóricos e os círculos os dados experimentais. . . . .	95
3.7	Gráfico realizado para as quatro amostras, A, B, C e D. Podemos observar a dinâmica dos efeitos de lente térmica para os tempos longos e os eletrônicos para tempos curtos. . . . .	97
3.8	Dependência do índice de refração não linear dos colóides pelo fator de preenchimento. Os círculos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste teórico. . . . .	99
3.9	Índice de refração não linear versus fator de preenchimento. Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida corresponde ao ajuste dado pela equação (3.4). . . . .	102

# Sumário

<b>Introdução</b>	<b>16</b>
<b>1 Elementos Básicos da Óptica Não-Linear</b>	<b>21</b>
1.1 Introdução . . . . .	21
1.2 Origem da Não-Linearidade Eletrônica . . . . .	22
1.2.1 Efeitos Lineares . . . . .	23
1.2.2 Efeitos Não-Lineares . . . . .	26
1.2.3 Índice de refração não-linear devido à polarização eletrônica . . . . .	34
1.3 Origem da Não Linearidade Térmica . . . . .	36
1.4 Auto Focalização e Auto Desfocalização . . . . .	38
1.5 Técnicas de Caracterização . . . . .	39
1.5.1 Técnica de Varredura Z . . . . .	41
1.5.2 Varredura Z para Efeitos Térmicos . . . . .	45
<b>2 Propriedade Físicas de Sistemas Coloidais Metálicos</b>	<b>51</b>
2.1 Introdução . . . . .	51
2.2 Plasmons de Superfície . . . . .	53
2.2.1 Propriedades Ópticas de Metais Nobres . . . . .	54
2.2.2 Teoria de Drude-Sommerfeld . . . . .	55
2.2.3 Propriedades dos Plasmons Polaritons de Superfície . . . . .	59
2.2.4 Propriedades Ópticas dos PPS em uma Interface Plana . . . . .	61
2.2.5 Plasmons Polaritons Localizados . . . . .	64
2.3 Absorbância na Teoria Mie . . . . .	70
2.4 Modelo de Maxwell-Garnett . . . . .	74
2.4.1 Relação Entre os Campos Mesoscópicos e Macroscópicos . . . . .	78
<b>3 Caracterização Óptica e Termo-óptica de Colóides de Nanopartículas de Ouro</b>	<b>85</b>
3.1 Introdução . . . . .	85
3.2 Sistema Coloidal Estudado . . . . .	87
3.3 Experimento . . . . .	93
3.3.1 Arranjo . . . . .	93
3.3.2 Efeitos Eletrônicos . . . . .	95
3.3.3 Efeitos Térmicos . . . . .	100

## CONTEÚDO

---

<b>4</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>104</b>
<b>5</b>	<b>Apêndice</b>	<b>107</b>
5.1	Varredura z . . . . .	107
	<b>Bibliografia</b>	<b>114</b>

# Introdução

A óptica não linear estuda os fenômenos decorrentes da modificação das propriedades ópticas de um meio devido à incidência de luz. Para tanto, o feixe incidente deve ser intenso o suficiente para que possa modificar propriedades ópticas do material. Tipicamente, apenas radiação provida por uma fonte de luz coerente, como o *Laser*, pode induzir estas mudanças. Por este motivo a óptica não linear surgiu apenas após a invenção do Laser. O laser surge em 1960 [1] em um trabalho onde Maiman observa emissão estimulada com comprimento de onda de  $694nm$ , proveniente de um cristal de Rubi excitado opticamente. Collins e colaboradores [2] estudaram a coerência desta fonte. Pouco tempo após a invenção do Laser, no ano de 1961, Franken e colaboradores [3] observaram a geração do segundo harmônico em um cristal de Quartzo ( $S_iO_2$ ), excitado por um laser de Rubi. Este trabalho é considerado por muitos o marco inicial da óptica não linear [4] [5].

Após a observação da geração de segundo harmônico, um grande número de efeitos ópticos não lineares foi observado, seus princípios elucidados e diversas aplicações para dispositivos ópticos não lineares tornaram-se possíveis. Dentre estas aplicações podemos destacar dispositivos para comunicações ópticas, processamento de dados e análise de sinais [6]. Para estes casos exploramos efeitos ópticos não lineares para manipular a luz

usando luz, implementando dispositivos totalmente ópticos.

Com este objetivo, as propriedades ópticas de diferentes classes de materiais vêm sendo investigadas e novos materiais estão sendo projetados para apresentar grandes respostas ópticas não lineares [7]. Particularmente, materiais que possuem um alto índice de refração não linear de origem eletrônica e pequena absorção não linear possuem um grande potencial para serem empregados no desenvolvimento de chaves ópticas ultrarrápidas, sistemas ópticos de transmissão e processamento de dados.

Por outro lado, a interação de um material com um feixe de laser intenso pode acarretar em um aumento da temperatura deste meio. Por sua vez, esta variação de temperatura induzida por luz pode modificar significativamente o índice de refração do material. Este efeito, chamado de lente térmica, difere da refração não linear de origem eletrônica, por apresentar um tempo de resposta muito lento, possui um caráter não local devido ao processo de condução de calor e não pode ser associado à polarização não linear. No entanto, ele pode interferir na manipulação do feixe usada para a realização de chaveamento óptico, uma vez que podemos interpretar a variação do índice de refração de um material com a intensidade de um feixe como uma combinação de efeitos ópticos não lineares de origens eletrônica e térmica. Apesar de serem inadequados para aplicações ópticas ultrarrápidas, materiais que possuem um alto índice de refração não linear de origem térmica podem ser usados para o desenvolvimento de outras aplicações, tais como limitadores ópticos e no estudo da propagação de sólitons espaciais em meios com não linearidade não local [8].

Graças aos avanços tecnológicos alcançados nos últimos anos, tem sido possível observar e manipular a matéria em dimensões cada vez menores. Atualmente, materiais com estruturas nanométricas vêm sendo produzidos e suas propriedades físicas, químicas e biológicas caracterizadas. Em muitos casos, estas propriedades são completamente distintas em nanoescala quando comparadas com as apresentadas em dimensões micro e macroscópicas. Por este motivo, os nanomateriais são de grande importância para o desenvolvimento tecnológico e deram origem a diversas áreas de pesquisa tais como *nanobiotecnologia*, *nanooptica* e *nanofotônica* dentre outras. O conjunto de todas estas novas áreas de pesquisa constituem o *nanomundo*.

Para a óptica não linear, o desenvolvimento do *nanomundo* expandiu enormemente a gama de materiais ópticos com potencial para o desenvolvimento de aplicações. Passou a ser possível combinar materiais distintos para se obter sistemas híbridos que apresentem propriedades ópticas não lineares otimizadas, como vidros dopados com nanocristais semicondutores (*quantum dots*), vidros contendo nanopartículas metálicas, corantes contendo nanopartículas, nanotubos de carbono e líquidos orgânicos com nanopartículas metálicas. Podemos destacar a grande influência que nanopartículas metálicas exercem sobre as propriedades refrativas de um sistema. Ao adicionar nanopartículas metálicas em um determinado hospedeiro, podemos observar um aumento significativo no índice de refração não linear, de origens eletrônica e térmica, do sistema. Visando o desenvolvimento de um meio não linear mais eficiente para aplicações em chaveamento óptico, faz-se necessário identificar uma combinação adequada entre o hospedeiro e as nanopartículas

metálicas que gerem um material com grande índice de refração não linear eletrônico, mas com pequeno índice de refração não linear térmico.

Apesar de que vários sistemas coloidais de nanopartículas metálicas já terem sido estudados, a influência do tamanho, forma e concentração das nanopartículas sobre as propriedades ópticas não lineares refrativas foram muito pouco investigadas. Este trabalho tem por objetivo caracterizar as propriedades ópticas e termo-ópticas de sistemas coloidais compostos por nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona e identificar a influência do tamanho e concentração das nanopartículas para estas propriedades.

No capítulo 1, faremos uma breve descrição da óptica não linear, discutiremos a origem da não linearidade óptica, abordando as propriedades de simetria do meio e associando o índice de refração não linear de origem eletrônica à susceptibilidade óptica não linear de terceira ordem. Apresentaremos também o efeito de lente térmica e definiremos um índice de refração não linear relacionado a este efeito. Em seguida descreveremos duas técnicas para medida do índice de refração não linear de um material baseadas nos efeitos de auto focalização e auto desfocalização.

Discutiremos, no capítulo 2, a interação de um feixe de luz com um coloide de nanopartículas metálicas esféricas. Inicialmente, trataremos dos *Plasmons Polaritons Localizados* que são característicos desta interação. Utilizando a teoria de Mie, relacionaremos o coeficiente de extinção deste tipo de colóide com as constantes dielétricas dos constituintes e a concentração de nanopartículas no meio. Por fim, usaremos o formalismo de Maxwell-Garnett para relacionar a influência do fator de preenchimento das nanopartícu-

las ao tensor susceptibilidade não linear efetivo do coloide.

Apresentaremos os resultados experimentais obtidos para a caracterização das contribuições térmicas e eletrônicas para o índice de refração não linear de um colóide de nanopartículas de ouro em óleo de mamona no capítulo 3. As conclusões gerais desta dissertação e perspectivas de trabalhos futuros serão dadas no capítulo 4.

# Capítulo 1

## Elementos Básicos da Óptica Não-Linear

### 1.1 Introdução

Na óptica não linear, estudamos a interação da radiação com a matéria, de forma que efeitos ópticos não lineares começarão a surgir devido à intensidade do campo incidente.

A propagação de uma onda eletromagnética pode ser descrita partindo das equações de Maxwell aplicadas a um determinado meio. Materiais dielétricos podem ser associados à coletivos dipolos oscilantes, onde feixe incidente induzirá uma polarização no material, que modificará suas propriedades ópticas de acordo com a intensidade aplicada. Alguns efeitos ópticos não lineares também podem ocorrer devido o aquecimento da amostra.

Neste capítulo, temos por objetivo explorar os conceitos físicos necessários para se compreender os efeitos não lineares na variação do índice de refração bem como técnicas para medir esta variação. Para isto começaremos pelos efeitos índice de refração não linear de origem eletrônica que está relacionado aos termos de uma expansão da polarização,

depois observaremos como os efeitos térmicos devido o aquecimento do meio pode modificar o índice de refração não linear. Por fim, explicaremos a técnica de Varredura Z [9] e uma de suas variantes que nos permite obter as contribuições eletrônicas e térmicas para o índice de refração não linear de um meio potencial [10] que foi utilizada neste trabalho.

## 1.2 Origem da Não-Linearidade Eletrônica

Em materiais dielétricos, as partículas carregadas (elétrons e íons) estão ligadas devido um potencial (o elétron é preso ao átomo devido o potencial coulombiano), de forma que se torna um dipolo com momento de dipolo  $\mu = -ex$ . Portanto, o movimento das cargas é oscilante, pois, quando um campo harmônico é primeiramente aplicado eles são deslocados de suas posições usuais. Este deslocamento de cargas positivas na direção do campo elétrico e as negativas na contrária, de forma que o momento de dipolo alinhe-se ao campo eletromagnético resulta em uma coleção de momentos de dipolos elétricos induzidos, ou seja, um campo elétrico aplicado a um material induz uma polarização no mesmo [11].

Em materiais condutores, os elétrons da banda de condução estão livres para mover-se através do material devido a aplicação do Campo Elétrico. De modo que podemos tratar um condutor como um gás de elétrons e observar efeitos como plasmons, absorção e refração segundo o Modelo de Drude-Sommerfeld que será estudado no Capítulo 3.

A polarização em um meio depende da intensidade do campo elétrico e de alguns

parâmetros do material. Nesta seção estudaremos a polarização para materiais dielétricos centrossimétricos sob a influência de campos eletromagnéticos com pequenas e altas intensidades e como estas intensidades podem afetar a polarização do material.

### 1.2.1 Efeitos Lineares

Na figura (1.1), podemos ver que ao incidir um campo elétrico sobre o material, são induzidos vários momentos de dipolo. Modelaremos aqui estes dipolos como vários osciladores de um sistema massa-mola. Supomos aqui que todos os dipolos elétricos estão orientados na mesma direção, onde o elétron faz o papel da massa, o potencial é dado como a mola e estão presos ao núcleo do átomo que possui massa muito grande em relação ao elétron, de modo que podemos considerar que o mesmo permanece estático enquanto o elétron oscila. Supondo que o elétron possui massa  $m$  e carga  $-e$  preso ao núcleo por uma mola como está representado na figura (1.1).

Podemos associar a este modelo a equação de um oscilador Harmônico forçado da seguinte maneira:

$$m \left[ \frac{d^2x}{dt^2} + 2\Gamma \frac{dx}{dt} + \Omega^2 x - \left( \xi^{(2)} x^2 + \xi^{(3)} x^3 + \dots \right) \right] = -eE(t), \quad (1.1)$$

onde  $x$  é o deslocamento da posição média,  $\Omega$  é a frequência de ressonância e  $\Gamma$  é uma constante de amortecimento. Os termos do lado direito são relacionados a força exercida sobre o elétron pelo campo aplicado. Do lado esquerdo vemos que o primeiro e terceiro termo, estão relacionados ao oscilador harmônico simples, o segundo termo é devido ao

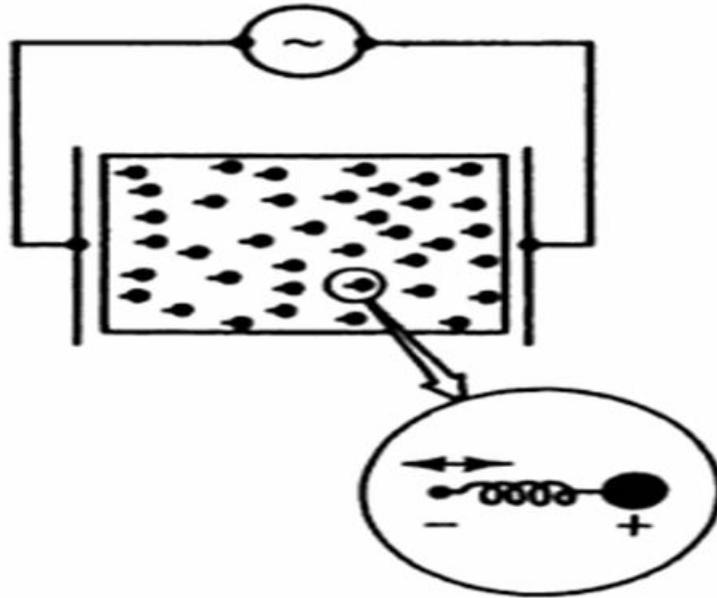


Figura 1.1: Representação de um meio polarizado devido à incidência de radiação.

amortecimento e o quarto termo é devido a interações anarmônicas.

Agora vamos abordar apenas efeitos de interação linear entre a radiação e o meio material. Neste caso, os termos anarmônicos  $(\xi^{(2)}x^2 + \xi^{(3)}x^3 + \dots)$  serão desprezados.

Supondo que o campo aplicado seja harmônico da forma:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{1}{2}E_0[\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)], \quad (1.2)$$

com  $\omega$  sendo a frequência óptica, temos que, substituindo a equação (1.2) na equação (1.1) obtemos a solução para o caso linear da forma:

$$x = \frac{-eE_0}{2m} \frac{\exp(-i\omega t)}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2} + c.c. \quad (1.3)$$

A polarização do meio pode ser expressa da seguinte maneira  $P = -Nex$ , pois, é a soma de todos os  $N$  momentos de dipolo induzidos no material.

A equação (1.3) está no domínio do tempo de modo que pode ser também mostrada no domínio da frequência, pois, estão relacionados da seguinte forma

$$x(t) = x(\omega) e^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.4)$$

Nós podemos expressar a dependência linear da polarização  $P$  sobre o campo  $E$  em termos de uma susceptibilidade  $\chi$  como

$$P = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi E_0 \exp(-i\omega t) + c.c. \quad (1.5)$$

onde

$$\chi = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\Omega^2 - 2i\Gamma\omega - \omega^2}, \quad (1.6)$$

e  $\varepsilon_0$  é a permissividade do espaço livre. Assim observamos que a Polarização  $P$  no domínio da frequência, pode ser dada como:

$$P = \varepsilon_0 \chi E. \quad (1.7)$$

Devemos também observar que a polarização está associada ao vetor deslocamento elétrico através da relação constitutiva

$$D = \varepsilon_0 E + P, \quad (1.8)$$

mas também temos que

$$D = \varepsilon_r E, \quad (1.9)$$

obtemos então que a permissividade pode ser dada por

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} = 1 + \chi \quad (1.10)$$

A permissividade elétrica é uma grandeza complexa, ou seja, possui uma parte real e outra imaginária, onde a parte real está associada à refração do material e a parte imaginária está associada a absorção, de modo que a constante dielétrica seja  $1 + \chi$  e o índice de refração é  $\sqrt{1 + \text{Re } \chi}$ . As partes real e imaginária da susceptibilidade estão relacionadas e podem ser obtidas através das relações de *Kramers-Kronig* [4].

### 1.2.2 Efeitos Não-Lineares

A medida que o campo elétrico aplicado fica mais intenso, a deformação  $x$  vai se tornando maior, levando a um aumento significativo nos termos anarmônicos. Quando consideramos os termos anarmônicos, uma solução exata torna-se muito difícil de obter, no entanto podemos obter resultados aproximados considerando estes termos como perturbações e fazendo uso dos métodos aproximativos como o método de perturbação [12].

Para grandes deslocamentos em  $x$ , a força de restauração é significativa, ou seja, a mola é deformada quando a extensão ou a compressão é grande, para estes casos devemos considerar os termos da perturbação  $(\xi^{(2)}x^2 + \xi^{(3)}x^3 + \dots)$ .

Quando estes termos anarmônicos são pequenos comparados ao termo harmônico, podemos escrever a polarização como uma expansão em série de potências da forma:

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots) \quad (1.11)$$

com  $\chi^{(1)}$  sendo a susceptibilidade linear comentada na seção precedente a esta. Os termos  $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots, \chi^{(n)}$  são as susceptibilidades não lineares do meio devido aos termos anarmônicos.

Como foi visto até agora, estamos relacionando o campo e a polarização induzida no meio através de uma susceptibilidade definida no domínio da frequência. No entanto, podemos obter esta relação no domínio do tempo, através de uma Transformada de Fourier. Os efeitos ópticos não lineares podem ser descritos em ambos os domínios, a escolha depende de fatores como largura de banda ou a duração do pulso do campo óptico aplicado e da velocidade da resposta do meio não linear [5].

Neste trabalho, utilizaremos a representação no domínio da frequência, pois, para efeitos ópticos não lineares tal como refração não linear ligado a susceptibilidade não linear de terceira ordem, o tempo de resposta do meio material é mais curto do que a duração do pulso utilizado em nossos experimentos.

### **Relação entre o Campo e a Polarização nos Domínios do Tempo e da Frequência**

Considere que podemos representar no domínio do tempo o vetor campo elétrico de uma onda óptica, como sendo uma soma discreta de vetores campo elétrico com frequências distintas

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \tilde{\mathbf{E}}_n(\mathbf{r}, t). \quad (1.12)$$

Nesta representação, o índice  $n$  está associado a uma determinada frequência  $\omega_n$  do campo. Supondo que cada componente do campo pode ser decomposta em duas partes, um envelope que varia lentamente no tempo  $\mathbf{E}(\omega_n)$  e outra que apresenta uma variação temporal rápida  $e^{-i\omega_n t}$ . Supomos também que este envelope possui uma variação espacial  $e^{-i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r})}$  e que sua amplitude depende apenas da frequência. Podemos reescrever a equação (1.12) como

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} = \sum_n \mathbf{A}(\omega_n) e^{-i(\mathbf{k}_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)}. \quad (1.13)$$

Devemos atentar que soma é sobre todas as componentes de frequência, positivas e negativas, onde os campos com frequências negativas são o complexo conjugado dos campos com frequências positivas, como

$$\mathbf{E}(-\omega_n) = \mathbf{E}^*(\omega_n). \quad (1.14)$$

Este resultado é para nós de grande importância, pois nos permite relacionar diretamente as componentes do campo no domínio da frequência e temporal pela *Transformada de Fourier*.

Uma forma prática para vermos a simplicidade desta notação, é considerarmos um determinado campo físico no domínio do tempo

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (1.15)$$

e pode ser reescrito em função dos campos no domínio da frequência como:

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} + \mathbf{E}(-\omega) e^{i\omega t} = \frac{1}{2} E e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} + \frac{1}{2} E e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \quad (1.16)$$

note que os fatores de  $\frac{1}{2}$  surgem devido a amplitude do campo físico  $E$  ter sido dividida igualmente entre os componentes de frequência positiva e negativa.

Da mesma forma, podemos expressar a polarização não linear formalmente como

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{P}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (1.17)$$

onde, como antes na soma estendida sobre todas as componentes da frequência.

### Oscilador Anarmônico

Consideraremos agora a situação em que o campo elétrico é intenso o suficiente para tornar relevante alguns termos anarmônicos da equação (1.1). Supomos que os coeficientes que multiplicam as potências pares dos termos anarmônicos são nulos  $\xi^{(2n)} = 0$ . Este é o caso específico de um material que possui simetria de inversão [13]. Assumindo que apenas o termo anarmônico de terceira ordem é relevante devido à intensidade do campo incidente, a equação 1.1, torna-se

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}} - \xi^{(3)} [\tilde{\mathbf{x}} \cdot \tilde{\mathbf{x}}] \tilde{\mathbf{x}} = \frac{-e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}. \quad (1.18)$$

Assumimos agora que o campo elétrico é dado por

$$\tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \mathbf{E}_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c. \quad (1.19)$$

podemos ver que nosso campo tem três frequências que podem ser distintas, isto se deve ao fato de que queremos obter a solução mais geral possível para a interação de terceira ordem.

Podemos resolver a equação 1.18, utilizando um método perturbativo análogo ao de Rayleigh-Schrödinger [4], que consiste em substituir  $E(t)$  por  $\lambda E(t)$ , onde  $\lambda$  representa a intensidade da perturbação. Desta maneira podemos ver que as soluções possíveis são dadas por uma série de potências do parâmetro  $\lambda$ , como

$$\tilde{\mathbf{x}}(t) = \lambda \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} + \lambda^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)} + \lambda^3 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)} + \dots \quad (1.20)$$

Temos, pois, substituindo a equação (1.20) na equação (1.18), o seguinte sistema:

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(1)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(1)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} = \frac{-e\tilde{\mathbf{E}}(t)}{m}, \quad (1.21)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(2)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(2)} = 0, \quad (1.22)$$

$$\frac{d^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)}}{dt^2} + 2\Gamma \frac{d\tilde{\mathbf{x}}^{(3)}}{dt} + \Omega^2 \tilde{\mathbf{x}}^{(3)} - \xi^{(3)} [\tilde{\mathbf{x}}^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{x}}^{(1)}] \tilde{\mathbf{x}}^{(1)} = 0 \quad (1.23)$$

de forma que para os termos  $\lambda$ ,  $\lambda^2$  e  $\lambda^3$ , respectivamente.

Usando

$$\tilde{\mathbf{x}}^{(1)}(t) = \sum_n \mathbf{x}^{(1)}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}, \quad (1.24)$$

resolvemos a equação (1.21) e obtemos

$$\mathbf{x}^{(1)}(\omega_n) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)}, \quad (1.25)$$

onde  $D(\omega_n) = \Omega^2 - 2i\Gamma\omega_n - \omega_n^2$ . Note que este resultado é idêntico ao obtido anteriormente na equação (2.72). A polarização linear no domínio da frequência é dada por

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = -Ne\mathbf{x}^{(1)}(\omega_n). \quad (1.26)$$

Substituindo a equação (1.25) em (1.26) obtemos

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2\mathbf{E}(\omega_n)}{mD(\omega_n)}. \quad (1.27)$$

Neste contexto podemos expressar a polarização em termos da susceptibilidade linear nas componentes cartesianas como

$$P_i^{(1)}(\omega_n) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) E_j(\omega_n), \quad (1.28)$$

onde

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_n) = \chi^{(1)}(\omega_n) \delta_{ij} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m D(\omega_n)} \delta_{ij}. \quad (1.29)$$

A resposta de segunda ordem do sistema é dada pela solução da equação (1.22). Desde que esta é a equação para um oscilador amortecido, cuja solução para o estado estacionário se anula, ou seja,

$$\tilde{\mathbf{x}}^{(2)} = 0. \quad (1.30)$$

Para encontrarmos  $\tilde{\mathbf{x}}^{(3)}(\omega_q)$ , substituímos a equação (1.25) e a equação (1.24) na equação (1.23). Procedendo analogamente ao que foi feito para  $\mathbf{x}^{(1)}$ , no domínio da frequência, obtemos

$$\mathbf{x}^{(3)}(\omega_q) = - \sum_{mnp} \frac{\xi^{(3)} e^3 [\mathbf{E}(\omega_m) \cdot \mathbf{E}(\omega_n)] \mathbf{E}(\omega_p)}{m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)}, \quad (1.31)$$

onde  $D(\omega_q) = \Omega^2 - 2i\Gamma\omega_q - \omega_q^2$  e  $\omega_q = \omega_m + \omega_n + \omega_p$ . Semelhante ao caso linear, obtemos o termo de polarização de terceira ordem, dada por

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega_q) = -N\epsilon\mathbf{x}^{(3)}(\omega_q). \quad (1.32)$$

Substituindo a equação (1.31) na equação (1.32), podemos escrever cada uma das componentes cartesianas da polarização não linear de terceira ordem como

$$P_i^{(3)}(\omega_q) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{mnp} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) E_j(\omega_m) E_k(\omega_n) E_l(\omega_p), \quad (1.33)$$

onde

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 \delta_{ij} \delta_{kl}}{\epsilon_0 m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)}. \quad (1.34)$$

Embora correta, a equação (1.34) não mostra explicitamente a simetria da interação que surge devido ao fato de que a escolha de quem nomeamos  $E_j(\omega_m)$ ,  $E_k(\omega_n)$  e  $E_l(\omega_p)$  é arbitrária. Convencionalmente a equação (1.34) pode ser reescrita de maneira tal que mostre esta simetria, conhecida como simetria de permutação intrínseca. Como existem seis permutações nas quais os campos podem ser tomados, definimos a susceptibilidade de terceira ordem como sendo um sexto da soma das seis expressões análogas a equação (1.34) com os campos em todas as ordens possíveis. Fazendo uso destas considerações, vemos que apenas três contribuições distintas ocorrem e a susceptibilidade não linear de terceira ordem pode ser dada pela seguinte expressão:

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_q, \omega_m, \omega_n, \omega_p) = \frac{Nbe^4 [\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{kj}]}{3\epsilon_0 m^3 D(\omega_m) D(\omega_n) D(\omega_p) D(\omega_q)}. \quad (1.35)$$

Para simplificar a notação, usaremos  $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_4 : \omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$ , Para materiais isotrópicos, a susceptibilidade não linear de terceira ordem possui as seguintes propriedades de simetria.

$$\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{2222}^{(3)} \quad (1.36)$$

$$\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1133}^{(3)} = \chi_{2211}^{(3)} = \chi_{2233}^{(3)} = \chi_{3311}^{(3)} = \chi_{3322}^{(3)}$$

$$\chi_{1212}^{(3)} = \chi_{1313}^{(3)} = \chi_{2323}^{(3)} = \chi_{2121}^{(3)} = \chi_{3131}^{(3)} = \chi_{3232}^{(3)}$$

$$\chi_{1221}^{(3)} = \chi_{1331}^{(3)} = \chi_{2112}^{(3)} = \chi_{2332}^{(3)} = \chi_{3113}^{(3)} = \chi_{3223}^{(3)}$$

de forma que somente os 21 termos acima dos 81 são não nulos.

Devemos atentar ao fato que os quatro tipos de elementos de  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega)$  que são diferentes de zero [4], estão relacionados entre si, pela expressão

$$\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = \chi_{1122}^{(3)}(\omega) + \chi_{1212}^{(3)}(\omega) + \chi_{1221}^{(3)}(\omega). \quad (1.37)$$

De uma forma compacta a susceptibilidade pode ser expressa por

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)}\delta_{ij}\delta_{kl} + \chi_{1212}^{(3)}\delta_{ik}\delta_{jl} + \chi_{1221}^{(3)}\delta_{il}\delta_{kj}. \quad (1.38)$$

Consideremos agora o caso do índice de refração não linear, que está associado ao elemento degenerado em frequências  $\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega)$ . Para esta frequência, temos

que a condição de simetria de permutação intrínseca requer que  $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1212}^{(3)}$ . Assim temos que

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} (\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl}) + \chi_{1221}^{(3)} \delta_{il}\delta_{kj}. \quad (1.39)$$

A polarização não linear para o caso do índice de refração não linear é então dada por

$$P_i^{(3)}(\omega) = 3\varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(-\omega), \quad (1.40)$$

de modo que substituindo a equação (1.39) na equação (1.40) e considerando o caráter tensorial, obtemos

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = 6\varepsilon_0 \chi_{1122}^{(3)} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{E} + 3\varepsilon_0 \chi_{1221}^{(3)} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}^* \quad (1.41)$$

onde podemos associar elementos do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem da equação acima a dois coeficiente  $A$  e  $B$ , segundo a notação de Marker e Terhune [4], de forma que

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = 3\varepsilon_0 A (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*) \mathbf{E} + \varepsilon_0 B (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{E}^*. \quad (1.42)$$

Supondo agora que os campos possuem polarização linear na mesma direção, temos pois que a susceptibilidade não linear pode ser dada em função dos coeficientes  $A$  e  $B$  por

$$3\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = A + \frac{1}{2}B. \quad (1.43)$$

### **1.2.3 Índice de refração não-linear devido à polarização eletrônica**

Atentemos agora para a modificação do índice de refração devido à polarização do meio.

Efeitos não lineares no índice de refração têm sido de muito interesse aos físicos do mundo

inteiro, a julgar pelo grande número de publicações nesta área. Veremos aqui que o índice de refração não linear está ligado à parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem.

Para tanto, considere uma onda monocromática incidindo sobre um meio centrossimétrico.

A polarização não linear induzida neste material pode ser expressa como

$$\mathbf{P}^{NL}(\omega) = 3\varepsilon_0\chi_{1111}^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2 \mathbf{E}(\omega), \quad (1.44)$$

onde o fator 3 corresponde à soma de três comutações da onda incidente e  $\chi^{(3)}$  toma a forma de uma constante devido o meio ser isotrópico.

A polarização total pode ser expressa como a soma dos termos da polarização linear mais o da polarização não linear, de forma que

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + 3\varepsilon_0\chi^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2 \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0\chi_{ef}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (1.45)$$

onde a susceptibilidade efetiva do meio pode ser expressa como função do campo elétrico. Substituindo a equação (1.45) dentro da equação (1.8) observamos que a constante dielétrica do meio pode ser dada por

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_r}{\varepsilon_0} = 1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega) |\mathbf{E}(\omega)|^2. \quad (1.46)$$

Se considerarmos que a constante elétrica de um material também pode ser dada por

$$\varepsilon(\omega) = \left( n + i\frac{\alpha c}{2\omega} \right)^2, \quad (1.47)$$

de forma que se a absorção do material for muito menor que o índice de refração de forma tal que possa ser desprezada e considerarmos somente a parte real desta equação, obtemos então que o índice de refração pode ser dado por

$$n = n_0 \left( 1 + \frac{3 \operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)] |\mathbf{E}(\omega)|^2}{n_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx n_0 + \frac{3 \operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)] |\mathbf{E}(\omega)|^2}{2 n_0}. \quad (1.48)$$

Para um grande número de materiais, podemos modelar o índice de refração como uma função linear da intensidade do campo incidente, ou seja,

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1.49)$$

onde  $I = 2n_0 \varepsilon_0 c |\mathbf{E}(\omega)|^2$  [13] é a intensidade do campo incidente e  $n_2$  é definido como índice de refração não linear do material. Substituindo a equação (1.48) na equação (1.49), podemos relacionar o coeficiente de refração não linear à parte real do tensor susceptibilidade não linear de terceira ordem

$$n_2 = \frac{3 \operatorname{Re} [\chi^{(3)}(\omega)]}{4 n_0^2 \varepsilon_0 c}. \quad (1.50)$$

Os materiais que apresentam a característica definida na equação (1.49) são chamados de materiais tipo Kerr.

### 1.3 Origem da Não Linearidade Térmica

Nas seções anteriores, vimos que o índice de refração de um meio material, pode ser alterado devido à polarização eletrônica induzida no mesmo por um feixe óptico intenso

[4]. Nesta seção veremos que o índice de refração também pode ser alterado devido ao aquecimento do meio material, induzido pelo feixe incidente.

Durante a interação de um feixe de luz com um meio material, parte da energia do feixe é absorvida pelo meio [4], resultando em um aquecimento não uniforme do material. A variação de temperatura induzida no material pelo feixe  $\Delta T$ , deve obedecer a equação de transporte de calor

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T = \alpha I, \quad (1.51)$$

onde  $\rho_0$  denota a densidade do material e  $C$  é o calor específico por unidade de massa,  $\kappa$  é a condutividade térmica do material e o termo do lado direito é o termo de fonte.

O índice de refração do material depende desta variação da temperatura induzida pelo feixe incidente, segundo a equação

$$n = n_0 + \left( \frac{dn}{dT} \right) \Delta T, \quad (1.52)$$

onde  $(dn/dT)$  é conhecido como coeficiente termo-óptico, que quantifica esta dependência.

A equação (1.51) pode ser resolvida para problemas específicos como um problema de valores de contorno. Se tivermos um laser operando em modo CW, a nossa equação do transporte de calor pode ser escrita no estado estacionário como

$$-\kappa \nabla^2 \Delta T = \alpha I. \quad (1.53)$$

Esta equação pode ser resolvida para qualquer perfil espacial do feixe. Vamos considerar um feixe de laser com perfil espacial circular de raio  $R$ . Para nossos propósitos

é suficiente fazer uma estimativa de ordem e magnitude da variação de temperatura máxima no centro do feixe incidente. Para isto nós fazemos a seguinte aproximação  $\nabla^2 \Delta T \approx -\Delta T_{\max}/R^2$  e obtemos o valor de  $\Delta T_{\max}$  à partir da equação (1.53). Substituindo esta solução na equação (1.52) e fazendo uma analogia ao efeito Kerr de modo que  $\Delta n = n_2^t I_{\max}$ , podemos obter

$$n_2^t = \left( \frac{dn}{dT} \right) \frac{\alpha R^2}{\kappa}, \quad (1.54)$$

onde vemos que esta grandeza está relacionada à geometria do feixe incidente. Assim,  $n_2^t$  não é uma propriedade intrínseca do material, porém é uma grandeza útil, por nos permitir comparar diretamente as magnitudes das contribuições ópticas e eletrônicas para a variação do índice de refração do material.

## 1.4 Auto Focalização e Auto Desfocalização

Como foi visto anteriormente, o índice de refração de um material pode ser alterado devido à interação de um feixe de luz intenso com este meio. Esta modificação pode ocorrer devido a origens distintas, eletrônicas ou térmicas e é responsável por diversos efeitos ópticos não lineares, tais como, auto focalização e auto desfocalização. Daremos a seguir uma descrição destes dois efeitos.

Considere um feixe com um perfil espacial de intensidade gaussiano incidindo sobre um meio. Devido a este perfil de intensidade, o material apresentará uma distribuição espacial não uniforme do índice de refração. Como a velocidade de propagação de uma

onda eletromagnética em um meio pode ser dada por:

$$v_n = \frac{c}{n}, \quad (1.55)$$

podemos observar que quanto maior for o valor de  $n$ , menor será esta velocidade e quanto menor for  $n$ , maior será esta velocidade. Isto significa que devido ao perfil espacial do feixe, a frente de onda do feixe experimenta uma velocidade de propagação diferente em cada ponto do material.

Para uma amostra que apresente um índice de refração não linear  $n_2$  (eletrônico ou térmico) com sinal positivo, o índice de refração do material será maior no centro do feixe do que em sua periferia. Assim, o material atua como uma lente convergente, induzindo uma modificação nos vetores de onda que fará o feixe convergir. Para uma amostra que apresente  $n_2$  negativo, o índice de refração do material será menor no centro que na periferia. De forma tal que o feixe irá divergir ao passar pelo material. A figura (1.2) mostra um exemplo onde um feixe gaussiano com frente de onda plana atravessa uma amostra fina com  $n_2$  positivo.

## 1.5 Técnicas de Caracterização

Como já foi visto anteriormente, um material que possui um índice de refração que depende da intensidade do feixe pode se comportar como uma lente, focalizando ou desfocalizando um feixe que o atravessa. Por outro lado, podemos fazer uso deste efeito para medir

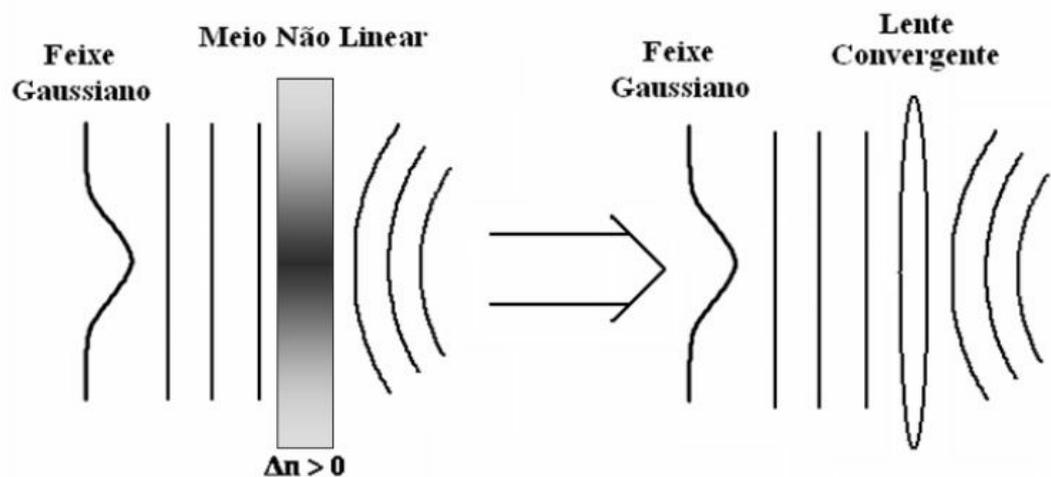


Figura 1.2: O aumento do caminho óptico no centro do feixe é semelhante ao de uma lente convergente.

o índice de refração não linear do material. A técnica mais utilizada atualmente para se medir esta grandeza utiliza este racional, e é conhecida como técnica de varredura Z. Ela consiste basicamente em analisar o perfil transversal de um feixe transmitido através de um meio material em função de sua intensidade. Isto é feito transladando uma amostra ao longo da direção de propagação do feixe focalizado por uma lente, em torno do plano focal. Desta forma a amostra irá experimentar intensidades diferentes do feixe em cada posição do seu deslocamento. Ao experimentar intensidades mais altas, o feixe transmitido será mais focalizado ou desfocalizado. A luz transmitida pela amostra é filtrada espacialmente por uma íris e sua intensidade é medida por um fotodetector localizado no campo distante, como descrito na figura (1.4) .

Esta técnica foi inicialmente proposta por Mansoor Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 [9], e tem sido amplamente usada devido a simplicidade do seu arranjo experimental

e a fácil interpretação dos resultados obtidos. Tal técnica permite medir com muita precisão tanto o sinal quando a intensidade de efeitos não lineares no índice de refração e na absorção. Ao longo dos anos muitas outras variações desta técnica foram propostas, com o objetivo de obter informações sobre elementos do tensor susceptibilidade óptica não linear não degenerados em frequência "*two color Z-scan*", dinâmica da não linearidade óptica "*time resolved Z-scan*", ou a identificação de contribuições de diferentes origens para o efeito de refração não linear observado [14] [15] [10].

Em nosso trabalho, faremos uso da técnica de varredura Z e de sua variante proposta por Falconieri. Nas seções seguintes, descreveremos com detalhes estas duas técnicas.

### 1.5.1 Técnica de Varredura Z

Nesta seção estudaremos qualitativamente a técnica de varredura z proposta por Sheik-Bahae [9]. Para um leitor que anseie por uma descrição quantitativa da técnica por uma abordagem segundo a óptica de Fourier pode encontrá-la no Apêndice 1.

Como foi visto na seção 1.4, um material pode sofrer modificações em seu índice de refração de acordo com a intensidade do feixe. Se o feixe de luz incidente sobre o material possuir uma distribuição espacial de intensidade gaussiana e o material for uma amostra fina com índice de refração não linear, o material se comportará como uma lente.

Desta forma podemos conceber a idéia de que em um experimento que explore os efeitos de auto-focalização e auto-desfocalização possa ser desenvolvido para medir o valor

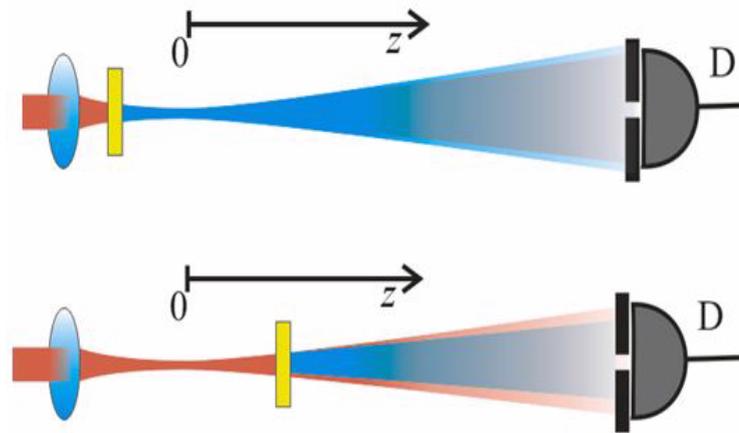


Figura 1.3: Amostra com  $n_2 > 0$  nas posições pré-focal (*o foco é antecipado, de forma que a luz transmitida pela íris diminua*) e pós-focal (*o feixe é colimado, de forma que tenha um aumento na quantidade de luz que passa pela íris*).

do índice de refração não linear de um determinado material.

Neste contexto Sheik-Bahae propôs uma técnica que consiste em transladar uma amostra fina em torno do plano focal de um feixe gaussiano propagando-se ao longo do eixo  $z$  focalizado por uma lente, como pode ser visto na figura (1.3), de modo que em cada posição  $z$ , a amostra experimentará uma intensidade diferente do feixe e a cada posição  $z$  a amostra se comportará como uma lente com foco diferente.

Para medirmos a ação focalizante da amostra, podemos observar a intensidade do feixe transmitida por uma pequena abertura colocada na região de campo distante, de forma que em cada ponto que a amostra estiver em torno do plano focal, a quantidade de luz que passa pela íris será diferente. A curva característica para uma varredura  $z$  de uma amostra com  $n_2 > 0$  que não apresente absorção não-linear pode ser vista na figura

(1.4), que mostra a variação da transmitância normalizada  $T(z)$  (razão entre a intensidade transmitida pela amostra e intensidade sem a amostra) segundo a posição da amostra em torno do plano focal da lente, dada por [9]

$$T(z) \simeq 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 z/z_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (1.56)$$

onde  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh e  $\Delta\Phi_0$  é a variação de fase máxima experimentada pelo feixe, que está relacionada a intensidade e sinal do índice de refração não linear. O índice de refração não linear de uma amostra fina com pouca absorção linear, pode ser dada por

$$n_2 = \frac{\sqrt{2}\Delta T_{p-v}}{0,406(1-S)^{0,25} k L_{eff} I_0}, \quad (1.57)$$

onde  $S$  é a transmitância na abertura,  $L_{eff}$  é o comprimento efetivo da amostra que depende a absorção linear do material e  $I_0$  é a intensidade de pico para o caso de efeitos eletrônicos.

A figura (1.4) pode ser facilmente compreendida através de uma análise heurística do experimento. Começando a varredura longe e antes do foco onde a intensidade do feixe é fraca, o efeito de lente induzida não será mensurável, fazendo com que a intensidade transmitida depois do diafragma permaneça relativamente constante dando  $T(z) = 1$ . À medida que a amostra se aproxima do plano focal do feixe incidente, o efeito de autofocalização se torna mais pronunciado e, conseqüentemente, o efeito de lente induzida na amostra. Uma lente convergente colocada antes do plano focal faz com que o feixe

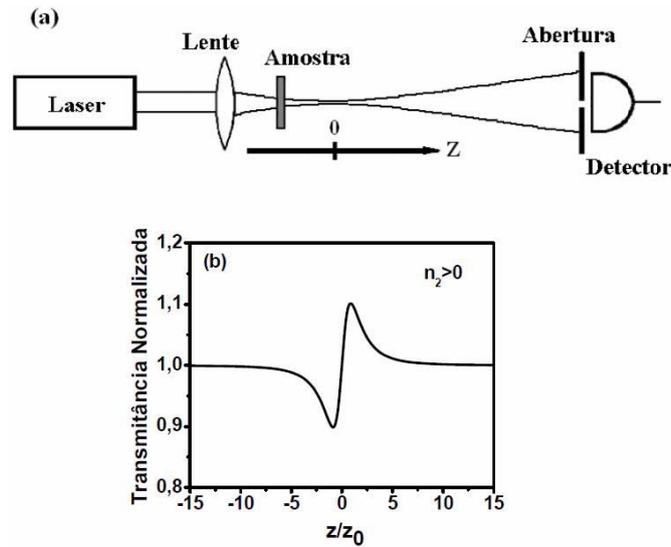


Figura 1.4: Experimento de varredura z. (a) arranjo experimental e (b) curva característica da técnica de varredura z.

focalize antes do plano  $z = 0$ , tornando-se mais expandido na posição do diafragma como mostra a figura (1.3). Portanto, a transmitância medida tende a diminuir. Por outro lado, uma lente convergente colocada após o foco tende a colimar o feixe, ocasionando um aumento da transmitância medida como na figura (1.3). Conforme a amostra continua ser deslocada a intensidade incidente sobre a amostra se torna pequena e a transmitância normalizada tende a 1.

Para um meio que apresente um índice de refração não linear negativo, podemos verificar que o comportamento será exatamente oposto ao caso em que  $n_2 > 0$ ; ou seja, para  $n_2 < 0$ , o meio se comporta como uma lente divergente e as posições do máximo e do mínimo de transmitância estarão invertidos em relação ao caso anterior. Podemos então concluir que a técnica de varredura z é sensível à variação do índice de refração do meio

e ao sinal do índice de refração não linear  $n_2$ .

## 1.5.2 Varredura Z para Efeitos Térmicos

Quando temos um laser operando em regime "*mode-locked*" com pulsos ultracurtos à uma taxa de repetição da ordem de kHz, geralmente a amostra absorve uma fração da energia do pulso e esquenta, mas quando chega o outro pulso a amostra já voltou à sua temperatura de equilíbrio, de forma que não surgem efeitos cumulativos aquecendo a amostra, mas isto não é sempre seguro como afirma Gnoli [14]. Com o laser operando em alta taxa de repetição ( $76MHz$ ) a amostra aquecerá modificando o índice de refração formando assim uma lente térmica, pois o aquecimento irá se acumulando na amostra. Estes efeitos foram observados tanto para amostras que apresentam somente absorção linear [19], quanto para absorção de multifótons [20].

Vamos agora formalmente modelar o perfil de temperatura induzido na amostra pela incidência de um *laser* com taxa de repetição  $\zeta$ , que é suficientemente alta para produzir um aquecimento cumulativo no material. Considerando um aquecimento médio na amostra, a densidade de energia absorvida por segundo, envolvendo  $q$  fótons, pode ser expressa matematicamente [10] por

$$U(z, r) = h\nu N \sigma \zeta q \int I^q(z, r, t) dt, \quad (1.58)$$

de modo que  $h\nu$  é a energia do fóton dada em ( $J$ ),  $N$  a densidade de centros absorvedores ( $cm^{-3}$ ),  $\sigma$  é a seção de choque de absorção multifóton ( $cm^{2q}s^{q-1}$ ),  $I(z, r, t)$  é a distribuição

do fluxo de fótons ( $cm^2s^{-1}$ ) de um único pulso do laser, onde a integral é sobre toda a duração do pulso.

Considerando um laser operando em modo  $TEM_{00}$ , a distribuição do fluxo de fótons na equação (1.58) é proporcional a potência do pulso e depende da cintura do feixe na amostra, de modo que o calor gerado por unidade de comprimento entre  $r$  e  $r + dr$  em unidade de tempo é

$$Q(z, r) = U(z, r) 2\pi r dr = qh\nu N\sigma\varsigma \left[ \frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^2 \exp \left[ \frac{2qr^2}{w^2(z)} \right] \left[ \int P^q(t) dt \right] 2\pi r dr. \quad (1.59)$$

O perfil da temperatura devido ao calor absorvido pode ser obtido a partir do uso da função de Green para a equação da condução do calor em um meio semi-infinito, com uma aproximação onde é negligenciado o fluxo de calor axial e considerado somente o radial.

Deste modo, o perfil da temperatura pode ser dado por

$$\Delta T(z, r, t) = qh\nu N\sigma\varsigma \left[ \frac{2}{\pi w^2(z)} \right]^2 \left[ \int P^q(t) dt \right] \left( \frac{1}{4\pi\kappa q} \right) \left\{ \text{Ei} \left[ \frac{2qr^2}{w^2(z)} \right] + \text{Ei} \left[ \frac{2qr^2}{w(z)} \frac{1}{1 + 2q\tau} \right] \right\}, \quad (1.60)$$

onde  $\text{Ei}(x)$  é a função integral exponencial definida por Gradshteyn and Ryzhik [22].

Como o feixe é espacialmente gaussiano, vemos que o perfil da temperatura produz uma variação no índice de refração devido ao coeficiente termo-óptico da amostra, de modo que consideramos  $G_i$  como a amplitude do feixe que incide sobre a amostra, podemos escrever o feixe que sai  $G_0$  como

$$G_0(z, r, t) = G_i(z, r) \exp \left[ -ik \frac{dn}{dT} \Delta T(z, r, t) L \right], \quad (1.61)$$

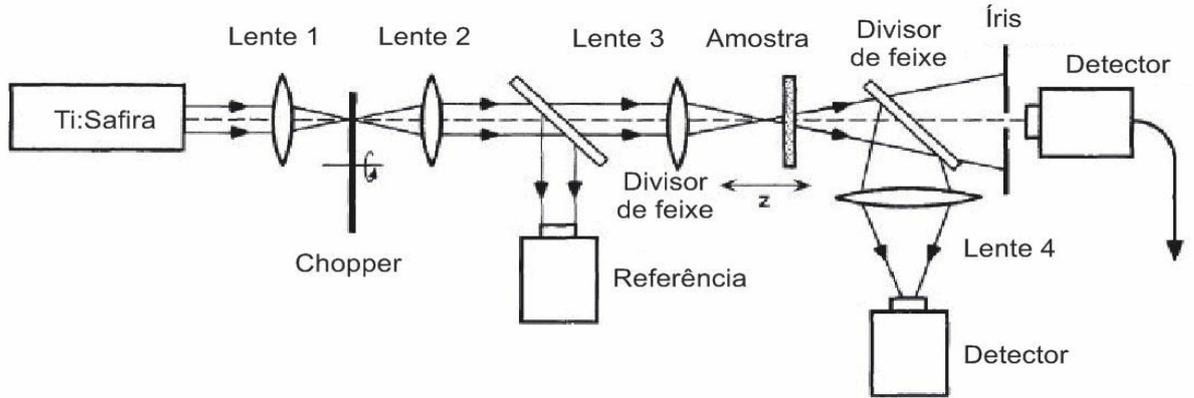


Figura 1.5: Aparato básico para a combinação entre as técnicas de lente térmica e varredura z.

donde semelhante ao apresentado na seção anterior, podemos obter uma expressão para a Transmitância Normalizada da forma

$$\frac{I(\zeta, t)}{I(\zeta, 0)} = 1 + \frac{\vartheta(q)}{q} \frac{1}{(1 + \zeta^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left\{ \frac{2q\zeta}{[(2q + 1)^2 + \zeta^2] t_c/2qt + 2q + 1 + \zeta^2} \right\}, \quad (1.62)$$

onde  $\zeta = z/z_0$  e  $\vartheta(q)$  é a intensidade de lente térmica como definido por [23]. Esta é a expressão para as curvas de Varredura Z dependentes do tempo dadas por efeitos termo-óptica. Para o caso em que a absorção multifótons é desprezível, podemos relacionar a intensidade de lente térmica ao coeficiente termo-óptico pela equação

$$\vartheta = \frac{dn}{dT} \frac{P\alpha L_{eff}}{\lambda\kappa}. \quad (1.63)$$

Apresentaremos qualitativamente uma descrição de como podem ser observados separadamente as não linearidades ópticas das termo-ópticas, como descrito por Falconieri [21].

Consideremos o arranjo da figura (1.5), onde o feixe do laser operando em regime "Mode-Locked" e alta taxa de repetição é modulado temporalmente por um "Chopper".

Este "*Chopper*" é posicionado no foco de uma lente para que o diâmetro do feixe seja pequeno quando for cortado, diminuindo assim o "*risetime*" (tempo de subida do envelope). Esta modulação é feita de modo que o "*duty cycle*" (razão entre o tempo de exposição e o tempo de bloqueio do feixe) pode ser controlado. Assim, durante certo tempo a amostra sofrerá uma exposição ao feixe de alta taxa de repetição onde surgirão efeitos cumulativos, e resfria enquanto o feixe de *laser* é bloqueado, como pode ser visto na figura (1.6). Olhando para a transmitância normalizada no regime temporal, em duas posições, uma antes e outra após o foco, vemos que para tempos muito curtos os efeitos são de origem eletrônica são dominantes e que, para tempos grandes, os efeitos cumulativos dão a principal contribuição para a não linearidade observada. Analisando a transmitância para tempos curtos e longos podemos separar as contribuições eletrônicas e térmicas para a variação do índice de refração respectivamente.

A medida de varredura  $z$  é realizada da forma descrita na seção anterior. A única diferença é que para cada posição  $z$  da amostra, armazenamos a variação da transmitância em função do tempo. Desta forma, obtemos uma curva de varredura  $z$  tridimensional, com os eixos sendo a transmitância, posição e tempo, como pode ser visto na figura (1.7).

Desta forma podemos observar uma curva de varredura  $z$  para cada instante de tempo e assim separarmos precisamente os efeitos ópticos dos termo-ópticos em um experimento de um único feixe, como pode ser visto na figura (1.8).

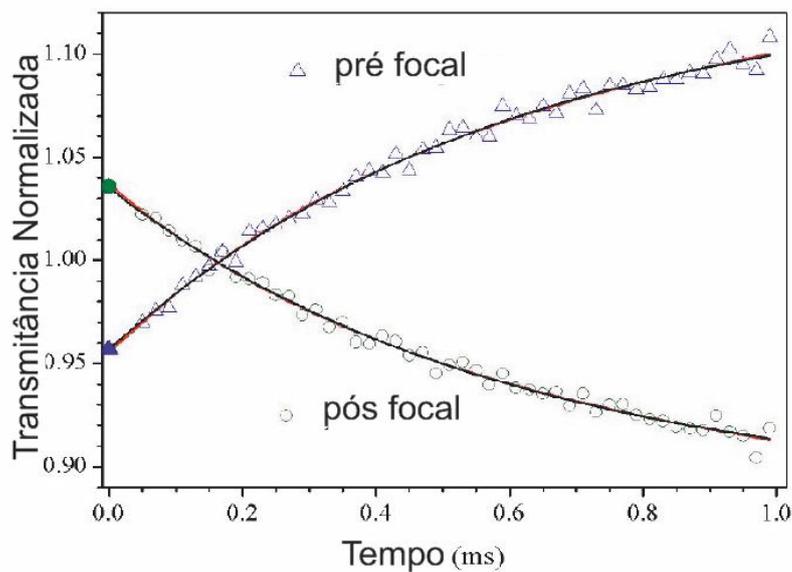


Figura 1.6: Resposta temporal da transmitância normalizada medida nas posições pré e pós-focal para o CS<sub>2</sub> [14].  $t=0$  corresponde início do risetime.

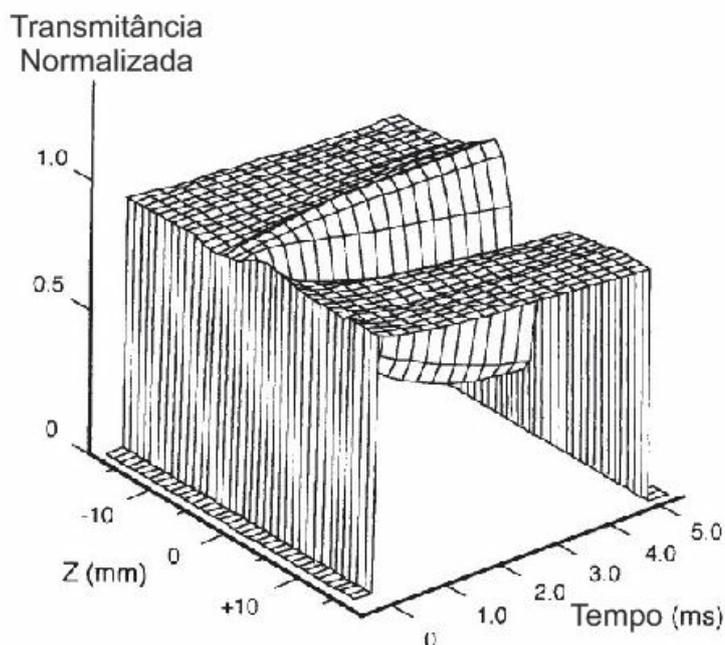


Figura 1.7: Conjunto dos traços do osciloscópio mostrando a intensidade do sinal normalizado como uma função da posição do CS<sub>2</sub> com respeito ao plano focal [10].

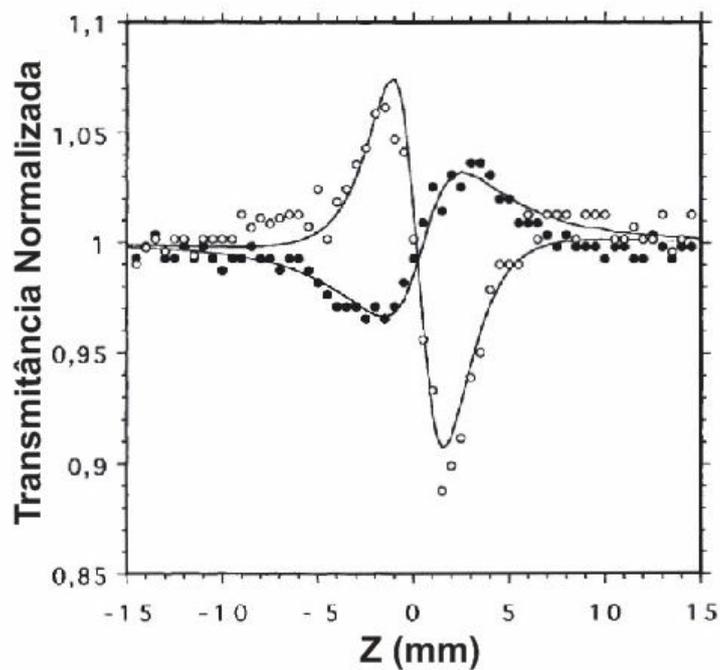


Figura 1.8: Curvas típicas de Varredura Z para o CS<sub>2</sub> medidas em instantes de tempo distintos. Os círculos fechados correspondem a um tempo imediatamente após o "rise-time" (origem eletrônica) e os círculos abertos para tempos longos (400 $\mu$ s) (origem térmica) [10]. As linhas sólidas correspondem ao ajuste utilizando as equações (5.21) e (1.62) para os efeitos eletrônicos e térmicos respectivamente.

## Capítulo 2

# Propriedade Físicas de Sistemas Coloidais Metálicos

### 2.1 Introdução

Nanociência, nanotecnologia e a nanobiotecnologia não poderiam ser tão excitantes como hoje se "*quantum dots*" semicondutores e nanopartículas metálicas não apresentassem propriedades físicas que dependem de seu tamanho. Avanços concernentes a síntese, caracterização e modelagem das propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas de nanopartículas e "*quantum dots*", criaram e aumentaram a plataforma do nanomundo.

Químicos, Físicos e Biólogos têm estudado propriedades dos "*quantum dots*" e das nanopartículas metálicas em meios orgânicos, inorgânicos e biomoleculares. Isto originou a área de pesquisa em nanomateriais híbridos, que apresenta um grande potencial para o desenvolvimento de aplicações em quase todos os ramos da ciência e tecnologia na atualidade. A dimensão da matéria importante para a nanociência e nanotecnologia está compreendida tipicamente entre de 0,2nm até 100nm [24]. Nesta escala, a razão entre

superfície e volume dos materiais torna-se grande e os estados de energia eletrônicos tornam-se discretos, levando a propriedades eletrônicas, ópticas, e mecânicas únicas de nanomateriais. Em geral, com o tamanho dos "*quantum dots*" e das nanopartículas metálicas diminuindo em direção à nanoescala, suas propriedades ópticas e eletrônicas tornam-se dependentes do tamanho e forma. Neste trabalho nós abordaremos apenas as propriedades ópticas lineares e não lineares de sistemas coloidais de nanopartículas metálicas.

Em óptica, observamos que colóides com nanopartículas metálicas têm sido fortemente explorados devido as suas propriedades físicas e seu potencial para aplicações biológicas e em fotônica [25] [26]. Um colóide constituído por nanopartículas metálicas pode apresentar características físicas muito interessantes devido a sua interação com um campo eletromagnético. Dentre estas, podemos destacar as bandas de absorção devido a excitação dos Plasmons Polaritons de Superfície (PPS) das partículas e o aumento do campo local que pode influenciar efeitos ópticos não lineares de origem térmica e eletrônica.

Neste capítulo, abordaremos a propagação de um campo eletromagnético em um colóide de nanopartículas metálicas. Inicialmente estudaremos os PPS e sua influência sobre as propriedades ópticas de um meio material. Em seguida, utilizaremos a Teoria Mie para modelar o efeito da absorção linear. Por fim abordaremos o modelo de Maxwell-Garnett, buscando estabelecer uma relação entre as propriedades ópticas de ma-

teriais compósitos e a concentração das nanopartículas que os compõem.

## 2.2 Plasmons de Superfície

Os Plasmons de Superfície são por definição os quanta das oscilações da densidade superficial de carga, mas a mesma terminologia é comumente associada para oscilações coletivas na densidade eletrônica na superfície de um metal [30]. As oscilações da carga superficial são naturalmente acopladas a ondas eletromagnéticas, sendo por isto classificadas como *Poláritons* recebendo o nome de *Plasmons Polaritons de Superfície* (PPS).

A existência dos plasmons polaritons de superfície é característica da interação de nanoestruturas metálicas com a luz. Comportamento similar não pode ser simplesmente reproduzido em outras regiões do espectro eletromagnético usando a invariância de escala das equações de Maxwell, pois os parâmetros dos materiais mudam consideravelmente com a frequência. Especificamente isto significa que experimentos realizados na região de microondas com estruturas metálicas maiores não podem substituir experimentos com nanoestruturas metálicas em frequências ópticas.

Uma característica interessante é que o campo eletromagnético acoplado a um Plasmon de Superfície apresenta um decaimento exponencial ao longo da direção normal à superfície a partir da interface [31] [32] [33]. Este confinamento dá origem a dois efeitos importantes do ponto de vista tecnológico: aumento da amplitude do campo eletromagnético nas proximidades da interface e uma sensibilidade extraordinária dos PPS a mudanças nas

propriedades da interface. Explorando estes efeitos várias aplicações têm sido desenvolvidas, tais como, sensores químicos e biológicos [34], espectroscopia Raman, microscopia de campo próximo [35], guias plasmônicos, fluorescência [36] e não linearidade Kerr [26].

A natureza intrínseca bidimensional dos PPS proporciona uma flexibilidade significativa na engenharia, onde circuitos integrados totalmente ópticos baseados em PPS são necessários para comunicações ópticas e computação óptica [39] [40]. A relativa simplicidade de manipular PPS sobre uma superfície abre uma oportunidade para suas aplicações em fotônica e optoeletrônica para dispositivos eletrônicos na escala nanométrica.

### 2.2.1 Propriedades Ópticas de Metais Nobres

As propriedades ópticas de metais e de metais nobres foram exploradas por uma grande quantidade de autores [41] [42]. Daremos aqui uma breve discussão com ênfase nas representações clássicas dos processos físicos envolvidos. Propriedades ópticas de metais podem ser descritas por uma função dielétrica complexa que depende da frequência da luz.

Adotemos agora a presença de um campo elétrico direcionado para o deslocamento  $\mathbf{r}$  de um elétron, que é associado com um momento de dipolo  $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ . O efeito devido todos os momentos de dipolos de todos os elétrons livres resultam em uma polarização macroscópica como foi visto no Capítulo 1, que pode ser descrita como

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\omega) \mathbf{E}(\omega). \quad (2.1)$$

Donde sabendo que

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega), \quad (2.2)$$

fica fácil ver que

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega), \quad (2.3)$$

onde a polarização e a susceptibilidade elétrica podem ser também obtidas resolvendo a equação de movimento dos elétrons sob a influência de um campo externo.

## 2.2.2 Teoria de Drude-Sommerfeld

Inicialmente, consideraremos somente os efeitos de elétrons livres aplicando o modelo de Drude-Sommerfeld que consiste em considerar um metal como um gás de elétrons livres. Assim, podemos modelar nosso sistema como um oscilador harmônico amortecido forçado, sem o termo de restauração.

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.4)$$

onde  $e$  e  $m_e$  a carga e massa efetiva dos elétrons livres,  $\mathbf{E}_0$  e  $\omega$  são a amplitude e frequência do campo elétrico aplicado. O termo de amortecimento  $\Gamma$  é proporcional a  $\Gamma = v_F/l$  onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi e  $l$  é o livre caminho médio do elétron entre os eventos espalhadores. Se considerarmos que  $\mathbf{r}$  tem uma forma temporal separável da espacial, de

modo que  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$  podemos de forma semelhante à que foi feita no capítulo 1, obter uma solução do tipo

$$\varepsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.5)$$

sendo a frequência de plasma dos elétrons da banda de condução  $\omega_p = \sqrt{ne^2/m_e\varepsilon_0}$ .

Vamos aplicar o modelo de Drude para descrever o comportamento da constante dielétrica do ouro. Separando as partes real e imaginária da equação(2.5) e substituindo os valores de  $\omega_p$  e  $\Gamma$  pelos característicos do ouro [43], construímos um gráfico da constante dielétrica em função do comprimento de onda estendido sobre todo o intervalo do visível. A figura (2.1) mostra que tanto a parte real quanto a parte imaginária do ouro são grandes em módulo para esta região do espectro. Considerando a equação (1.47) podemos observar que este metal apresenta uma grande absorção linear. À frente voltaremos a esta discussão, visto que a parte imaginária da constante dielética está ligada a dissipação de energia associada ao movimento dos elétrons livres no metal.

Apesar de que o modelo de Drude-Sommerfeld nos fornecer resultados precisos das propriedades ópticas dos metais no regime infravermelho, ele pode ser impreciso para descrever estas propriedades na região do visível. No caso do ouro, por exemplo, para comprimentos de onda menores que  $\sim 500nm$ , os valores medidos da parte de imaginária da função dielétrica são maiores do que os preditos pelo modelo de Drude-Sommerfeld.

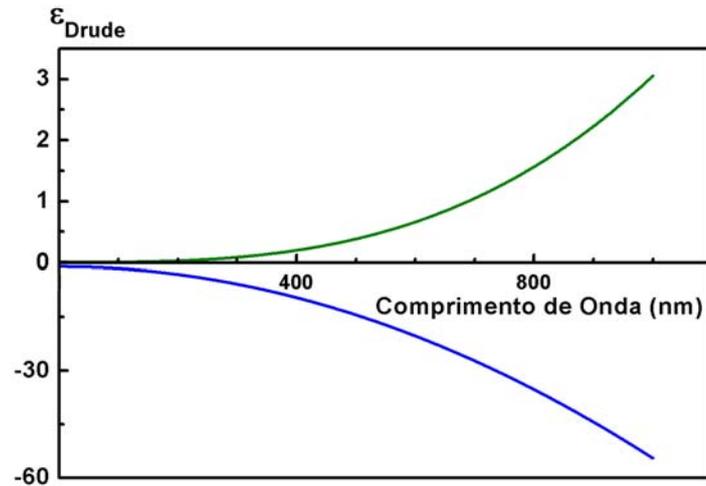


Figura 2.1: Partes real e imaginária da constante dielétrica do ouro segundo o modelo de Drude-Sommerfeld, onde a parte real é dada pela linha azul e a parte imaginária é dada pela linha verde.

Isto se deve ao fato de que através da interação entre os fótons e os elétrons, alguns elétrons podem ser promovidos da banda  $d$  para a banda de condução.

Classicamente podemos descrever isto considerando a oscilação dos elétrons ligados.

Aplicamos então o mesmo método que usado anteriormente para descrever a resposta dos elétrons livres, mas, considerando agora o termo da força de restauração, de modo que a equação do movimento para um elétron ligado pode ser escrita como

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} + \alpha \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.6)$$

onde  $m$  é a massa efetiva dos elétrons ligados,  $\gamma$  é a constante de amortecimento radiativo e  $\alpha$  é a constante da mola do potencial que prende o elétron, este termo é devido a força

restauradora semelhante a força de Hooke [44]. Usando as mesmas considerações que fizemos para o caso dos elétrons livres, resolvemos esta equação e separamos suas partes real e imaginária, de modo que obtemos

$$\varepsilon_{inter-banda} = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} + i \frac{\gamma \tilde{\omega}_p^2 \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.7)$$

onde  $\tilde{\omega}_p$  foi introduzido como analogia a frequência de plasma no modelo de Drude-Sommerfeld e é dada por  $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\tilde{n}e^2/m_e\varepsilon_0}$  com  $\tilde{n}$  sendo a densidade dos elétrons ligados e  $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m_e}$ . Podemos observar a contribuição dos elétrons ligados para a constante dielétrica do ouro na figura (2.2) onde o comportamento ressonante é observado para a parte imaginária e o comportamento como dispersão é observado para a parte real, os valores utilizados foram  $\tilde{\omega}_p = 45 \times 10^{-14} s^{-1}$ ,  $\gamma = 9 \times 10^{14} s^{-1}$  e  $\omega_0 = 2\pi c/\lambda$ .

Foram medidas experimentalmente [45] as partes real e imaginária do ouro. Pode ser observado que para comprimentos de onda acima de  $650nm$  o comportamento segue a teoria de Drude-Sommerfeld, enquanto que para comprimentos abaixo de  $650nm$  as transições inter-bandas tornam-se significativas e a equação (2.7), descreve satisfatoriamente o comportamento da constante dielétrica. Contudo, desde que somente uma transição inter-banda seja considerada, o modelo falha para comprimentos de onda abaixo de  $500nm$ .

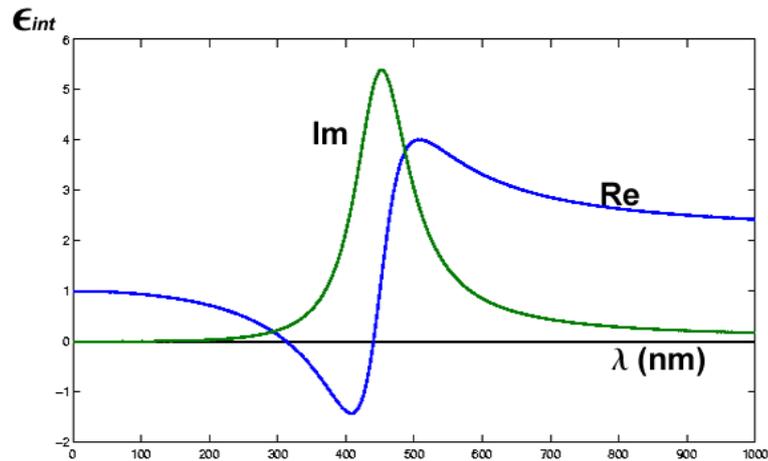


Figura 2.2: Contribuição dos elétrons ligados para a função dielétrica do ouro. A parte real é dada pela linha azul e a parte imaginária pela linha verde.

### 2.2.3 Propriedades dos Plasmons Polaritons de Superfície

Considere uma interface plana entre um metal e um dielétrico, com constantes dielétricas  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  respectivamente, como esquematizado na figura (2.3). Para este problema utilizamos coordenadas cartesianas devido sua simplicidade, onde a interface está em  $z = 0$ .

A solução na interface pode ser obtida resolvendo a equação de onda

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (2.8)$$

Assumimos que um campo elétrico transversal magnético incide sobre a interface como mostra a figura (2.3). O campo considerado tem a forma de uma onda plana que pode ser escrita para as regiões abaixo ( $j = 1$ ) e acima da interface ( $j = 2$ ), como

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_j z}. \quad (2.9)$$

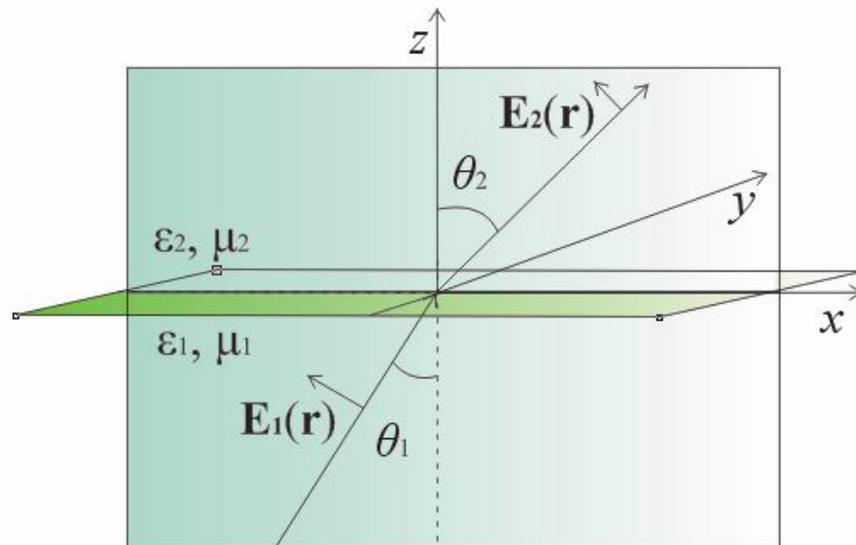


Figura 2.3: Interface entre dois meios, dielétrico e condutor.

Como vetor de onda deve ser conservado, suas componentes podem ser dadas pela seguinte relação

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \varepsilon_j k^2. \quad (2.10)$$

Dado ao fato que não temos cargas livres  $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ , temos que

$$k_x E_{j,x} + k_{j,z} E_{j,z} = 0. \quad (2.11)$$

Usando as equações (2.11) e (2.10), podemos reescrever a equação (2.9) como

$$\mathbf{E}_i = E_{j,x} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -k_x/k_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{j,z} z}. \quad (2.12)$$

Para este problema aplicamos as condições de contorno em  $z = 0$ , que implicam na continuidade das componentes paralelas de  $\mathbf{E}$  e as perpendiculares de  $\mathbf{D}$  a interface

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0, \quad (2.13)$$

$$\varepsilon_1 E_{1,z} - \varepsilon_2 E_{2,z} = 0.$$

As equações (2.11) e (2.13) formam um sistema homogêneo de quatro equações lineares para as quatro componentes do campo. A existência de uma solução requer que o respectivo determinante seja nulo. Isto ocorre para  $k_x = 0$ , que não descreve excitações que se propagam ao longo da interface, ou para

$$\varepsilon_1 k_{2,z} - \varepsilon_2 k_{1,z} = 0. \quad (2.14)$$

Combinando as equações (2.10) e (2.14), podemos obter as relações de dispersão para as componentes do vetor de onda paralela e normal a direção de propagação

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} k^2 = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (2.15)$$

$$k_{j,z}^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} k^2 = \frac{\varepsilon_j^2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}.$$

## 2.2.4 Propriedades Ópticas dos PPS em uma Interface Plana

A função dielétrica do metal possui duas partes, uma real e outra imaginária, de forma que

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1' + i\varepsilon_1'' \quad (2.16)$$

onde  $\varepsilon'_1$  e  $\varepsilon''_1$  são reais. Assumindo que o meio adjacente é um dielétrico sem perdas, sua constante dielétrica  $\varepsilon_2$  será real. Da mesma forma o vetor de onda paralelo  $k_x = k'_x + ik''_x$  será complexo, com a parte real determinando o comprimento de onda do Plasmon Polariton de Superfície e a parte imaginária representa o amortecimento dos PPS durante sua propagação na superfície. Quando a parte real é muito maior que a parte imaginária do vetor de onda, podemos escrever (2.15) da seguinte forma:

$$k'_x \approx \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}} \frac{\omega}{c} \quad (2.17)$$

e

$$k''_x \approx \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}} \frac{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}{2\varepsilon_1 (\varepsilon'_1 + \varepsilon_2)} \frac{\omega}{c}, \quad (2.18)$$

sabendo pois que  $k'_x = 2\pi/\lambda_{PPS}$ , onde  $\lambda_{PPS}$  é o comprimento de onda dos PPS, podemos obter

$$\lambda_{PPS} = \frac{2\pi}{k'_x} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon'_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon'_1 \varepsilon_2}} \lambda \quad (2.19)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe de excitação no vácuo.

O comprimento de propagação dos PPS na interface é determinado por  $k''_x$ , que de acordo com a equação (2.9) responsável por um decaimento exponencial da amplitude do campo elétrico. Este decaimento é causado pelas perdas ôhmicas dos elétrons participantes

do PPS causando um aquecimento do metal.

Podemos agora observar a propagação do PPS na interface e também dentro do material. Para isto devemos olhar para as partes imaginárias das componentes do vetor de onda na direção  $z$  (direção perpendicular à interface)

$$k_{1,z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1'^2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \left[ 1 + i \frac{\varepsilon_1''}{2\varepsilon_1'} \right], \quad (2.20)$$

e

$$k_{2,z} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_2^2}{\varepsilon_1' + \varepsilon_2}} \left[ 1 + i \frac{\varepsilon_1''}{2(\varepsilon_1' + \varepsilon_2)} \right]. \quad (2.21)$$

Para o comportamento específico do ouro com  $\varepsilon_1 = -11.6 + 1.2i$  e um dielétrico com  $\varepsilon_2 = 1$ , podemos observar que a distância de propagação do PPS ao longo de  $z$  no metal é de  $28nm$  e no dielétrico é  $328nm$ . Ao longo da interface, temos que a distância de propagação é de aproximadamente  $10\mu m$ . Desta forma fica evidenciado que o PPS propaga-se em maior distância ao longo da interface do que perpendicular a ela e também que se propaga muito menos dentro do metal do que no dielétrico, de forma que fica confinado em uma direção e propagante em duas.

O aumento da intensidade próximo a interface devido a excitação dos plasmons de superfície pode ser dado pela razão entre a intensidade de entrada e a intensidade sobre a interface do metal.

## 2.2.5 Plasmons Polaritons Localizados

Anteriormente, vimos que para os PPS propagando sobre interfaces planas o campo eletromagnético é intensamente localizado na direção perpendicular à interface. Agora estamos interessados em analisar um confinamento do campo em três dimensões que ocorre em pequenas partículas. Para tornar mais simples nossa análise, limitaremos a discussão para aproximações quase-estáticas, negligenciando efeitos de retardo, ou seja, todos os pontos de um objeto respondem simultaneamente ao campo de excitação. Devemos atentar ao fato de que isso só pode ser válido para partículas com tamanho muito menor que o comprimento de onda.

Em aproximações quase-estáticas a equação de Helmholtz reduz-se a equação de Laplace, que por sua vez é mais simples de se resolver, uma discussão detalhada pode ser encontrada em [46].

### Ressonância de Plasmon em uma Nanopartícula Esférica

Consideremos uma pequena partícula esférica de raio  $a$  com constante dielétrica  $\varepsilon_1$  em um meio com constante dielétrica  $\varepsilon_2$  mergulhada em um campo elétrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$  uniforme e paralelo ao eixo  $z$ , como esquematizado na figura (2.4). O potencial do campo aplicado é dado por

$$\Phi = -E_0 z = -E_0 \cos \theta = -E_0 r P_1(\cos \theta), \quad (2.22)$$

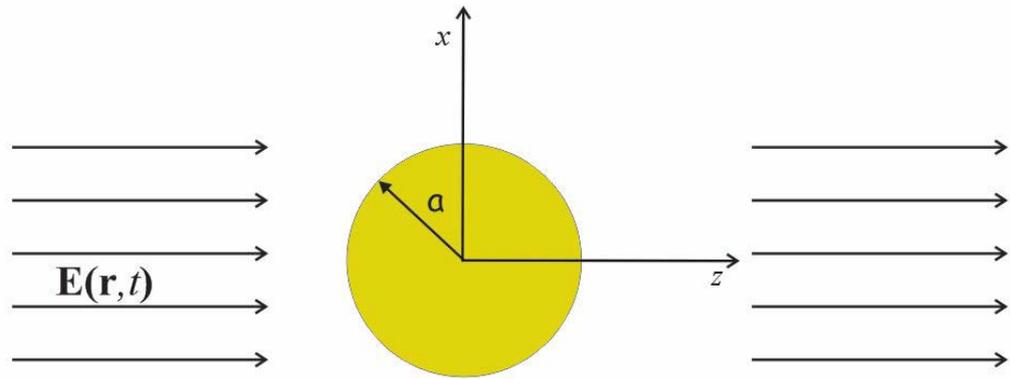


Figura 2.4: Esfera metálica de raio  $a$  submersa em um campo elétrico.

onde o termo  $P_1(\cos \theta)$ , corresponde ao Polinômio de Legendre. Os potenciais fora e dentro da esfera são respectivamente

$$\Phi_{ext} = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{P_n(\cos \theta)}{r^{n+1}} - E_0 r P_1(\cos \theta) \quad (2.23)$$

e

$$\Phi_{int} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos \theta). \quad (2.24)$$

As condições de contorno de nosso sistema devem ser dadas por

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial \theta} \right]_{r=a} = \left[ \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial \theta} \right]_{r=a} \quad (2.25)$$

e

$$\varepsilon_1 \left[ \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r} \right]_{r=a} = \varepsilon_2 \left[ \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} \right]_{r=a}. \quad (2.26)$$

Estas condições de contorno obedecem ao fato que o campo tangencial é contínuo, bem como as componentes normais do deslocamento elétrico na superfície da esfera. Podemos observar que o potencial fora da esfera é a soma do potencial do campo incidente e do campo espalhado.

Pelas Eqs. (2.25) e (2.26), obtemos

$$A_1 = -E_0 + \frac{B_1}{a^3} \quad (2.27)$$

e

$$A_1 \varepsilon_2 = \left( -E_0 + \frac{2B_1}{a^3} \right) \varepsilon_1 \quad (2.28)$$

donde podemos obter os valores de  $A_1$  e  $B_1$  em função das constantes dielétricas e do campo elétrico resolvendo como um sistema linear. Os potenciais dentro e fora da esfera podem ser descritos como

$$\Phi_{int} = -E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} r \cos \theta \quad (2.29)$$

e

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \cos \theta \frac{a^3}{r^2}. \quad (2.30)$$

Este resultado nos permite observar o comportamento do campo elétrico dentro e fora

da esfera. Sabendo que  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$  e que o gradiente de uma função em coordenadas esféricas pode ser escrito como

$$\nabla\Phi = \left[ \frac{\partial}{\partial r}\hat{e}_r + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\hat{e}_\theta + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}\hat{e}_\phi \right] \Phi, \quad (2.31)$$

obtemos os campos elétricos dentro e fora da esfera expressos por

$$\mathbf{E}_{int} = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} (\cos\theta\hat{e}_r - \sin\theta\hat{e}_\theta) = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \hat{z} \quad (2.32)$$

e

$$\mathbf{E}_{ext} = E_0 (\cos\theta\hat{e}_r - \sin\theta\hat{e}_\theta) + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{a^3}{r^2} (2\cos\theta\hat{e}_r + \sin\theta\hat{e}_\theta). \quad (2.33)$$

A Eq.(2.32) nos traz um resultado não muito esperado para partículas metálicas, pois o campo elétrico dentro é homogêneo ao invés de decair exponencialmente. Consequentemente, a aproximação quase-estática só é válida para partículas de tamanhos menores que o comprimento de penetração  $d$  do metal, onde  $d = \lambda / [4\pi\sqrt{\varepsilon}]$ . O campo externo na Eq. (2.33) nos mostra que o campo espalhado é idêntico ao campo eletrostático de um dipolo localizado no centro de uma esfera.

Agora podemos também obter a frequência de plasmon de superfície para uma esfera em um meio dielétrico. Para isto partimos da polarização dentro da esfera, que é dada por

$$\mathbf{P} = (\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \mathbf{E}_{int}, \quad (2.34)$$

onde substituindo a Eq. (2.32) na Eq. (2.34), obtemos

$$\mathbf{P} = 3\varepsilon_2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \mathbf{E}_0. \quad (2.35)$$

A polarização do meio dielétrico modifica o campo dentro da esfera, de modo que esta modificação em termos de  $\mathbf{P}$  pode ser dada por

$$\mathbf{E}_{int} = \mathbf{E}_0 - L\mathbf{P}, \quad (2.36)$$

onde  $L$  é o fator de despolarização, que pode ser obtido substituindo a Eq. (2.32) na Eq. (2.34) e por fim na Eq. (2.36), de modo que será expressa por

$$L = \frac{1}{3\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}. \quad (2.37)$$

Olhando para a Eq.(2.35) temos que se a parte real de seu denominador for igual a zero, temos a condição de ressonância de plasmons para a esfera em um meio dielétrico, onde

$$\text{Re} [\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2] = 0, \quad (2.38)$$

$$\text{Re} [\varepsilon_1] = -2\varepsilon_2. \quad (2.39)$$

Como já foi visto antes para definirmos a função dielétrica da nanopartícula, devemos tomar a constante elétrica no modelo de Drude-sommerfeld e somá-la a contribuição devido às transições inter-bandas [47] de modo que

$$\varepsilon_{NP}(\omega) = \varepsilon_D(\omega) + \delta\varepsilon_{int}(\omega) = \varepsilon_{int}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (2.40)$$

onde temos que  $\varepsilon_{int}(\omega) = 1 + \delta\varepsilon_{int}(\omega)$  é a função dielétrica das contribuições inter-bandas.

Levando em conta que as funções dielétricas apresentam uma parte real e outra imaginária como na Eq. (2.16), podemos separar ambas as partes

$$\varepsilon'_{NP}(\omega) = \varepsilon'_{int}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (2.41)$$

e

$$\varepsilon''_{NP}(\omega) = \varepsilon''_{int}(\omega) - \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (2.42)$$

Substituindo a Eq. (2.41) na Eq. (2.38) encontramos que a frequência de ressonância de plasmon de superfície para nossa nanopartícula, é dada por

$$\omega^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon'_{int}(\omega) + 2\varepsilon_2} - \Gamma^2. \quad (2.43)$$

## 2.3 Absorbância na Teoria Mie

Teoria de Mie, também chamada teoria Lorenz-Mie ou teoria Lorenz-Mie-Debye, é uma solução analítica completa das equações de Maxwell para a dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas (também chamada dispersão de Mie). Isto pode ser observado em detalhes no capítulo 4 da referência [42]. Nesta seção daremos ênfase na extinção da luz em um coloide.

A seção de choque de extinção é definida como a razão entre a potência de luz extinta

$W_{ext} = W_{abs} + W_{esp}$  e a intensidade de luz incidente, de forma que temos

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} = \frac{W_{abs} + W_{esp}}{I_0} = C_{abs} + C_{esp}. \quad (2.44)$$

Para uma partícula esférica homogênea e isotrópica imersa em um meio também homogêneo e isotrópico, a seção de choque de extinção pode ser escrita da forma:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re} [a_n + b_n], \quad (2.45)$$

onde  $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_2}/\lambda$ , de modo que  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no vácuo,  $a_l$  e  $b_l$  são coeficientes de espalhamento. Como a partícula possui simetria esférica, a seção de choque de extinção  $C_{ext}$  é independente do estado de polarização da onda incidente. Vale mencionar que os coeficientes de espalhamento dependem do tamanho da partícula em relação ao comprimento de onda da luz incidente e dos índices de refração da partícula e

do meio.

Pela equação (2.45), é fácil notar que podemos obter através de métodos aproximativos todos os termos da série até o grau de precisão desejado. Quando o tamanho das partículas é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, os primeiros coeficientes de espalhamento são dados por:

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} + O(x^5) \quad (2.46)$$

e

$$b_1 = -i \frac{x^5}{45} (y^2 - 1) + O(x^7), \quad (2.47)$$

onde os parâmetros  $x$  e  $y$  são dados por:

$$x = ka = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_2} a \quad (2.48)$$

e

$$y = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}}. \quad (2.49)$$

Como nossa partícula tem dimensão muito menor que o comprimento de onda  $a \ll \lambda$ , podemos notar que para termos de alta ordem de  $a_1$  são praticamente nulos e que  $b_1$  se torna desprezível na Eq. (2.45), de modo que a mesma assume a forma

$$C_{ext} = \frac{6\pi}{k^2} \operatorname{Re} [a_1]. \quad (2.50)$$

Conhecendo a propriedade  $\operatorname{Re} [-iz] = \operatorname{Im} [z]$  sendo  $z$  um número complexo e substituindo a Eq. (2.46) dentro da Eq. (2.50), obtemos

$$C_{ext} = \frac{6\pi}{k^2} \operatorname{Im} \left[ \frac{2x^3 y^2 - 1}{3 y^2 + 2} \right]. \quad (2.51)$$

Tomando  $V = \frac{4}{3}\pi a^3$  e considerando que o meio onde está a partícula não tem absorção, obtemos finalmente

$$C_{ext} = \frac{18\pi V}{\lambda} \varepsilon_2^{3/2} \frac{\varepsilon_1''}{(\varepsilon_1' + 2\varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_1'')^2}. \quad (2.52)$$

Para um conjunto de nanopartículas, podemos relacionar o coeficiente de extinção à absorção. Sabendo que quando um feixe de luz se propaga em uma dada direção, atravessando um conjunto de nanopartículas, uma quantidade infinitesimal  $dI'$  é extraída de sua intensidade através de absorção e espalhamento, tal que

$$dI' = -\alpha I(z) dz, \quad (2.53)$$

onde  $\alpha$  é a absorção do conjunto de NPs no intervalo  $z + dz$  e  $I(z)$  é a intensidade do feixe em  $z$ .

Quando o espalhamento é pequeno, podemos integrar a Eq (2.53) e obter:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2.54)$$

sendo  $L$  a espessura do coloide,  $I_0$  e  $I$  são respectivamente a intensidade do campo incidente e a intensidade do campo transmitida pela amostra.

Muitos pesquisadores preferem usar uma grandeza adimensional denominada absorvância, que se refere apenas à contribuição predominante da absorção na extinção de luz é dada pela seguinte expressão:

$$A = \frac{\alpha L}{\ln 10} = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right). \quad (2.55)$$

Para coloides que apresentem uma baixa concentração de NPs, onde a distância entre elas seja muito menor que o comprimento de onda e o raio seja muito menor que a distância entre elas, efeitos de espalhamentos múltiplos são desprezíveis. Assim podemos obter a seção de choque de extinção total da amostra através de uma soma algébrica sobre a contribuição de cada NP isolada, de modo que obtemos

$$\alpha = C_{ext} N = \frac{18\pi N V}{\lambda} \varepsilon_2^{3/2} \frac{\varepsilon_1''}{(\varepsilon_1' + 2\varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_1'')^2} \quad (2.56)$$

onde  $N$  é o número de NPs no sistema e  $V$  é o volume do coloide. A Eq. (2.56) é mais comumente descrita em função do fator de preenchimento  $f$  (volume total ocupado pelas nanopartículas no colóide), como [15]

$$\alpha = \frac{18\pi f}{\lambda} \varepsilon_2^{3/2} \frac{\varepsilon_1''}{(\varepsilon_1' + 2\varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_1'')^2}. \quad (2.57)$$

## 2.4 Modelo de Maxwell-Garnett

O modelo de Maxwell-Garnett [48] nos permite compreender algumas propriedades ópticas de materiais compósitos. Aqui trataremos do caso onde temos partículas isotrópicas muito pequenas imersas em um hospedeiro também isotrópico, distribuídas aleatoriamente.

As partículas de nosso sistema são esféricas de raio  $a$  separadas por uma distância  $d$  como mostrado na figura (2.5), donde vemos a relação

$$a \ll b \ll \lambda. \quad (2.58)$$

As condições acima restringem nosso modelo para compósitos com um fator de preenchimento das inclusões, pois, se o raio das inclusões for muito menor que a distância entre elas, temos uma consequência restritiva à distância entre as inclusões. De modo que se for muito menor que o comprimento de onda de um feixe incidindo sobre o compósito, teremos um material isotrópico.

As equações de Maxwell podem assumir a forma

$$\nabla \cdot \mathbf{e}(\mathbf{r},t) = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r},t), \quad (2.59)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r},t) = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{e}(\mathbf{r},t) + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{b}(\mathbf{r},t) = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{b}(\mathbf{r},t) - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{e}(\mathbf{r},t) = \frac{4\pi}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{p}(\mathbf{r},t)$$

onde  $\mathbf{e}(\mathbf{r},t)$  é o campo elétrico vetorial,  $\mathbf{b}(\mathbf{r},t)$  é o campo magnético vetorial,  $\mathbf{p}(\mathbf{r},t)$  o momento de dipolo por unidade de volume e os efeitos magnéticos são negligenciados. Os campos vetoriais citados acima são harmônicos e homogêneos, e a resposta do material pode ser expressa por

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \chi(\mathbf{r})\mathbf{e}(\mathbf{r}) + \mathbf{p}^{NL}(\mathbf{r}) \quad (2.60)$$

de modo que temos uma parte linear e outra não-linear cuja qual definiremos mais a frente. A susceptibilidade aqui não é uniforme, note que

$$\chi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \chi^i(\mathbf{r}), & \text{se } \mathbf{r} \text{ designa um ponto dentro de uma inclusão.} \\ \chi^h(\mathbf{r}), & \text{se } \mathbf{r} \text{ designa um ponto dentro do hospedeiro.} \end{cases} \quad (2.61)$$

ela varia espacialmente, de modo que substituindo as Equações (2.61) e (2.60) em (2.59), podemos reescrever as equações de Maxwell como

$$\nabla \cdot [\varepsilon^h \mathbf{e}(\mathbf{r})] = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{p}^s(\mathbf{r}), \quad (2.62)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{e}(\mathbf{r}) - \frac{i\omega}{c} \mathbf{b}(\mathbf{r}) = 0,$$

$$\nabla \times \mathbf{b}(\mathbf{r}) + \frac{i\omega}{c} \varepsilon^h \mathbf{e}(\mathbf{r}) = - \frac{4\pi i\omega}{c} \mathbf{p}^s(\mathbf{r}),$$

de modo a constante dielétrica está associada a susceptibilidade como  $\varepsilon^{i,h} = 1 + 4\pi\chi^{i,h}$  e

que a polarização de fonte  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r})$  é dada por

$$\mathbf{p}^s(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}'(\mathbf{r}) + \mathbf{p}^{NL}(\mathbf{r}) \quad (2.63)$$

de modo que o  $\mathbf{p}'(\mathbf{r})$  varia espacialmente assumindo dois valores possíveis

$$\mathbf{p}'(\mathbf{r}) = \begin{cases} [\chi^i(\mathbf{r}) - \chi^h(\mathbf{r})] \mathbf{e}(\mathbf{r}), & \text{se } \mathbf{r} \text{ designa um ponto dentro de uma inclusão.} \\ 0, & \text{se } \mathbf{r} \text{ designa um ponto dentro do hospedeiro.} \end{cases} \quad (2.64)$$

Os campos definidos até agora pelas letras minúsculas são campos mesoscópicos, pois quando utilizamos tal formalismo queremos tratar em uma escala pequena, onde para líquidos é em torno de nanômetros. Já o comportamento macroscópico de nosso sistema pode ser conhecido através de médias espaciais dos comportamentos mesoscópicos.

É interessante delimitarmos nosso estudo a uma certa área esférica dada por  $\Delta(\mathbf{r}) = \Delta(r)$ , de maneira que

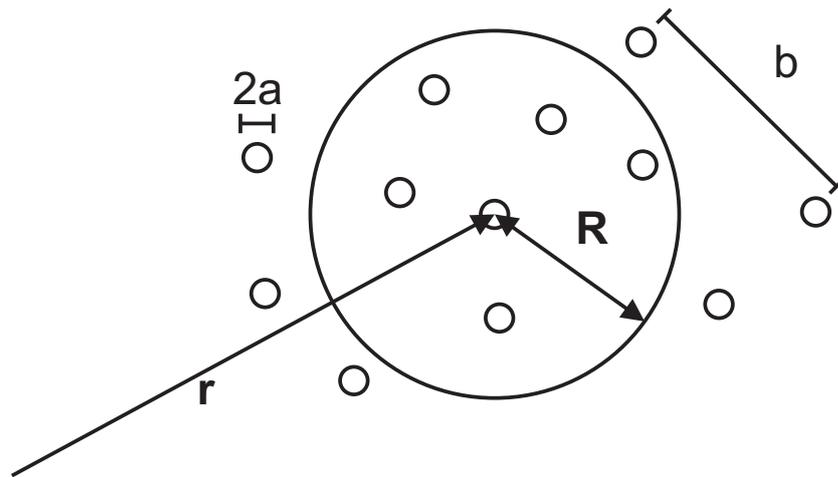


Figura 2.5: Esfera de raio  $R$  centrada sobre o ponto  $r$ .

$$\int \Delta(r - r') dr' = 1, \quad (2.65)$$

com raio  $R$  que pode ser observada na figura 2.5. Semelhante a (2.58) devemos satisfazer a seguinte desigualdade

$$b \ll R \ll \lambda, \quad (2.66)$$

de modo que podemos obter as equações macroscópicas de Maxwell calculando as médias dos campos no volume  $\Delta(r)$ .

Podemos concluir que se  $R$  for muito maior que a separação entre as inclusões, a susceptibilidade linear e não linear serão espacialmente uniformes. Outro fato importante é que se  $R \ll \lambda$ , os campos macroscópicos podem descrever a propagação da luz através do meio.

### 2.4.1 Relação Entre os Campos Mesoscópicos e Macroscópicos

Uma relação constitutiva é uma relação entre duas grandezas físicas que é específica de um material ou classe de materiais, ou de uma substância ou classe de substâncias, e que não se segue diretamente de uma lei física. Deste modo as relações constitutivas apresentadas no capítulo 1 podem ser um pouco diferentes para um material compósito. Assim relacionaremos os campos mesoscópicos aos macroscópicos agora para depois podermos definir as relações constitutivas do compósito para os campos mesoscópicos e macroscópicos.

Considerando uma esfera de raio  $R$  centrada em  $r$ , como na figura (2.5), escrevemos

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^0(\mathbf{r}) + \mathbf{e}^{int}(\mathbf{r}) + \mathbf{e}^{ext}(\mathbf{r}), \quad (2.67)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^0(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{ext}(\mathbf{r}),$$

onde os campos com o índice 0 são as soluções homogêneas, com o índice *int* e *ext* são os campos dentro e fora da esfera respectivamente.

Como  $\mathbf{E}^0(\mathbf{r})$  é a média espacial de  $\mathbf{e}^0(\mathbf{r})$  sob a distância de  $R$ , e  $\mathbf{e}^0(\mathbf{r})$  a varia somente para distâncias da ordem do comprimento de onda  $\lambda$ , podemos fazer a seguinte aproximação:  $\mathbf{e}^0(\mathbf{r}) \simeq \mathbf{E}^0(\mathbf{r})$ . Assumindo que  $b \ll R$ , a localização das inclusões fora da esfera não são importantes para determinar  $\mathbf{e}^{ext}(\mathbf{r})$ . Neste caso  $\mathbf{e}^{ext}(\mathbf{r}) \simeq \mathbf{E}^{ext}(\mathbf{r})$ . Combinando as equações (2.67) sob as considerações expostas anteriormente, podemos obter a seguinte relação:

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^{int}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}). \quad (2.68)$$

Podemos também supor que  $\mathbf{P}^s(\mathbf{r})$  é uniforme sobre a esfera, de forma tal que a partir das Equações de Maxwell para os campos macroscópicos podemos obter

$$\mathbf{E}^{int}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{3\varepsilon^h} \mathbf{P}^s(\mathbf{r}). \quad (2.69)$$

O campo mesoscópico pode ser encontrado de forma semelhante a anterior. Para isto, deve-se resolver as equações (2.59) no limite eletrostático e então restringir o termo de fonte  $\mathbf{p}^s(\mathbf{r})$  que surge na solução para os pontos dentro da esfera. O resultado pode ser expresso por

$$\mathbf{e}^{int}(\mathbf{r}) = \int_{\eta \leq |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \leq R} \overleftrightarrow{\mathbf{T}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{p}^s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' - \frac{4\pi}{3\varepsilon^h} \mathbf{P}^s(\mathbf{r}), \quad (2.70)$$

onde  $\eta$  vai a zero após o cálculo da integral. O tensor envolvido nesta integral é um tensor de acoplamento estático dipolo-dipolo para um meio de constante dielétrica  $\varepsilon^h$ . Portanto, tendo agora os campos macroscópicos e mesoscópicos, podemos associar os dois por meio da equação (2.68) resultando em

$$\mathbf{e}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{3\varepsilon^h} \mathbf{P}^s(\mathbf{r}) + \int \overleftrightarrow{\mathbf{T}}^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}') c'(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \cdot \mathbf{p}^s(\mathbf{r}) d\mathbf{r}' - \frac{4\pi}{3\varepsilon^h} \mathbf{P}^s(\mathbf{r}), \quad (2.71)$$

onde o tensor  $\overleftarrow{\mathbf{T}}^0(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  é igual a  $\overleftarrow{\mathbf{T}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  para  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > \eta$  e zero para os outros intervalos,  $c'(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  é uma função "cutoff" que assume o valor 1 fora da esfera e dentro é igual a 0. Podemos ver pela equação (2.71) que a diferença entre os campos elétricos macroscópicos e mesoscópicos depende somente do termo de fonte no limite em que  $R \ll \lambda$ .

Para o *caso linear*, os termos  $\mathbf{p}^{NL}(\mathbf{r})$  podem ser tomados igual a zero, ou seja:

$$\mathbf{p}^s(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{p}'(\mathbf{r}). \quad (2.72)$$

Tendo pois considerado a polarização do meio dada por

$$4\pi\mathbf{p}'(\mathbf{r}'') = (\varepsilon^i - \varepsilon^h) \Theta^i(\mathbf{r}'')\mathbf{e}(\mathbf{r}''), \quad (2.73)$$

de modo que  $\Theta^i(\mathbf{r}'')$  seja 0 quando  $\mathbf{r}''$  estiver no hospedeiro e 1 quando estiver nas inclusões, podemos então reescrever a equação acima como:

$$4\pi\mathbf{p}'(\mathbf{r}'') = 3\varepsilon^h\beta\Theta^i(\mathbf{r}'') \left[ \mathbf{E}(\mathbf{r}'') + \frac{4\pi}{3\varepsilon^h}\mathbf{P}^s(\mathbf{r}'') + \int \overleftarrow{\mathbf{T}}^0(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')c'(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') \cdot \mathbf{p}^s(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \right] \quad (2.74)$$

onde definimos

$$\beta \equiv \frac{\varepsilon^i - \varepsilon^h}{\varepsilon^i + 2\varepsilon^h}. \quad (2.75)$$

A polarização macroscópica pode ser obtida integrando a equação (2.74) em  $\mathbf{r}''$  no volume  $\Delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}')$ . Agora nos é conveniente determinar a fração de preenchimento das inclusões  $f$ . Tal fração é uma quantidade macroscópica e pode ser expressa como

$$f = \int \Delta(\mathbf{r}''-\mathbf{r}') \Theta^i(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'', \quad (2.76)$$

de modo que a polarização macroscópica pode ser dada por

$$4\pi\mathbf{P}'(\mathbf{r}) = 3\varepsilon^h \beta f (1 - \beta f)^{-1} \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.77)$$

Usando a equação (2.60) e desconsiderando os efeitos não-lineares, obtemos

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi^h \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{P}'(\mathbf{r}). \quad (2.78)$$

Assim o deslocamento total pode ser dado por

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \varepsilon^h \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{P}'(\mathbf{r}) = \varepsilon \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.79)$$

onde  $\varepsilon$  é a constante dielétrica de meio efetivo, que segundo a equação (2.77) deve obedecer a relação

$$\beta f = \frac{\varepsilon - \varepsilon^h}{\varepsilon + 2\varepsilon^h} \quad (2.80)$$

conhecido usualmente como resultado de Maxwell-Garnett.

Para o caso *não linear*, devemos considerar que  $\mathbf{p}^{NL}(\mathbf{r}) \neq 0$ , assim teremos que adicionar à equação (2.78), a polarização não-linear  $\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r})$ . De modo que na equação (2.79) devemos somar mais um termo igual a  $4\pi\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{r})$ .

Como já foi mencionado no capítulo 1, a polarização não-linear pode ser escrita como uma série de potências. Semelhante àquela descrição, introduziremos um termo de polarização não-linear de terceira ordem. Tendo conhecimento de que o meio é isotrópico nas observações macroscópicas, obtemos então o vetor deslocamento

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi A [\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r})] \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 2\pi B [\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] \mathbf{E}^*(\mathbf{r}), \quad (2.81)$$

os dois parâmetros  $A$  e  $B$  são geralmente independentes, no entanto, para efeitos eletrônicos não-lineares, devemos ter que  $A - B \rightarrow 0$ .

Considerando que a resposta óptica não linear de terceira ordem do hospedeiro é desprezível, podemos expressar a não linearidade do sistema como

$$\mathbf{p}^{NL}(\mathbf{r}) = \Theta^i(\mathbf{r}'') \mathbf{p}^{NL,i}(\mathbf{r}), \quad (2.82)$$

onde  $\mathbf{p}^{NL,i}(\mathbf{r})$  é a polarização não linear das inclusões, que pode ser escrita de forma semelhante a equação (2.81) como

$$\mathbf{p}^{NL,i}(\mathbf{r}) = \left| \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right|^2 \left( \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right) \times \left\{ A^i [\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r})] \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} B^i [\mathbf{E}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r})] \mathbf{E}^*(\mathbf{r}) \right\}. \quad (2.83)$$

O termo  $\frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h}$  é denominado de fator correção de campo local. A polarização macroscópica pode ser obtida em função da fração de preenchimento  $f$  multiplicando-o pela equação (2.83).

A equação (2.83), pode então ser útil para determinar os coeficientes não-lineares do meio efetivo e estabelecer uma relação entre os campos elétricos mesoscópico e macroscópico.

Os coeficientes não-lineares do meio efetivo [49] são dados por

$$\begin{aligned} A &= f \left| \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right|^2 \left( \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right)^2 A^i, \\ B &= f \left| \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right|^2 \left( \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right)^2 B^i. \end{aligned} \quad (2.84)$$

Note que, nestas expressões temos o produto de quatro termos do fator de correção de campo local. Três destes são devidos à dependência cúbica com os campos da polarização não linear de terceira ordem, enquanto que o outro termo surge porque o material responde linearmente ao campo gerado pela polarização não linear. Assim podemos definir uma grandeza  $L = L_{re} + iL_{im}$ , de forma que

$$L = \left| \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right|^2 \left( \frac{\varepsilon+2\varepsilon^h}{\varepsilon^i+2\varepsilon^h} \right)^2. \quad (2.85)$$

Observaremos a seguir, como as susceptibilidades não lineares estão relacionadas ao efeito de campo local. Substituindo as equações (2.84) e (2.85) na equação (1.43), temos que

$$3\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = fL \left( A^i + \frac{1}{2}B^i \right), \quad (2.86)$$

de forma que similar à equação (1.43), obtemos finalmente [50] que

$$\chi_{1111}^{(3)}(\omega) = fL\chi_{1111}^{i(3)}(\omega). \quad (2.87)$$

Sabemos também que o tensor susceptibilidade está relacionado ao índice de refração não linear pela equação (1.50). Assim podemos encontrar uma relação entre a susceptibilidade da nanopartícula e o índice de refração não linear. Substituindo a equação (2.87) na equação (1.50), obtemos

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{f}{n_0^2 \varepsilon_0 c} \left\{ L_{re} \operatorname{Re} \left[ \chi_{1111}^{i(3)}(\omega) \right] - L_{im} \operatorname{Im} \left[ \chi_{1111}^{i(3)}(\omega) \right] \right\}, \quad (2.88)$$

onde para o caso específico em que a inclusão apresenta absorção não linear desprezível, a equação (2.88) torna-se

$$n_2 = \frac{3}{4} \frac{f L_{re} \operatorname{Re} \left[ \chi_{1111}^{i(3)}(\omega) \right]}{n_0^2 \varepsilon_0 c}. \quad (2.89)$$

## Capítulo 3

# Caracterização Óptica e Termo-óptica de Colóides de Nanopartículas de Ouro

### 3.1 Introdução

Nanopartículas exibem um conjunto de propriedades ópticas interessantes tornando as pesquisas em nanotecnologia mais intensas e estimulantes. Em particular nanopartículas metálicas têm atraído uma atenção considerável devido ao seu potencial para aplicações em muitas áreas, tais como química e sensoriamento molecular [51] [52] [53] [54], catálise [55] [56], limitação óptica [57] e terapia fototérmica [58] [59]. Em particular, sistemas com nanopartículas metálicas podem apresentar índices de refração não linear grandes, e por este motivo, são muito promissores para aplicações em chaveamento óptico ultrarrápido [60] [61] [62].

As nanopartículas são geralmente dispersas em vidros, polímeros ou coloides. Para as aplicações de um sistema coloidal, é necessário que elas estejam em um bom meio estabilizante, pois, isto impedirá a agregação das nanopartículas. Diferentes tipos de

estabilizantes têm sido explorados, tais como polímeros [63] e surfactantes [64] como agente de recobrimento presentes na preparação das nanopartículas. Contudo adicionando um agente capante em um sistema de nanopartículas, as propriedades de funcionalidade do sistema [65] podem ser alteradas de forma significativa, inviabilizando a utilização do coloide em alguns casos. Uma forma alternativa utiliza dispersantes que funcionam simultaneamente como estabilizadores para as nanopartículas. Líquidos iônicos e óleo de mamona vêm sendo utilizados para esta finalidade, dando origem a sistemas coloidais de nanopartículas metálicas muito estáveis, sem a necessidade do uso de um agente capante [66] [67].

No entanto, é comum em alguns métodos de síntese química de nanopartículas metálicas a presença de substâncias indesejáveis ao final do processo, tais como, precursores remanescentes, agentes redutores e agentes estabilizantes. Em alguns casos, estas substâncias podem limitar ou impedir a utilização destes coloides para determinadas aplicações. Assim, existe um grande interesse na preparação de coloides estáveis de nanopartículas sem o uso de agentes químicos [68]. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para síntese limpa, sem subprodutos ou substratos remanescentes. Técnicas como de deposição de vapor metálico e vêm sendo utilizadas para preparação de nanopartículas dispersas em solventes orgânicos. Por exemplo, partículas metálicas foram depositadas a vácuo em solventes orgânicos com uma pressão de vapor muito baixa. No entanto, estes métodos

são muito complexos, requerendo laboratórios altamente sofisticados para a produção de coloides. Um método simples e limpo para a confecção de coloides metálicos é o método de deposição por "*Sputter*" proposto por Torimoto ?? que apresenta um grande potencial para produção de nanopartículas metálicas muito pequenas em diversos meios hospedeiros.

Neste capítulo descreveremos os resultados experimentais que obtivemos ao caracterizar efeitos ópticos não-lineares de terceira ordem e térmicos em sistemas coloidais com nanopartículas de ouro em óleo de mamona produzidos pelo método de "*sputter*". Investigamos coloides com nanopartículas esféricas com aproximadamente  $3,8\text{nm}$  de diâmetro, com diferentes concentrações. Utilizando a técnica de varredura z com gerenciamento térmico, observaremos a influência da concentração das nanopartículas sobre os índices de refração não linear de origem eletrônica e térmica e estimaremos a parte real da susceptibilidade óptica de terceira ordem das nanopartículas desse sistema. Comparamos nossos resultados com outros descritos na literatura e identificamos a influência do tamanho das nanopartículas sobre as propriedades ópticas não lineares do coloide.

## 3.2 Sistema Coloidal Estudado

Quatro amostras coloidais constituídas por nanopartículas de ouro (inclusões), com diâmetro médio de  $3,8\text{nm}$ , dispersas em óleo de mamona (hospedeiro), com diferentes fatores de preenchimento foram investigadas. A escolha do material hospedeiro foi devida ao fato deste óleo ser um bom estabilizante para pequenas nanopartículas de diferentes formas e

tamanhos [70], bem como apresenta uma baixa pressão de vapor que é essencial para que um líquido seja utilizado no método de "sputtering". As nanopartículas metálicas foram escolhidas pela grande influência que podem apresentar sobre as propriedades ópticas não lineares de um sistema compósito.

O óleo de mamona é obtido da semente da planta *Ricinus communis linn* que contém cerca de 50% de óleo. Sua constituição molecular é uma mistura de triglicerídeos, com aproximadamente 90% de ácido ricinoléico [71]. O ácido apresenta destacáveis efeitos analgésico e anti-inflamatório, possuindo também efeitos bactericidas. A composição do ácido ricinoléico é ( $C_{18}H_{34}O_3$ ), sua estrutura molecular pode ser observada na figura (3.1). Dentre suas propriedades físico-químicas, podemos destacar que sua alta densidade é em torno de (0,956 - 0,963 g/ml) e viscosidade (9,5 - 10,0dPa.s), também com baixos pontos de fusão ( $5^{\circ}C$ ) e de solidificação ( $-12^{\circ}C$  a  $-18^{\circ}C$ ). Vale mencionar que seus valores de densidade e viscosidade são maiores que dos triglicerídeos comuns encontrados em outros óleos vegetais.

A síntese do colóide estudado neste trabalho foi realizada através método de deposição de material por plasma [72] "Sputter" no *Laboratório de Filmes Finos e Fabricação de Nanoestruturas* do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a supervisão do Prof. Dr. Sérgio R. Teixeira.

O método de "Sputter" consiste no bombardeamento de um metal por um gás ionizado

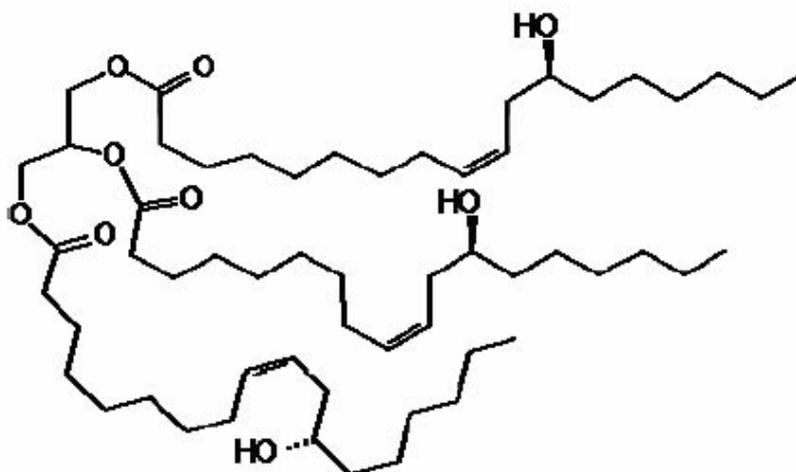


Figura 3.1: Estrutura molecular do triglicerídeo predominante no óleo de mamona.

altamente energético. Quando o gás incide sobre o alvo metálico, ocorre uma ejeção dos átomos ou de aglomerações de átomos da superfície, que são depositados sobre substrato. Os mecanismos responsáveis pela nucleação e crescimento das nanopartículas produzidas por estes métodos em substratos líquidos ainda não estão completamente compreendidos [66] e sua discussão foge do escopo desta dissertação.

A figura (3.2) corresponde a uma imagem típica das nanopartículas produzidas, realizada por um microscópio eletrônico de transmissão (MET). A partir das imagens de microscopia foi possível determinar diâmetro médio das nanopartículas.

As propriedades ópticas lineares do coloide estudadas neste trabalho consistem basicamente em medidas do espectro de absorção no intervalo entre  $300 - 900\text{nm}$ . Estas medidas foram realizadas por um espectrofotômetro UV-VIS que possibilitava medir desde as regiões do ultravioleta ao infravermelho como pode ser visto na figura (3.3). Nestes

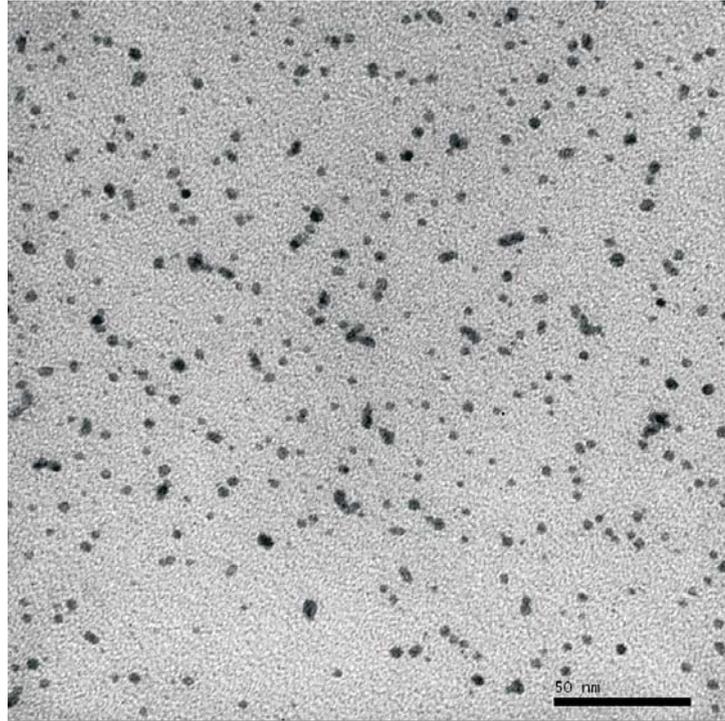


Figura 3.2: Imagem obtida por um MET com a barra de medida em 50nm.

resultados, podemos observar que o comprimento de onda do pico de absorção associado a ressonância de plasmon das nanopartículas foi o mesmo para todas as amostras. Isto mostra que as nanopartículas possuíam o mesmo tamanho. A mudança na altura do pico é devida a variação da concentração de nanopartículas no meio hospedeiro. A partir dos espectros de absorção, determinamos o fator de preenchimento das inclusões no meio hospedeiro usando a equação (2.57).

Os valores para a condutividade térmica podem ser obtidos pelo formalismo de Maxwell-Garnett [73], de modo que a condutividade térmica de um colóide com  $f \ll 1\%$  pode ser dada por

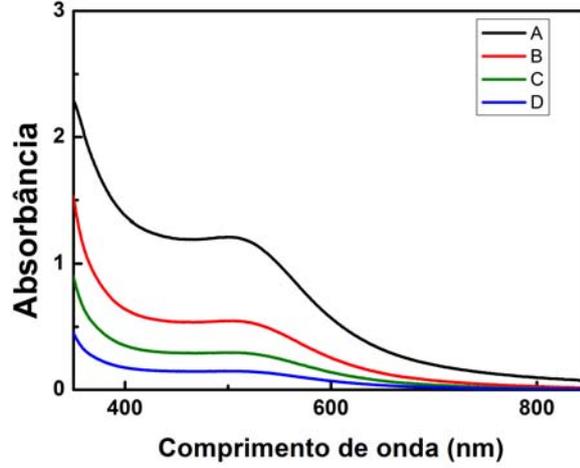


Figura 3.3: Espectro de absorção para as quatro amostras investigadas neste trabalho.

$$\kappa = \kappa_h \left[ \frac{(1 + 2f) \kappa_i + 2(1 - f) \kappa_h}{(1 - f) \kappa_i + (2 + f) \kappa_h} \right] \quad (3.1)$$

sendo  $\kappa_h$  e  $\kappa_i$  as condutividades térmicas do hospedeiro e das inclusões respectivamente.

Os resultados foram condizentes com a literatura [74] e podem ser observados na tabela (3.1), de modo que o comportamento da condutividade térmica do coloide aumenta linearmente de acordo com o aumento no fator de preenchimento das inclusões como pode ser visto na figura (3.4).

Os valores de condutividade térmica do ouro e do óleo de mamona usados na equação (3.1) para gerar a tabela (3.1) foram  $\kappa_i = 317W/m \cdot K$  [75] e  $\kappa_h = 0,17W/m \cdot K$  [77], respectivamente.

Desde que a constante dielétrica de um material seja dada por  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n_0 + ic)^2$ , onde  $n_0$  é o índice de refração linear e  $c$  é o fator de extinção. Nós avaliamos, para o

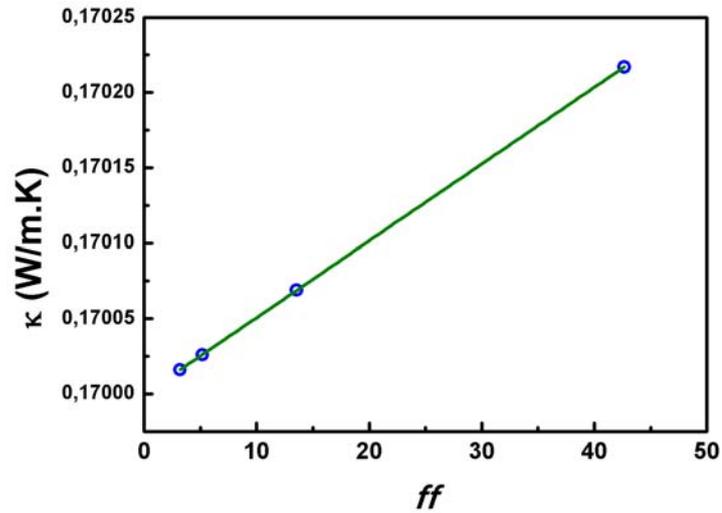


Figura 3.4: Comportamento da difusividade do colóide devido ao aumento das inclusões no sistema.

Samples	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$f$ (10 <sup>-5</sup> )	$\kappa$ (W/m·K)
A	2,46	42,66	0,170217
B	0,78	13,56	0,170069
C	0,30	5,18	0,170026
D	0,18	3,19	0,170016

Tabela 3.1: Propriedades dos colóides analisados, o coeficiente de absorção  $\alpha_0$  foi obtido para o comprimento de onda de 793nm, o fator de preenchimento  $f$  obtido a partir da Teoria Mie e a condutividade térmica  $\kappa$  pelo modelo de Maxwell-Garnett.

comprimento de onda de  $793nm$  do laser usado em nosso experimento, que a constante dielétrica do óleo de mamona é  $\varepsilon_h \approx 2,16$ , com  $n_{oh} \approx 1,47$  e que a constante dielétrica da nanopartícula do ouro é  $\varepsilon = (0,15 + i4,91)^2$ .

## 3.3 Experimento

### 3.3.1 Arranjo

Para realizar as medidas das propriedades ópticas não lineares dos colóides, foi adotado uma variação da técnica de Varredura Z [9] proposta por Falconieri [10] que permite medirmos os índices de refração não linear oriundos dos efeitos ópticos e termo-ópticos simultaneamente, como já foi discutido no Capítulo 1.

O arranjo experimental utilizado neste trabalho pode ser visto na figura (3.5). O laser utilizado foi um Ti:Safira linearmente polarizado, operando no regime "*mode-locked*" em alta taxa de repetição (76MHz), produzindo pulsos ultracurtos com 200 fs de duração. O laser foi sintonizado com comprimento de onda em  $793nm$ .

O feixe foi focalizado por um conjunto de lentes L1, L2 e L3 com comprimento focal de 7,5cm, 5,0cm e 7,5cm respectivamente. As duas primeiras lentes (L1 e L2) foram posicionadas de tal forma que a distância entre elas é a soma das distâncias focais de cada uma. Desta forma, posicionando o "*chopper*" entre elas, poderíamos controlar o tempo de subida do envelope. O tempo de exposição da amostra ao feixe incidente foi controlado pelo *chopper* operando em 14Hz, com um "*duty cycle*" de 0,09 que garantia que a amostra

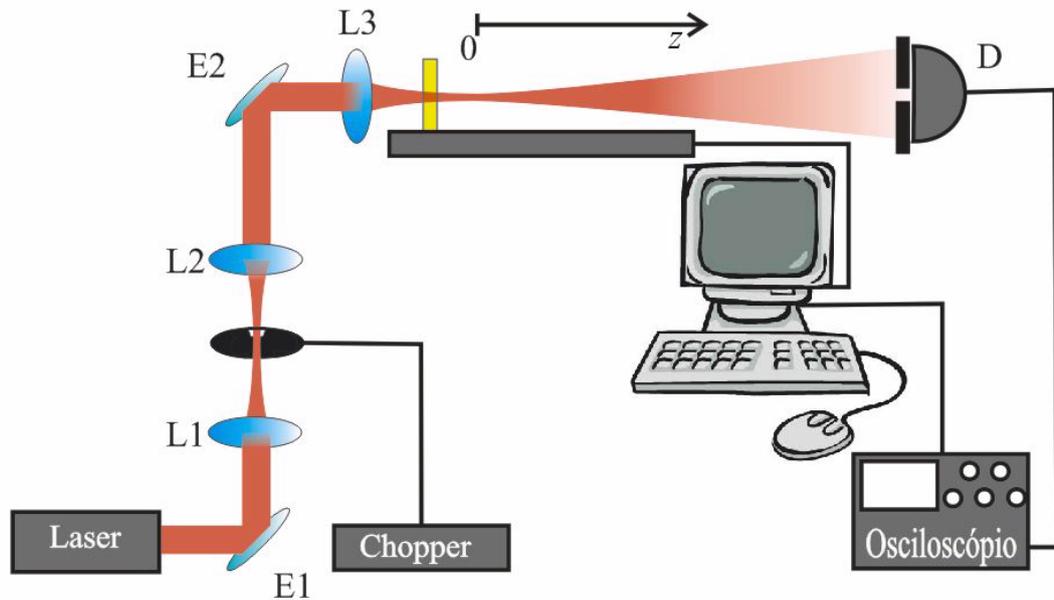


Figura 3.5: Aparato experimental usado para caracterizar as propriedades ópticas e termo-ópticas dos colóides.

não teria influência dos efeitos cumulativos sobre os eletrônicos, e com um "risetime" de aproximadamente  $24\mu s$ . O feixe incidente sobre a amostra foi focalizado pela lente L3. A posição da amostra ao longo do eixo  $z$  era controlada por um motor de passo. Deste modo, em cada posição a amostra experimentava uma intensidade diferente e os efeitos de auto-focalização ou auto-desfocalização eram observados.

A aquisição de dados foi realizada por um fotodetector localizado após uma íris com raio de abertura posto em  $0,181cm$  no campo distante à  $52cm$  após a lente. Utilizamos um osciloscópio digital para analisar a resposta temporal do sinal detectado, realizando 20 médias para cada curva temporal adquirida. Os dados eram enviados para um microcomputador e armazenados. Todo este sistema de medida foi controlado por um programa

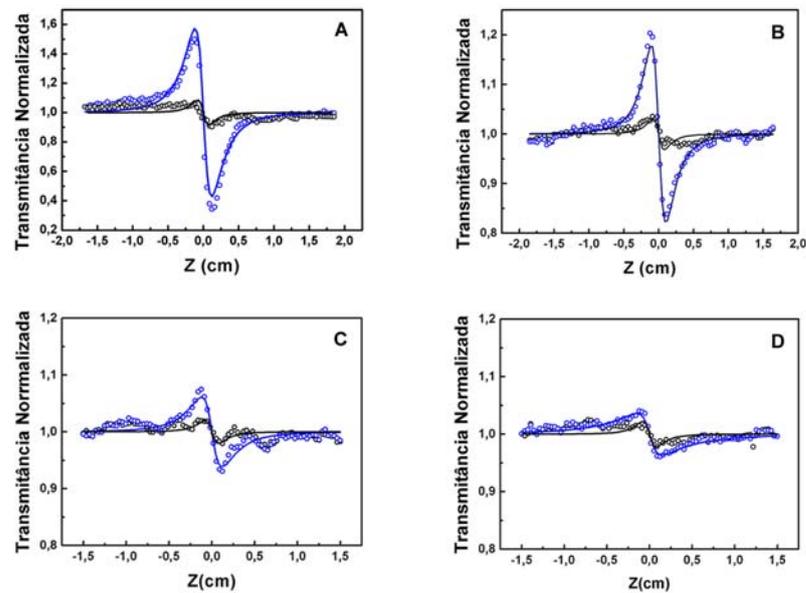


Figura 3.6: Curvas típicas de varredura  $z$  para as amostras com diferentes fatores de preenchimento e potência média: A  $ff = 42,7 \times 10^{-5}$  e  $P_m = 11,8 mW$ ; B  $ff = 13,6 \times 10^{-5}$  e  $P_m = 15 mW$ ; C  $ff = 5,18 \times 10^{-5}$  e  $P_m = 11 mW$  e D  $ff = 3,19 \times 10^{-5}$  e  $P_m = 10,1 mW$ . Curvas sólidas são os ajustes teóricos e os círculos os dados experimentais.

implementado em linguagem LabView.

### 3.3.2 Efeitos Eletrônicos

Na figura (3.6) podemos observar para as quatro amostras (A, B, C e D) curvas típicas de varredura  $z$ . As curvas em preto são para tempos curtos e em azul para tempos longos, onde observamos um aumento no índice de refração devido aos efeitos cumulativos. Note que as respostas não lineares refrativas são negativas tanto para o efeito de origem eletrônica quanto para o de origem térmica.

Os colóides estudados neste trabalho obedecem aos requisitos para uma abordagem física segundo o Modelo de Maxwell-Garnett, onde mesmo que as partículas estejam

distribuídas aleatoriamente, ele é macroscopicamente isotrópico. Esta característica de isotropia caracteriza uma simetria de inversão, de modo que os termos pares da polarização não linear são nulos. Desta forma os efeitos ópticos não lineares do índice de refração devido à polarização eletrônica do material sofrem influência somente dos termos de polarização de primeira e terceira ordem.

Ao realizar as medidas, consideramos os resultados apenas para tempos após o "*rissetime*" (tempo de subida do envelope), pois, a luz que incide sobre a amostra durante o "*rissetime*" não apresenta um perfil espacial gaussiano. Para separar as contribuições eletrônicas das térmicas, construímos um gráfico  $\Delta T_{p-v} \times t$  como pode ser visto na figura (3.7). A contribuição eletrônica foi obtida através de uma extrapolação desta curva para tempos curtos ( $0.1\mu s$ ) durante o rissetime, conforme mostra Gnoli [14].

Podemos observar na figura (3.7) que, tanto os efeitos eletrônicos quanto os efeitos térmicos sofrem influência da concentração das nanopartículas. Para a amostra A pudemos medir seu  $\Delta T_{p-v}$  imediatamente após o rissetime devido a intensidade do sinal. Enquanto que para as amostras mais diluídas o sinal da curva de varredura  $z$  para tempos curtos é muito pequeno e devido ao ruído não pudemos medi-los com segurança.

Através da equação (2.80) observamos que o tensor susceptibilidade óptica de terceira ordem varia linearmente com o fator de preenchimento. Para o coloide estudado, sabemos que o material hospedeiro não apresenta uma não linearidade de terceira ordem mensu-

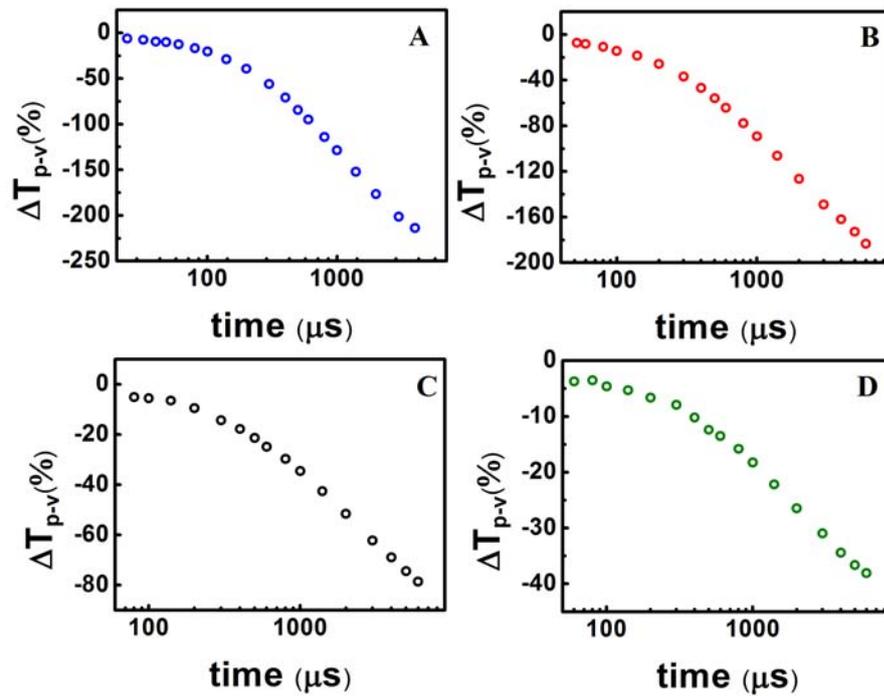


Figura 3.7: Gráfico realizado para as quatro amostras, A, B, C e D. Podemos observar a dinâmica dos efeitos de lente térmica para os tempos longos e os eletrônicos para tempos curtos.

rável. Neste caso, obtemos que para o comprimento de onda em  $793nm$ ,  $L_{re} = 0,01$  e  $L_{im} = 0,002$ . Portanto, usando a equação (2.89) podemos escrever o índice de refração não-linear [76] como

$$n_2 = \frac{0,03f}{4n_0^2 c \varepsilon_0} \text{Re} \left[ \chi_{1111}^{i(3)} \right], \quad (3.2)$$

onde  $c = 3 \times 10^8 m/s$  e  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} F/m$ .

Como já foi dito anteriormente, devemos esperar um comportamento linear da susceptibilidade em função do fator de preenchimento. Assim podemos agora tratar  $\text{Re} \left[ \chi_{1111}^{i(3)} \right]$  como um parâmetro de ajuste para os dados experimentais do índice de refração não linear, calculado a partir da equação (5.25) com  $I_0$  sendo a intensidade de pico, apresentados na figura (3.8). Através de um ajuste linear (curva sólida), calculamos o valor de  $\text{Re} \left[ \chi_{1111}^{i(3)} \right] = -2,92 \times 10^{-14} m^2/V^2$ , onde vemos que os dados se ajustaram muito bem a equação (3.2).

Comparando estes resultados aos obtidos anteriormente para nanopartículas de ouro em óleo de mamona com tamanho de  $15nm \pm 5nm$  [74], vemos que o tensor susceptibilidade não linear aumentou cerca de 3,5 vezes. Na tabela (3.2) podemos observar alguns resultados de nanopartículas metálicas relatados na literatura.

Podemos então concluir que os coloides de nanopartículas de ouro dispersas em óleo de mamona, apresentam um grande potencial para aplicações em fotônica, tais como

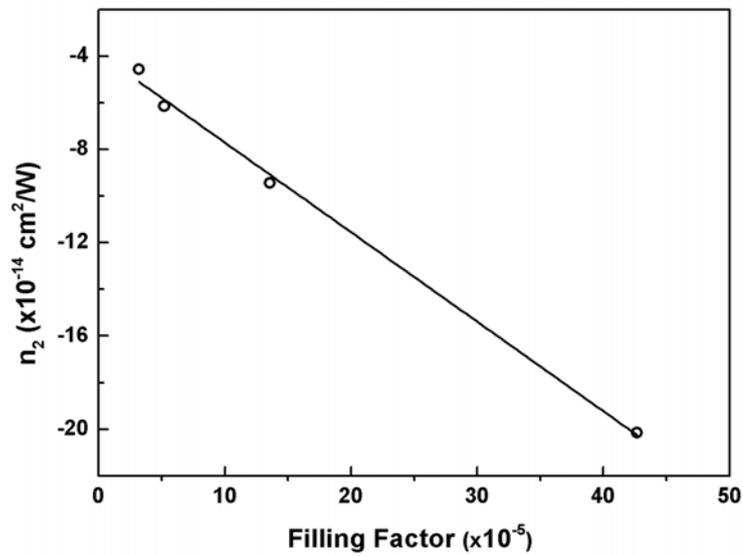


Figura 3.8: Dependência do índice de refração não linear dos colóides pelo fator de preenchimento. Os círculos são os dados experimentais e a linha sólida é o ajuste teórico.

Amostra	$\chi_{1111}^{i(3)}$	Diâmetro	Autor
Prata em água	$2,98 \times 10^{-16}$	5 – 10nm	[62]
Cu:SG	$3,35 \times 10^{-16}$	5 – 10nm	[62]
Ouro em Óleo de Mamona	$8,25 \times 10^{-15}$	15nm	[74]
Ouro em Óleo de Mamona	$2,92 \times 10^{-14}$	3,8nm	Este Trabalho

Tabela 3.2: Comparação com resultados de outros sistemas.

chaveamento totalmente óptico ultrarrápido, devido às suas propriedades ópticas não lineares, a saber, baixa absorção não linear e a grande não linearidade refrativa com tempo de resposta ultra-rápido. Observamos também que esta não linearidade pode ser controlada pelo tamanho e concentração das nanopartículas.

Entretanto, para aplicações de chaveamento que requerem alta taxa de repetição, observamos que os efeitos cumulativos tornam-se relevantes e podem modificar o comportamento não linear do meio. Portanto, uma investigação dos efeitos termo-ópticos torna-se relevante e necessária para nosso trabalho.

### 3.3.3 Efeitos Térmicos

Quando o feixe de luz incide sobre a amostra, esta por sua vez tende a absorver uma fração da potência do laser de maneira que ocorre um aquecimento na mesma. Este aumento de temperatura induz uma variação no índice de refração do meio. Para um feixe com perfil espacial gaussiano, a amostra se comportará semelhantemente a uma lente, focalizando ou desfocalizando o feixe, como já foi estudado no Capítulo 1. Este efeito é conhecido como *Lente Térmica* e se tornam significativos [10] quando um material é iluminado por um feixe intenso por um tempo maior que

$$t_c = \frac{w_0^2}{4D}, \quad (3.3)$$

Amostra	$D(10^{-4}cm^2s^{-1})$	$dn/dT(10^{-3}K^{-1})$	$n_2^t(10^{-8}cm^2/W)$
A	286.36	-10.26	-9.95
B	97.12	-8.01	-4.02
C	31.91	-6.44	-2.08
D	16.01	-5.95	-1.19

Tabela 3.3: Propriedades Térmicas dos colóides e sua dependência do fator de preenchimento

onde  $w_0$  é a cintura do feixe e  $D$  é a difusividade térmica do material que pode ser dada por  $D = \kappa/\rho c_p$  [19], onde  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $\rho$  é a densidade do colóide e  $c_p$  é o calor específico.

A partir dos dados experimentais apresentados na figura (3.6), podemos obter o valor do tempo característico para que os efeitos de condução térmica se tornem significativos como um dos parâmetros de ajuste usando a equação (1.62). Usando a equação (3.3), podemos obter os valores da difusividade térmica. Outro parâmetro de ajuste usado na figura é a intensidade de lente térmica  $\vartheta$  que nos possibilita obter o coeficiente termo-óptico a partir da equação (1.63). O índice de refração não linear de origem térmica, é obtido a partir da equação (5.25), onde  $I_0$  é a intensidade média do feixe. Na tabela 3.3 apresentamos estes resultados.

Até agora nós observamos somente os valores medidos para os efeitos térmicos, mas, ainda não fizemos uma análise das modificações dos efeitos térmicos devido ao tamanho das nanopartículas. Esta relação ainda não foi feita aqui devido ao fato das amostras estudadas apresentarem fatores de preenchimento diferentes dos investigados por Souza e colaboradores [74]. No entanto, podemos observar na figura (3.9) que a variação do

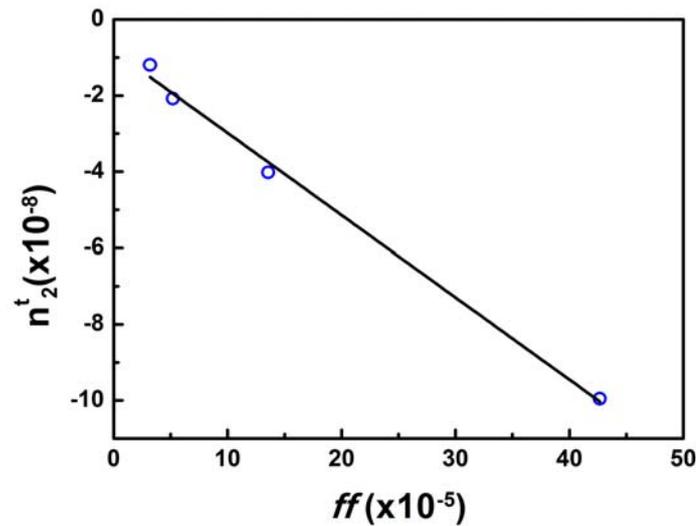


Figura 3.9: Índice de refração não linear versus fator de preenchimento. Os círculos abertos correspondem aos dados experimentais e a linha sólida corresponde ao ajuste dado pela equação (3.4).

índice de refração não linear devido ao fator de preenchimento possui um comportamento linear para baixas concentrações de nanopartículas. Podemos então introduzir uma expressão empírica que relacione o índice de refração não linear térmico com o fator de preenchimento, semelhante ao efeito eletrônico

$$n_2^t = af + b, \quad (3.4)$$

onde  $b$  corresponde ao índice de refração linear do hospedeiro e  $a$  é um coeficiente que indica a taxa de variação do índice de refração não linear do colóide com o fator de preenchimento. Quanto maior for esta grandeza, mais sensível  $n_2^t$  será com a concentração de nanopartículas. Para aplicações em chaveamento óptico ultrarrápido, um material compósito deve apresentar um valor para  $a$  pequeno em módulo. Podemos então

Colóide	$a$ ( $m^2/W$ )	Diâmetro	Autor
Prata em Água	$-4 \times 10^{-3}$	$9nm$	[78]
Ouro em Cyclohexanone	$-22,5 \times 10^{-2}$	$53nm$	[68]
Ouro em Solução de "polyvinylpyrrolidone"	$-3,67 \times 10^{-4}$	$\approx 30nm$	[79]
Ouro em Óleo de Mamona	$-1,23 \times 10^{-3}$	$15nm$	[74]
Ouro em Óleo de Mamona	$-2,1561 \times 10^{-4}$	$3,8nm$	Este trabalho

Tabela 3.4: Comparação com resultados de outros sistemas.

comparar a performance de colóides com partículas de diferentes tamanhos, materiais e concentrações em termos desta grandeza.

Neste trabalho, obtivemos para este coeficiente  $a = -2,1561 \times 10^{-4} cm^2/W$ . Este valor em módulo é aproximadamente 5.6 vezes menor que o obtido a partir dos dados reportados na literatura [74]. Nossos resultados sugerem que o tamanho das nanopartículas influenciam também os efeitos térmicos. Colóides com partículas de menor diâmetro apresentam menores variações no índice de refração não linear de origem térmica com o aumento do fator de preenchimento, sendo por isto mais promissores para o desenvolvimento de dispositivos de chaveamento óptico ultra-rápido.

Por fim vamos comparar nossos resultados com de outros colóides relatados na literatura. Na tabela (3.4), listamos os valores obtidos para a constante  $a$  de diferentes colóides, calculados a partir dos resultados para  $n_2^t$  reportados para cada sistema. Podemos observar que o colóide investigado neste trabalho, apresentou o melhor potencial para ser usado em aplicações de chaveamento óptico ultra rápido.

# Capítulo 4

## Conclusões e Perspectivas

Nesta dissertação, investigamos as propriedades ópticas não lineares de um coloide de nanopartículas de ouro suspensas em óleo de mamona, identificando suas origens (eletrônica ou térmica) e avaliando possíveis aplicações em óptica não linear e nanofotônica. O método de síntese utilizado foi o de pulverização de material por plasma (*sputtering deposition*), que além de ser um método limpo, mostrou-se muito poderoso para fabricar nanopartículas muito pequenas. A técnica utilizada para a caracterização do índice de refração não linear, coeficiente termo-óptico e a difusividade térmica, foi a variante da técnica de varredura  $z$  resolvida no tempo, permitindo distinguir os efeitos de variação no índice de refração de origem eletrônica dos de origem térmica. As principais conclusões obtidas foram:

1. Avaliamos o comportamento do índice de refração não linear, coeficiente termo-óptico, bem como a difusividade térmica do coloide em função do fator de preenchimento  $f$  para o laser de excitação sintonizado em  $793nm$ .

2. Os coloides apresentaram uma não linearidade auto desfocalizadora ultra-rápida.
3. O comportamento do índice de refração não linear desses sistemas em função do fator de preenchimento pôde ser explicado pelo modelo de Maxwell-Garnett para materiais compósitos.
4. A absorção não linear não foi observada nas condições experimentais utilizadas.
5. A presença das nanopartículas de ouro dispersas no óleo de mamona aumentaram consideravelmente os módulos da absorção linear, difusividade térmica, coeficiente termo-óptico e índice de refração não linear.
6. O valor do fator de preenchimento afeta tanto os efeitos de variação no índice de refração não linear de origem eletrônica quanto o de origem térmica, sendo por isto muito relevante para o desenvolvimento de novos materiais.
7. As nanopartículas com diâmetro médio de  $3,8nm$  apresentaram uma susceptibilidade não linear em torno de  $\chi_{1111}^{i(3)} = -29,2 \times 10^{-15}m^2/V^2$ . Este valor é cerca de 3,5 vezes maior do que o observado anteriormente para nanopartículas de  $15nm$  de diâmetro.
8. Definimos uma figura de mérito  $a$  que permite avaliar a influência da presença de nanopartículas sobre o efeito termo-óptico de um material compósito. Calculamos este valor para nosso sistema e vimos que ele é cerca de 5,6 vezes menor que o obtido

para nanopartículas de  $15nm$ .

9. Comparando os valores de  $\chi_{1111}^{i(3)}$  de nossas amostras com outros colóides reportados na literatura, pudemos concluir que o colóide estudado nesta dissertação apresenta um maior potencial para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos ultrarápidos.

Temos as seguintes perspectivas de trabalhos futuros: Caracterizar as propriedades ópticas não lineares destes colóides na região de interesse para comunicações ópticas ( $1, 5\mu m$ ); avaliar a influência do tipo de metal e de hospedeiro sobre o índice de refração não linear de materiais compósitos e explorar aplicações para as não linearidades térmicas.

# Capítulo 5

## Apêndice

### 5.1 Varredura $z$

Apresentaremos aqui qualitativamente a técnica de varredura  $z$ . Para isto considere um feixe gaussiano se propagando ao longo da direção  $z$ , seu campo elétrico é dado [16] por

$$\begin{aligned} E(z, r) &= E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[ -\frac{r^2}{w(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - ikz + i \tan^{-1} \left( \frac{z}{z_0} \right) \right] \\ &= E(z) \exp \left[ -\frac{r^2}{w(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} \right] \end{aligned} \quad (5.1)$$

onde  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico no plano focal da lente,  $k$  é o vetor de onda

onde  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $w_0/w(z)$  é a razão entre a cintura mínima do feixe e a cintura do feixe

em função da distância de propagação. Esta razão é relacionada a posição na seguinte

forma

$$\frac{w_0}{w(z)} = \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.2)$$

onde  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh que para nós tem um significado um tanto especial.

Observe que para  $z \gg z_0$  a cintura do feixe pode ser descrita seguindo uma relação linear

$$w(z) \approx \frac{w_0}{z_0} z = \theta z. \quad (5.3)$$

$2\theta$  é conhecido como ângulo de divergência. Podemos dizer que, neste limite, um feixe gaussiano diverge como um cone de meio ângulo  $\theta$ . e que aproximadamente 86% da potência do feixe é confinada neste cone [17]. O feixe tem sua cintura mínima em  $z = 0$  e para a propagação ao longo da direção  $z$  sua cintura cresce gradualmente. A distância axial que compreende a região em que a cintura do feixe é menor que um fator de  $\sqrt{2}$  vezes o valor mínimo é chamada de parâmetro confocal. Note que esta grandeza é o dobro do comprimento de Rayleigh.

O Raio de curvatura da frente de onda de um feixe gaussiano é dado por

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5.4)$$

A intensidade do um feixe gaussiano é

$$I(z, r) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c |E(z, r)|^2 \frac{w_0^2}{w^2(z)} I_0 \exp \left[ \frac{-2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (5.5)$$

onde  $I_0$  é a intensidade do feixe no foco.

Após o feixe atravessar um meio tipo Kerr, ele terá sofrido uma variação na fase devido a não linearidade

$$\Delta\phi(z, r) = kn_2 I(z, r) c = \frac{\Delta\Phi_0}{\left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]} \exp \left[ \frac{-2r^2}{w^2(z)} \right], \quad (5.6)$$

onde

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L, \quad (5.7)$$

cujo  $L$  corresponde a espessura da amostra deve por sua vez ser considerado fino, ou seja,  $L \ll z_0$ .

O Campo no plano de saída da amostra pode ser descrito adicionando uma fase ao campo incidente como

$$E_s(z, r) = E(z, r) e^{i\Delta\phi(z, r)}, \quad (5.8)$$

desta forma podemos simplificar este termo considerando que  $\Delta\phi(z, r) \ll 1$ , pois assim podemos expandir em série o termo de fase de forma que

$$E_s(z, r) = E(z, r) [1 + i\Delta\phi(z, r)]. \quad (5.9)$$

O campo no plano de saída da amostra é a superposição de dois feixes gaussianos com o mesmo raio de curvatura, mas, com diferentes raios do feixe. Isto pode se tornar mais visível se escrevermos a equação (5.9) na forma

$$E(z, r) = E(z) \exp\left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right] + E_1(z) \exp\left[-\frac{3r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right]. \quad (5.10)$$

Onde

$$E_1(z) = \frac{1}{2}i\varepsilon_0ckn_2L |E(z, r)|^2 E(z, r), \quad (5.11)$$

desta forma podemos dizer que a primeira parte de nossa equação corresponde ao campo que atravessa a amostra e a segunda corresponde a um campo que é criado por ela.

O campo gerado na amostra,  $E_1(z)$ , tem um raio de feixe  $w_1(z) = \sqrt{3}w(z)$  como pôde ser visto na equação (5.10). Palange e Fragnito [18] mencionam que o parâmetro confocal

deste feixe é dado por

$$z_1 = 3z_0 \frac{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}{9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}, \quad (5.12)$$

e que o plano focal está em

$$z_f = \frac{8z}{9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}. \quad (5.13)$$

Agora, note que  $z_1$  e  $z_f$  dependem da posição da amostra. Este novo campo se expande em forma diferente do campo incidente já que

$$w_1^2 = w_{01}^2 \left[ 1 + \left( \frac{z - z_1}{z_1} \right)^2 \right] = w_{01}^2 \left[ 1 + \left( \frac{z_1}{3z_1} \right)^2 \right]. \quad (5.14)$$

Devemos agora observar o comportamento do campo no ponto  $z_a$  localizado na região de campo distante onde os dois campos propagados acumularão fases diferentes.

Na ordem mais baixa da perturbação não linear, a intensidade no plano do ponto  $z_a$  é proporcional a

$$|E(z_a, r) + E_1(z_a, r)|^2 \simeq |E(z_a, r)|^2 + 2 \operatorname{Re} [E^*(z_a, r) E_1(z_a, r)], \quad (5.15)$$

assim podemos ver que no eixo a transmitância normalizada pode ser escrita na forma

$$T(z) \simeq \frac{|E(z_a, r)|^2 + 2 \operatorname{Re} [E^*(z_a, r) E_1(z_a, r)]}{|E(z_a, r)|^2} = 1 + 2 \left| \frac{E_1(z_a, r)}{E(z_a, r)} \right| \cos [\Delta\varphi(z_a)], \quad (5.16)$$

onde esta variação na fase é correspondente a diferença de fase entre os dois campos

$\Delta\varphi(z_a) = \varphi(z_a) - \varphi_1(z_a)$ , que podem ser vistas mais claramente da forma  $E_1 = |E_1| e^{i\varphi_1}$

e  $E = |E| e^{i\varphi}$ .

A equação (5.16) representa a principal quantidade medida em uma varredura z. Devemos atentar que ela é proporcional ao termo de interferência entre o campo inicial e o campo gerado pela não linearidade. Na posição da amostra estes campos estão em quadratura de fase, ou seja,  $\Delta\varphi(z_a) = \pi/2$  e o termo de interferência se torna nulo. Para ondas planas ou esféricas não haveria interferência em plano algum no eixo de propagação z, pois seria mantida a diferença de fase constante. Em nosso caso para um feixe gaussiano o caso é diferente. As fases valem

$$\varphi(z_a) = -kz_a + \tan^{-1}\left(\frac{z_a}{z_0}\right) \quad (5.17)$$

e

$$\varphi_1(z_a) = \varphi_1(z) - k(z_a - z) + \tan^{-1}\left(\frac{z_a - z_f}{z_1}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{z - z_f}{z_1}\right), \quad (5.18)$$

de forma que  $\varphi_1(z) = \varphi(z) + \frac{\pi}{2} = -kz + \tan^{-1}\left(\frac{z_a}{z_0}\right) + \frac{\pi}{2}$ .

Temos, pois, a expressão para a diferença de fase no campo distante ( $z_a \gg z_1, z_0, |z_f|$ ) dada por

$$\Delta\varphi(z_a) \simeq \frac{\pi}{2} + \tan^{-1}\left(\frac{z_a - z_f}{z_1}\right) - \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right), \quad (5.19)$$

que pode ser simplificada usando (5.12) e (5.13), tomando a forma

$$\Delta\varphi(z_a) \simeq \frac{\pi}{2} + \tan^{-1}\left(\frac{z}{3z_0}\right) - \frac{\pi}{2} + \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right). \quad (5.20)$$

Substituindo esta equação (5.20) na equação (5.16) e usando as aproximações de campo

distante nos campos, chegamos à expressão final [18] [9] dada por

$$T(z) \simeq 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 z/z_0}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right] \left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}. \quad (5.21)$$

Esta transmitância pode ainda sofrer algumas modificações, pois, para o caso que temos uma absorção linear não desprezível temos que a fase será dada por

$$\Delta\Phi_0 = kn_2 I_0 L_{eff}, \quad (5.22)$$

$L_{eff}$  é a espessura efetiva da amostra que está relacionada a absorção linear da forma

$$L_{eff} = (1 - e^{-\alpha L}) / \alpha L.$$

Até o momento consideramos apenas a transmitância em uma abertura infinitesimal, já em um caso real teremos uma abertura finita, com isto temos que a variação da transmitância pico-vale  $\Delta T_{p-v}$  pode ser expressa por:

$$\Delta T_{p-v} = 0,406 (1 - S)^{0,25} |\Delta\phi_0|, \quad (5.23)$$

de forma que  $S$  é a transmitância linear da abertura dada por  $S = \left(1 - e^{-2R_a^2/w_a^2}\right)$ , ou seja, depende da razão entre o raio da abertura  $R_a$  pela cintura do feixe no plano da abertura  $w_a$ . Quando  $R_a \gg w_a$ , a transmitância tenderá a 1. Assim o efeito de auto focalização ou auto desfocalização não poderá ser medido. Nesta situação podemos considerar que não existe abertura filtrando espacialmente a luz, então o resultado obtido para a transmitância será devido apenas a efeitos de absorção não linear.

Em casos que estivermos trabalhando com um laser pulsado, devemos atentar ao fato que a mudança de fase instantaneamente poderá ou não seguir a forma temporal do pulso, isso dependerá do tempo de resposta da não linearidade e da duração do pulso. Para um pulso com perfil temporal gaussiano e considerando uma resposta instantânea da não linearidade, poderemos calcular a média temporal da variação de fase, de forma que

$$\langle \Delta\phi_0(t) \rangle = kL_{eff} \langle \Delta n_0(t) \rangle = \frac{kL_{eff} \Delta n_0(t)}{\sqrt{2}}, \quad (5.24)$$

onde  $\Delta n_0$  representa o índice de refração não linear no pico do pulso e no foco do feixe. Substituindo a equação (5.24) na equação (5.23), torna-se simples observar que

$$n_2 = \frac{\sqrt{2} \Delta T_{p-v}}{0,406 (1 - S)^{0,25} kL_{eff} I_0}. \quad (5.25)$$

Notemos agora que toda abordagem foi feita para um material em que a absorção não linear pode ser desprezada.

# Bibliografia

- [1] T. H. Maiman, *Nature* **4736**, 493 (1960).
  
- [2] R. J. Collins, D. F. Nelson, A. L. Schawlow, W. Bond, C. G. B. Garrett e W. Kaiser, *Physical Review Letters* **5**, 303 (1960).
  
- [3] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters e G. Weinreich, *Physical Review Letters* **7**, 118 (1961).
  
- [4] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 2a Ed. Academic Press, Nova York, (2003).
  
- [5] P. N. Butcher e D. Cotter, *The elements of Nonlinear Optics*, Cambridge University Press (1990).
  
- [6] H. M. Gibbs, G. Khitrova e N. Peyghambarian, *Nonlinear Photonics*, Springer-Verlag (1989).
  
- [7] J. M. Hales, J. Matichak, S. Barlow, S. Ohira, K. Yesudas, J. Brédas, J. W. Perry e S. R. Marder, *Science*, **327**, (2010).

- 
- [8] D. P. Caetano, S. B. Cavalcanti, J. M. Hickmann, A. M. Kamchatnov, R. A. Kraenkel e E. A. Makarova, *Physical Review E* **67**, 046615 (2003).
- [9] M. Sheik-Bahae, A. A. Said e E. W. Van Stryland, *Opt. Lett.* **14**, 955 (1989).
- [10] M. Falconieri, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **1**, 662 (1999).
- [11] J. R. Reitz, F. J. Milford e R. W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, 4 ed., Addison Wesley, (1992).
- [12] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics (Revised Edition)*, Addison Welley, (1994).
- [13] A. Yariv, *Quantum Electronics*, 3 ed., Willey (1988).
- [14] A. Gnoli, L. Razzari e M. Righini, *Optic Express* **13**, 7976, (2005).
- [15] L. A. Gómez,<sup>1</sup> C. B. Araújo, A. M. B. Silva e A. Galembeck, *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 2136 (2007).
- [16] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan e E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990).
- [17] B. E. A. Saleh e M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, 2 ed., Willey,
- [18] E. Palange e H. Fragnito, *IV Escola de Verão J. A. Swieca de Óptica Quântica e Não Linear*, Unicamp **3**, 51, (1994).
-

- 
- [19] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R.S. Moore, S. P. S. Porto e J. R. J. Whinnery, Appl. Phys. **36**, 3 (1965).
- [20] A. J. Twarowski e D. S. Kliger, Chem. Phys. **20**, 253 (1977).
- [21] M. Falconieri e G. Salvetti, Appl. Phys. B: Lasers and Optics **69**, 133 (1999).
- [22] Gradshteyn I S e Ryzhik I M Table of Integrals, Series and Products 5th edn New York: Academic (1994).
- [23] Sheldon S J, Knight L V e Thorne J M Appl. Opt. **21** 1663 (1982).
- [24] V. Biju, T. Itoh, A. Anas, A. Sujith e M. Ishikawa, Anal Bioanal Chem **391**, 2469 (2008).
- [25] V. J. Mohanraj e Y. Chen, Nanoparticles - A Review, Trop. J. of Pharm. Res. **5**, 561 (2006).
- [26] A. V. Zayats, I. I. Smolyyaninov e A. A. Maradudin, Nano-optics of surface plasmon polaritons, Physics reports **408**, 131, (2005).
- [27] Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, Nova York, (1984).
- [28] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3a Ed. John Wiley & Sons, Nova York, (1999).

- 
- [29] G. P. Agrawal, Nonlinear Fiber Optics, Academic Press, Nova York, (1989).
- [30] L. Novotny e B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press (2006).
- [31] V. M. Agranovich e D. L. Mills, Surface Polaritons, North-Holland, amsterdam, (1982).
- [32] H. Raether, Surface Plasmons, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [33] A. D. Boardman, Electromagnetic Surface Modes, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1982).
- [34] G. Boisdé e A. Harmer, Chemical and Biochemical sensing with Optical fibers and Waveguides, Artech House, (1996).
- [35] P. N. Prasad, Nanophotonics, Wiley, (2004).
- [36] S. A. Maier, Plasmonics - Fundamentals and Applications, Springer, (2007).
- [37] S. Link e M. A. El-Sayed, FJ. Phys. Chem. B **103**, 8410 (1999).
- [38] M. M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, M. N. Shafiqullin, I. Vezmar e R. L. Whetten, J. Phys. Chem. B **101**, 3706 (1997).
- [39] W. L. Barnes, A. Dereux e T. W. Ebbesen, Nature **424**, 824, (2003).

- 
- [40] A. V. Zayatts e I. I. Smolyaninov, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **5**, (2003).
- [41] M. Born e E. Wolf. *Principles of Optics*, Cambridge: Cambridge University Press, 6th edn. (1980).
- [42] C. F. Bohren e D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: John Wiley & Sons, Inc. (1983).
- [43] T. Okamoto, in *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, *Topics in Applied Physics* **81**, 97, Springer (2001).
- [44] D. Halliday, R. Resnick e J. Walker, *Fundamentals of Physics*, 6 ed. John Wiley & Sons (2001).
- [45] P. B. Johnson e R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B* **6**, 4370 (1972).
- [46] M. Kerker, *The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation*, New York: Academic Press, 84 (1969).
- [47] C. Voisin, N. del Fatti, D. Christofilos e F. Vallée, *Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 2264 (2001).
- [48] J. E. Sipe e R. W. Boyd, *Phys. Rev. A* **46**, 1614 (1992).
- [49] R. W. Boyd, R. J. Gehr, G. L. Fischer e J. E. Sipe, *Pure Appl Opt* **5**, 505, (1996).

- 
- [50] D. D. Smith, G. Fischer, R. W. Boyd e D. A. Gregory, *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 1625 (1997).
- [51] H. Haick, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **40**, 7173 (2007).
- [52] F. Goettmann, A. Moores, C. Boissie're, P. L. Floch e C. Sanchez, *Small* **1**, 636 (2005).
- [53] P. Bertoncello e R. J. Forster, *Biosens. Bioelectron.* **24**, 3191 (2009).
- [54] R. A. Sperling, P. R. Gil, F. Zhang, M. Zanella e W. J. Parak, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1896 (2008).
- [55] N. R. Shiju e V. V. Guliants, *Appl. Catal. A* **356**, 1 (2009).
- [56] H. Bonnemann e R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **10**, 2455 (2001).
- [57] J. Wang e W. J. Blau, *J. Opt. A, Pure Appl. Opt.* **11**, 024001 (2009).
- [58] I. H. El-Sayed, X. Huang e M. A. El-Sayed, *Cancer Lett.* **239**, 129 (2006).
- [59] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed e M. A. El-Sayed, *Plasmonics* **2**, 107 (2007).
- [60] R. A. Ganeev e A. I. Ryasnyansky *Appl. Phys. B* **84**, 295 (2006).
- [61] G. I. Papadimitrion, C. Papazoglou e A. S. Pomportsis, *Journ. of Lig. Tech* **21**, 384 (2003).

- 
- [62] R.A. Ganeev, G.S. Boltaev, R.I. Tugushev e T. Usmanov, Appl Phys B **100**, 571 (2010).
- [63] I. Medina-Ramirez, S. Bashir, Z. Luo e J. L. Liu, Colloids Surf. B **73**, 185 (2009).
- [64] L. D. Pachon e G. Rothenberg, Appl. Organomet. Chem. **22**, 288 (2008).
- [65] V. Amendola e M. Meneghetti, Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 3805 (2009).
- [66] H. Wender, L. F. de Oliveira, P. Migowski, A. F. Feil, E. Lissner, M. H. G. Prechtl, S. R. Teixeira e Jairton Dupont, J. Phys. Chem. C, **114**,11764 (2010).
- [67] E. C. da Silva, M. G. A. da Silva, S. M. P. Meneghetti, G. Machado, M. A. R. C. Alencar, J. M. Hickmann e M. R. Meneghetti, Journ. of Nanop. Res. **10**, 201 (2008).
- [68] L. Sarkhosh, H. Aleali, R. Karimzadeh e N. Mansour, Phys. Status Solidi A, 1–8 (2010).
- [69] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyaama, K. Hirahara, N. Tanaka e S. Kuwabata, Appl. Phys. Letters **89**, 243117, (2006).
- [70] M. R. Meneghetti, M. G. A. da Silva, M. A. R. C. Alencar e J. M. Hickmann, Proc. SPIE 6323, 63231S (2006).
- [71] R. G. Binder, G. O. Kohler, L. A. Goldblatt, e T. H. Applewhite, J. Am. Oil Chem. Soc. **39**, 513 (1962).

- [72] H. Wender H, L. F. de Oliveira, A. F. Feil, E. Lissner, P. Migowski, M. R. Meneghetti, S. R. Teixeira e J. Dupont, Chem. Comm. **46**, 7019 (2010).
- [73] Q-Z. Xue, Phys. Lett. A **307**, 313 (2003).
- [74] R. F. Souza, M. A. R. C. Alencar, E. C. da Silva, M. R. Meneghetti e J. M. Hickmann, Appl. Phys. Lett. **92**, 201902 (2008).
- [75] O valor da condutividade térmica do ouro, foi obtido do site <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ouro>.
- [76] E. L. Falcão-Filho, C. A. C. Bosco, G. S. Maciel, L. H. Acioli, C. B. Araújo, A. A. Lipovskii e D. K. Tagantsev, Phys. Rev. B **69**, 134204 (2004).
- [77] A. J. Fontana, B. Wacker, C. S. Campbell e G. S. Campbell, ASAE Meeting **1**, 6101 (2001).
- [78] R. Karimzaden e N. Mansour, Optics & Laser Technology **42**, 783 (2010).
- [79] E. Shahriari, W. M. M. Yunus, K. Naghavi e Z. A. Talib, Optics Communications **283**, 1929 (2010).