

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

**Síntese e Caracterização das Propriedades Óticas não Lineares de
Nanopartículas de Ouro e Prata em óleo de Buriti**

MARLON IVAN VALERIO CUADROS

Alagoas

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

**Síntese e Caracterização das Propriedades Óticas não Lineares de
Nanopartículas de Ouro e Prata em óleo de Buriti**

MARLON IVAN VALERIO CUADROS

*Dissertação apresentada ao Instituto 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

2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

V164s Valerio Cuadros, Marlon Ivan.
 Síntese e caracterização das propriedades óticas não lineares de nanopartículas de ouro e prata em óleo de buriti / Marlon Ivan Valerio Cuadros. – 2012.
 89 f. : il.

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, 2012.

Bibliografia: f. 85-89.

1. Óptica não linear. 2. Varredura Z. 3. Nanopartículas de ouro.
5. Nanopartículas de prata. 6. Óleo de buriti. I. Título.

CDU: 535.32



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Síntese e Caracterização das Propriedades Óticas não Lineares
de Nanopartículas de Ouro e Prata em óleo de Buriti”.

por

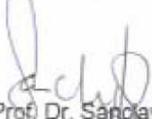
Marlon Ivan Valerio Cuadros

A Banca Examinadora composta pelos professores Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (coorientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira, da Faculdade de Física da Universidade Federal do Pará consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 08 de agosto de 2012


Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar


Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca


Prof. Dr. Sanclayton Geraldo Carneiro Moreira

*Juan Roman, Gloria e Cerafina (mamita), que
dão sentido as minhas conquistas e iluminam a
minha vida, obrigado por todo.*

Todos los días Dios nos da un momento en que es posible cambiar todo lo que nos hace infelices. El instante mágico es el momento en que un SI o un NO pueden cambiar toda nuestra existencia.

Paulo Coelho

Agradecimentos

- Agradeço a Deus por ser a minha fonte de força e segurança e por estar sempre ao meu lado, até nos momentos mais difíceis.
- Aos meus pais, Juan Roman e Gloria, por terem me apoiado de todas as formas possíveis, pois sem eles eu jamais conseguiria chegar até aqui.
- A meus irmãos Arhein, Juan, Sally e Milagros Valerio, as minhas primas Diana e Karen, pelo amor e carinho.
- A Minhas tias, Ana, Ofélia, Gaby, Mary e Victoria e aos meus tios, Hermes, Carlos, Guliano, Hugo, Pepe por terem tido paciência e pelo apoio que me deram sempre.
- Ao meu professor Angel Bustamante Dominguez, por ter me dado incentivo e pelo apoio para realização desse mestrado.
- Ao meu orientador Jandir Miguel Hickmann, pela paciência e o tempo dedicado a minha pessoa.
- Aos professores Márcio A. R. C. de Alencar e Eduardo J. S. Fonseca, por serem sempre amigos e ajudar a esclarecer as minhas dúvidas sempre que eu precisei.
- A toda minha família pelo carinho e compreensão.
- A Joyce Carvalho Campos e toda sua família, obrigado por tudo, que Deus sempre os abençoe.
- A Cássia Monalisa, pelo amor e todo o carinho que construímos nos momentos finais dessa nova etapa de nossas vidas e que se perpetue a cada dia.
- Aos meus queridos amigos Isela, Álvaro, Edgar, David, Arturo, Rocelene, Israel, Walter e Jessica por me fazer sentir mais perto de casa.
- Aos meus queridos colegas de laboratório e colegas de curso, pela paciência e pelos bons momentos que tivemos juntos.
- A todos os colegas do grupo OPTMA, em especial ao Cássio, Ana e Patrícia que sempre me ajudaram no Laboratório LCCMAT, obrigado pela amizade.
- A Doutora Karina Araujo Kodel, por elucidar minhas duvidas sobre FT-IR, obrigado pela ajuda.
- Danilo e Antonio Carlos do Laboratório de Ótica quântica não Linear pela ajuda nas medidas de varredura-Z, obrigado pela amizade.

- Aos colegas da Batecaverna, Baleato, Robenilson, pelos momentos descontraídos e por toda ajuda durante essa etapa.
- Aos amigos que tive aqui, com os quais sempre pude contar em todos os momentos.
- A todos os meus amigos e familiares que ficaram no Perú, por torcer sempre por mim.
- Ao CNPQ, por ter concedido as condições necessárias para que eu pudesse realizar minha pesquisa.

Resumo

Neste trabalho, foi realizada a caracterização do óleo de Buriti (OB) e a síntese e caracterização de colóides com nanopartículas de Ouro e Prata, dispersas neste óleo, produzidas pela técnica sputtering, sem a adição de agentes estabilizantes e/ou redutores. As nanopartículas (NPs) dispersas em OB foram caracterizadas por espectroscopia ultravioleta visível (UV-VIS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Investigamos ainda as propriedades óticas não lineares do óleo de Buriti, bem como dos colóides de Au e Ag, através da técnica de varredura-Z, utilizando um laser de alta taxa de repetição. As imagens de MET confirmaram que a síntese por sputtering de Au e Ag em óleo de Buriti produziram satisfatoriamente NPs com diâmetros médios de 4,0 nm no caso das AuNPs e de 3.1 nm para o caso das AgNPs. Contudo, os espectros de UV-VIS mostraram apenas as bandas características do óleo de buriti, pois devido à absorção intensa que este óleo apresenta na região do verde, azul, violeta e ultravioleta do espectro eletromagnético e a baixa concentração dos metais nos colóides, os picos associados à ressonância de plasmons de superfície destas NPs foram encobertos. Tampouco foram encontradas mudanças significativas nos espectros de FT-IR, quando comparamos os espectros do OB com os espectros dos colides de Au e Ag.

As contribuições eletrônicas para os índices de refração não linear do óleo de buriti e dos colóides foram medidas usando um laser de Ti:Safira operando em regime "mode-locked", sintonizado em 792 nm, emitindo pulsos de 200 fs a uma taxa de repetição de 76MHz como fonte de excitação. Observou-se que, mesmo para muito baixo fator de preenchimento ($\sim 10^{-5}$), ambos colóides apresentaram maiores respostas de refração não linear, quando comparados com o óleo puro, mas com diferentes naturezas. Foi constatado que o colóide contendo AuNPs, com um fator de preenchimento de 1.05×10^{-5} , exibe um índice de refração não linear negativo, aproximadamente uma ordem de grandeza maior que o índice de refração não linear negativo do óleo de buriti. Entretanto, o colóide com as AgNPs, com um fator de preenchimento de 0.70×10^{-5} , apresentou uma resposta refrativa não linear positiva, com um módulo cerca de 3 vezes maior que o módulo de n_2 do óleo de Buriti. Esta diferença pode ser atribuída às distintas propriedades dielétricas que estes metais apresentam. Estes resultados mostram

que a mudança de metais no meio hospedeiro é um ponto relevante para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos que exploram a não linearidades óticas de origem eletrônica.

Palavras-Chave: Varredura Z. Nanopartículas de Ouro, Nanopartículas de Prata. Óleo de Buriti.

Abstract

In this work, it was performed the characterization of buriti oil (BO) and the synthesis and characterization of colloids consisted of Ag and Au dispersed in this oil, produced by sputtering technique without the addition of stabilizing agents and / or reducers. The nanoparticles (NPs) dispersed in OB were characterized by optical absorption spectroscopy (UV-VIS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), transmission electron microscopy (TEM). It was also investigated the optical properties of the nonlinear buriti oil, as well as of the Au and Ag colloids, by the Z-scan technique with a high repetition rate laser. The TEM images confirmed that the sputtering method produced satisfactorily colloids of Au nanoparticles (AuNP) and Ag nanoparticles (AgNP) dispersed in BO, presenting average diameters equal to 4.0 nm, for the AuNP, and 3.1 nm, for the AgNP. However,

UV-VIS spectra showed only the characteristic bands of buriti oil, because due to the intense absorption band that this oil presents in the green, blue, violet and ultraviolet regions of the electromagnetic spectrum and the low particles concentration in the colloids, the characteristics peaks associated to the surface plasmons resonance of the metallic NPs were hoodwinked. Moreover, no significant changes on the FT-IR spectra were observed, when the results for the BO and the colloids were compared.

The electronic contributions to the nonlinear refractive indexes of the buriti oil and colloids were measured using a laser Ti: Sapphire system operating in "mode-locked", tuned to 792 nm, emitting 200 fs pulses at a repetition rate of 76MHz as the excitation source. It was observed that, even for very low fill factor, both colloids showed higher refractive nonlinear responses when compared with the pure oil, but with different natures. It was verified that the AuNPs colloid, with 1.05×10^{-5} filling factor, exhibit a negative nonlinear refractive index, approximately one order of magnitude larger than the OB negative nonlinear refractive index. However, the AgNP colloid, with a 0.70×10^{-5} filling factor, presented a positive nonlinear refractive response, with a modulus three times larger than the buriti oil modulus of n_2 . This difference attributed to the distinct dielectric properties that these metals present. These results show that the change of metals in the host medium is an important aspect for the development of photonic devices operating on the electronic optical nonlinearities.

Keywords: Z-scan, gold nanoparticles, silver nanoparticles, buriti oil.

Lista de figuras

1.1.	Palmeiras, frutos e óleo de buriti.....	20
1.2.	Molécula de ácido oléico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico).....	22
1.3.	Creme solar de óleo de Buriti (a), Kit Natura Ekos Buriti (b).....	23
2.1.	Esquema de bombardeio em um equipamento de deposição mediante a técnica de Sputtering.....	30
2.2.	Processo de colisão entre os íons do plasma e os átomos da superfície do alvo: a) colisão ideal entre as partículas independentes, b) esquema das diferentes interações que podem acontecer no processo real da pulverização catódica de tipo inelástico.....	32
2.3.	A pulverização de acordo com Sigmund. No caso de partículas incidentes com baixa energia (a) entre 20-5000 eV existe um regime de colisão que envolve na maior parte das vezes uma só partícula em movimento e outra estacionária. Para energias intermediárias (b), 5-50 keV ocorrem às denominadas colisões em cascata linear, porém a colisão entre partículas em movimento é pouco provável. Finalmente, para $E > 50$ keV (c) ocorre um regime característico das altas energias onde a maior parte dos átomos, num determinado volume, está em movimento.....	35
2.4.	Variação de eficiência do sistema de pulverização catódica com a energia do bombardeio com íons de Ar^+ sobre diferentes matérias (alvos).....	36
2.5.	Absorção de luz.....	37
2.6.	Ilustração esquemática da ressonância de plasmon de superfície.....	38
2.7.	Esquema Básico de um Instrumento para Medir a Absorção, Sistema de Feixe Duplo.....	39
2.8.	Tipos de vibrações moleculares (+: indica movimento para fora da página, indica movimento para dentro da página).....	41
2.9.	Esquema do Interferômetro de Michelson.....	42
2.10.	Disposição de componentes ópticos em um MET básico.....	44
3.1.	Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração de um material com ressonância em ω_0	47
3.2.	Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.....	56
3.3.	Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração diminui com a intensidade.....	57

3.4.	Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível de energia virtual.....	58
3.5.	Arranjo experimental para varredura-Z.....	60
3.6.	Varredura-Z em uma amostra.....	61
3.7.	Aparato da técnica de varredura-Z configuração "fenda aberta".....	64
3.8.	Curvas de transmitância características para absorção não linear positiva e negativa.....	64
3.9.	(a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada Δx_{pv} como função do tempo normalizado, $\tau = \frac{t}{t_{co}}$ para $q= 1,2$ e 3	67
3.10.	Aparato experimental da técnica de varredura-Z usando lasers de alta taxa de repetição.....	68
3.11.	Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.....	69
3.12.	Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) antes e (b) depois do foco.....	70
3.13.	Curva de varredura-Z mostrando a evolução temporal.....	70
4.1.	Dois regimes de nucleação e crescimento de AuNPs por pulverização catódica depositados sobre o óleo de rícino com aumento de tempo, onde (a) nucleação começa na interface óleo / vácuo e (b) na fase de grandes quantidades de líquido.....	74
4.2.	Imagem e histograma obtidos por TEM das AuNPs sintetizadas por sputtering a 10 mA de corrente elétrica. O diâmetro médios após do sputtering é de 4.0 nm.....	74
4.3.	Imagem e histograma obtidos por TEM das AgNPs sintetizadas por sputtering a 10 mA de corrente elétrica. O diâmetro médios após do sputtering é de 3.1 nm.....	76
4.4.	Espectro de absorbância UV-VIS do óleo de Buriti A seta indica o comprimento de onda utilizado (792 nm).....	77
4.5.	Espectro de absorção linear de AgNPs dispersos em óleo de Buriti. A seta indica o comprimento de onda utilizado (792nm).....	78
4.6.	Espectro de absorção linear de AuNPs dispersos em óleo de Buriti. A seta indica o comprimento de onda utilizado (792nm).....	78
4.7.	Espectro de FT-IR do óleo de Buriti.....	79
4.8.	Espectro de FT-IR do óleo de Buriti, comparado com os espectros das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti.....	80
4.9.	Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear.....	81

4.10. Curvas de varredura-Z na configuração "fenda aberta". a) Óleo de Buriti ($I_0 = 7.4$ GW/cm ²), b) Colóides de AuNPs ($I_0 = 0.9$ GW/cm ²), b) Colóides de AgNPs ($I_0 = 2.7$ GW/cm ²).....	82
4.11. Arranjo experimental da técnica de varredura-Z dependente do tempo utilizada nas medidas das propriedades óticas não lineares.....	84
4.12. Curvas de varredura Z na configuração "fenda fechada". a) Óleo de Buriti ($I_0 = 7.4$ GW/cm ²), b) Colóides de AuNPs ($I_0 = 0.9$ GW/cm ²), b) Colóides de AgNPs ($I_0 = 2.7$ GW/cm ²).....	85

Lista de Tabelas

1. Composição do Óleo de Buriti.....21
2. Valores calculados dos índices de refração não linear do Óleo de Buriti e dos colóides de ouro e prata.....86
3. Comparação com resultados de outros sistemas.....87

Sumário

INTRODUÇÃO GERAL.....	18
1. ÓLEO DE BURITI E NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.	20
1.1. Introdução	20
1.2. Óleo de buriti.....	20
1.3. Propiedades do óleo de buriti.....	22
1.4. Nanopartículas de ouro e prata.....	23
1.5. Síntese de Nanopartículas em óleos de vegetais.....	25
2. SÍNTESE E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	28
2.1. Introdução.....	28
2.2. Síntese por sputtering.....	28
2.2.1. Mecanismo físico do sputtering.....	28
2.3. Espectroscopia ultravioleta e visível (UV-VIS).....	37
2.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT –	
IR).....	40
2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	43
3. INTRODUÇÃO À ÓTICA NÃO LINEAR.....	45
3.1. Introdução.....	45
3.2. Noções básicas de ótica não linear.....	45
3.3. Efeitos óticos não lineares de terceira ordem.....	51
3.3.1. Refração.....	52
3.3.2. Autofocalização e autodesfocalização.....	55
3.3.3. Absorção.....	57
3.4. A técnica de varredura-Z.....	59
3.4.1. Varredura-Z, descrição geral.....	59
3.4.2. Varredura-Z com gerenciamento de efeito térmico.....	65

4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO LINEARES DE NANOPARTICULAS DE OURO E PRATA EM ÓLEO DE BURITI.....	72
4.1. Introdução.....	72
4.2. Síntese de Nanopartículas de AgNPs e AgNPs em óleo de Buriti.....	72
4.3. Caracterização morfológica das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti por MET.....	75
4.4. Medidas de espectroscopia do óleo de Buriti e das AgNPs e AgNPs em óleo de Buriti por UV-VIS.....	76
4.5. Caracterização da composição do óleo de Buriti e das AgNPs e AgNPs em óleo de Buriti por FTIR.....	79
4.6. Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti por Varredura-Z.....	81
4.6.1. Medidas do coeficiente de absorção não linear α_2	81
4.6.2. Medidas do índice de refração não linear n_2	85
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	89
REFERÊNCIAS.....	91

Introdução Geral

As nanopartículas (NPs) metálicas são partículas com diâmetros menores que 100 nm compostas por materiais condutores. Estas exibem propriedades físicas e químicas únicas que dão origem a aplicações em diversas áreas, tais como em ótica não linear [1], eletrônica [2], catálise [3], medicina [4], etc.

Existem basicamente duas formas gerais para obter materiais na escala nanométrica: métodos químicos e métodos físicos. Um dos métodos químicos mais usados é a redução química, que está baseado na transformação de um complexo metálico para o estado de valência zero, mediante o uso de reagentes químicos redutores [5]. A síntese química é muito versátil para controlar o tamanho das NPs e permite uma variedade de aplicações, mas normalmente gera subprodutos prejudiciais, e em alguns casos, tóxicos que limita as aplicações, por exemplo, no campo da biologia [6].

Usando métodos físicos, é possível obter estruturas em escala nanométrica através da interação de materiais maciços com fótons, íons [7] ou lasers [8]. O emprego dos métodos físicos permite a produção de NPs de alta pureza, a qual depende somente da pureza do alvo e do líquido. Um dos métodos físicos usados atualmente na produção de NPs é a técnica de *sputtering* [9].

Dentre os diversos fenômenos associados à presença de NPs metálicas em meios materiais, podemos destacar a grande influência que elas exercem sobre as propriedades óticas de um sistema. Ao adicionar nanopartículas metálicas em um determinado hospedeiro, podemos observar alterações das propriedades refrativas e absorptivas lineares e não lineares, como, por exemplo, o aumento significativo no índice de refração não linear, tanto de origem eletrônica quanto de origem térmica. Apesar de que vários sistemas coloidais de nanopartículas metálicas já foram estudados, a influência do tamanho e forma das nanopartículas sobre as propriedades óticas não lineares refrativas ainda não foram totalmente elucidadas.

Este trabalho tem por objetivo caracterizar as propriedades óticas de sistemas coloidais compostos por nanopartículas de ouro e prata dispersas em óleo de buriti, sintetizado pela técnica de *sputtering*. Caracterizamos estes colóides usando técnicas de microscopia e espectroscopia. Investigamos também as propriedades óticas não

lineares dos sistemas produzidos e avaliamos seu potencial de utilização para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

No Capítulo 1, faremos uma breve abordagem das propriedades e algumas aplicações do Óleo de Buriti. Também estudaremos alguns conceitos básicos e aplicações sobre as nanopartículas de ouro e prata, finalizando com um levantamento bibliográfico de alguns trabalhos feitos em óleos vegetais.

No Capítulo 2, apresentaremos aspectos teóricos relacionados com a técnica de *sputtering*. Também faremos uma pequena abordagem às técnicas de caracterização utilizadas: Espectroscopia ultravioleta e visível (UV-VIS), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

No capítulo 3, faremos uma breve introdução teórica sobre ótica não linear. Discorreremos a respeito de alguns fenômenos óticos não lineares de terceira ordem e apresentamos a técnica de Varredura-Z, utilizada na caracterização das propriedades óticas não lineares do Óleo de Buriti e das NPs em OB.

No capítulo 4, apresentaremos e discutiremos os resultados das medidas de caracterização obtidas por UV-VIS, FT-IR, MET e das propriedades óticas não lineares dos compósitos estudados. Por fim, no capítulo 5, apresentaremos as conclusões gerais e as perspectivas deste trabalho.

Capítulo I

Óleo de Buriti e Nanopartículas metálicas.

1.1. Introdução

Neste capítulo, descreveremos brevemente algumas das propriedades e aplicações do Óleo de Buriti. Também faremos uma abordagem das características, propriedades e aplicações das nanopartículas de Au e Ag e por último apresentaremos uma descrição de alguns trabalhos feitos com nanopartículas metálicas em óleos vegetais fabricadas por técnicas físicas.

1.2. Óleo de Buriti.

A palmeira de buriti, conhecida também como miriti, pode chegar entre 35 á 40 m de altura, com ramos de 10 a 20 folhas, cada uma com 5 a 6 m de comprimento, gerando 3 a 4 cachos com 800 a 1000 frutos cada, sendo estes variando entre 5 a 7 cm de diâmetro, e 40 a 85 g cada (Figura 1.1). A polpa deste fruto é consumida pela população local em doces e sucos [10]. Ela é muito rica em ácido oléico (AO) (72,5%), um tipo de ácido graxo monoinsaturado também presente no azeite de oliva.

Figura. 1.1: Palmeiras, frutos e óleo de buriti.



Fonte: Referencia 10.

O óleo extraído da polpa dos frutos de buriti desperta interesse devido à sua composição química e farmacológica. Rico em carotenóides, ácidos graxos e tocoferol, sugerindo uma boa perspectiva na utilização desse produto como alternativa terapêutica e cosmética [11]. A tabela I mostra a composição do óleo de buriti.

Tabela 1: Composição do Óleo de Buriti .

Substancia	Quantidades
Carotenoides (ppm)	1707
Tocoferóis (ppm)	800
Ácidos graxos (%)	
Saturados	
• Mirístico	0.1
• Palmítico	17.24 – 19.2
• Esteárico	2.0
Não saturados	
• Oléico	73.3 – 78.73
• Linoléico	2.4 – 3.94
• Linolénico	2.2

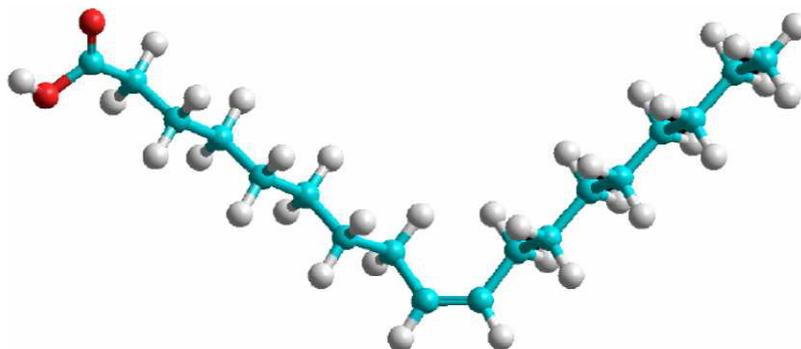
Fonte: Referencia 12.

Os carotenóides são responsáveis por funções que vão desde a absorção da energia luminosa ao transporte de oxigênio, até as funções relacionadas à pigmentação natural. O betacaroteno é precursor da vitamina A, sendo a betacaroteno um agente captador do oxigênio *singleto* e dos radicais-livres. Devido à sua composição natural antioxidante, ele evita a oxidação das gorduras insaturadas que produzem lipídeos peroxidados. Estas substâncias produzem ligações cruzadas com o colágeno, resultando na diminuição da elasticidade da pele e acarretando o envelhecimento cutâneo [13]. O betacaroteno é um dos mais poderosos antioxidantes, conhecido por sua grande capacidade de renovação celular e funciona como um excelente espoliante natural.

O ácido oléico é um ácido graxo de cadeia longa apresentando 18 carbonos em sua estrutura. Ele é monoinsaturado por possuir uma dupla ligação no nono carbono de sua cadeia (Figura 1.2). É também um ácido carboxílico por possuir um grupo funcional COOH. O AO destaca-se como um dos ácidos graxos mais amplamente distribuídos na natureza. Além disso, é considerado fonte natural rica em betacaroteno (30 mg/100 gr de polpa), superando a cenoura em 5 vezes (6,6 mg/100 gr de polpa).

No óleo de buriti, a concentração é bem maior e alcança 118 miligramas/100 gr de óleo.

Figura 1.2- Molécula de ácido oléico na forma cis (cis-9-ácido octadecanóico).



Fonte: Referencia 13.

1.3. Propriedades do Óleo de Buriti.

Os princípios ativos das aplicações médicas e cosméticas do óleo de Buriti estão associados aos carotenóides que propiciam vitalidade e proteção natural à pele. Estes são antirradicais livres lipossolúveis, com efeito, anti-irritante comprovado, além de atuarem positivamente no sistema imunológico. É também conhecido que o uso deste óleo reduz problemas relacionados a doenças coronarianas [14]. Outra característica importante do óleo é a sua alta estabilidade oxidativa. O óleo de Buriti promove aumento e melhora na elasticidade cutânea e principalmente minimiza e previne o ressecamento da pele que diariamente é exposta à radiação solar e a outros fatores prejudiciais. O óleo de buriti também lubrifica e regenera a barreira hidrolipídica da pele frequentemente submetida a lesões [15]. Devido à sua capacidade de absorver radiações na faixa de luz visível e ultravioleta o óleo de buriti se torna para indústria cosmética um eficiente filtro solar que diminui o ressecamento da pele. Ele pode ser utilizado em produtos solares e pós-solares (Figura 1.3 (a)), de onde se espera um alívio à pele avermelhada pelo sol e um efeito protetor natural aos danos causados por a radiação UV, justamente por apresentar propriedades foto protetoras [16]. Pode ser aplicado em protetores solares, cremes e loções de uso diário, óleo de banho, sabonetes (Figura 1.3 (b)).

Figura 1.3: Creme solar de óleo de Buriti (a), Kit Natura Ekos Buriti (b).



Fonte: Referencia 16.

1.4. Nanopartículas de ouro (AuNPs) e prata (AgNPs).

Na nano escala surgem novos fenômenos que não aparecem em macroescala. As mudanças mais importantes de comportamento são causadas não apenas pela ordem de grandeza de redução de tamanho, mas por novos fenômenos intrínsecos observados que não são necessariamente previsíveis a partir do comportamento apresentado em escalas maiores. Essa alteração de comportamento está relacionada com as forças naturais fundamentais (gravidade, atrito, eletrostática, etc.) que mudam de importância quando a escala é reduzida [17].

Os efeitos quânticos relativos ao tamanho nanométrico dos materiais fazem com que a estrutura eletrônica normal seja substituída por uma série de níveis eletrônicos discretos. Outro aspecto relevante em nanoescala é o aumento da área superficial em relação ao volume da nanoestrutura, que provoca um aumento significativo em sua reatividade. Esse aumento na reatividade pode proporcionar uma redução na temperatura de processamento de certos materiais, reduzindo, portanto, gastos com energia, bem como possibilitando a moldagem a frio de muitos materiais tradicionais. Enquanto os efeitos de tamanho descrevem as propriedades físicas dos materiais nanoestruturados, os efeitos induzidos pelo aumento na área superficial desempenham um papel eminente em processos químicos, especialmente em catálise heterogênea e sensores. Os primeiros efeitos podem ser observados utilizando-se medidas das propriedades físicas como propriedades mecânicas, óticas, elétricas, magnéticas,

enquanto os últimos podem ser observados por meio de medidas das propriedades termodinâmicas como pressão de vapor, calor específico, condutividade, estabilidade térmica e ponto de fusão.

As nanopartículas metálicas apresentam propriedades distintas dos materiais à escala macroscópica, o que as torna elementos relevantes para diversas aplicações, em particular em biossensores, electrocatálise e no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos [18]. Diversas destas aplicações estão associadas à excitação de plasmons de superfície nestas nanoestruturas metálicas, que ocorre em decorrência do acoplamento de ondas eletromagnéticas e os elétrons na superfície do metal. Entre os metais mais usualmente estudados temos, Au, Pt, Pd, Ag, [19,20], onde destacam-se o Au e a Ag.

As AuNPs podem ser produzidas com distintos tamanhos e formas e ser facilmente funcionalizadas, podendo ser ligadas a anticorpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc. Por todos estes fatores, as AuNPs despertam um grande interesse no campo da biomedicina. As AuNPs apresentam um extraordinário potencial como agentes foto terapêuticos no tratamento do câncer, assim como para a elaboração de nanoestruturas úteis para o transporte seletivo de fármacos e macromoléculas terapêuticas (DNA, RNA...) [21,22,23]. As AuNPs também destacam-se na elaboração de sistemas transportadores inteligentes que permitem controlar o espaço e o tempo da liberação do composto terapêutico associado, já que esta é desencadeada por um estímulo biológico interno, por exemplo uma variação na concentração de glutatona entre o exterior e o interior da célula, ou por ativação de um estímulo externo por exemplo luz laser [24]. Nos últimos anos a comunidade científica, tem mostrado notável interesse nas pesquisas e aplicações das AuNPs na detecção precoce, diagnóstico e tratamento de câncer [25,26].

As AgNPs também têm sido bastante estudadas devido às suas propriedades e aplicações. Os estudos recentes têm mostrado que a Prata na forma de nanopartículas são altamente efetivas como agentes antimicrobiano contra bactérias e vírus [27]. As inúmeras técnicas atuais de produção de nanopartículas permitem a obtenção de diferentes tamanhos e formas geométricas. Entre elas uma das, mais usadas é método de redução química, onde o AgNO_3 (Nitrato de Prata) é reduzido por NaBH_4 (

Borohidreto de Sódio) ou $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (Citrato de Sódio). Outros métodos incluem o uso de micro-ondas, eletrolises de sais de prata e foto redução de íons de Ag.

Além das aplicações médicas e biológicas, colóides e materiais sólidos contendo nanopartículas de ouro e prata também vêm sendo intensamente investigados objetivando o desenvolvimento de dispositivos ópticos não lineares [28]. A presença destas NPs invariavelmente aumenta de forma significativa a resposta ótica não linear do hospedeiro, devido ao intenso aumento do campo elétrico da luz nas vizinhanças das partículas e à própria resposta não linear intensa que estes metais possuem. Diversos estudos evidenciaram aumentos de até duas ordens de grandeza no valor do índice de refração não linear, do coeficiente de absorção não linear e do efeito termo-ótico em sistemas contendo AuNP [29] e AgNP [30], demonstrando o grande potencial que estes materiais nanoestruturados apresentam para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos não lineares, como chaves totalmente óticas, limitadores óticos, etc.

1.5. Síntese de Nanopartículas em óleos de vegetais.

A síntese de sistemas coloidais contendo NPs metálicas tem sido intensamente investigada nos últimos anos, devido às propriedades físico-químicas únicas que estes sistemas apresentam [31]. Em particular, o uso de NPs metálicas sintetizadas e estabilizadas em líquidos biocompatíveis é essencial para aplicações nos campos da biologia e medicina [32].

Na maioria dos casos, soluções coloidais contendo NPs metálicas são sintetizadas quimicamente pela decomposição ou redução de complexos metálicos, geralmente empregando agentes redutores externos de alta toxicidade [32, 33], ou solventes que contaminam a superfície das partículas causando riscos biológicos e, em alguns casos, ambientais. Com a exceção de alguns poucos trabalhos [34], é difícil encontrar métodos totalmente favoráveis para a síntese e estabilização de NPs metálicas em solução.

Por este motivo, os métodos físicos emergem como uma importante alternativa na síntese de NPs biocompatíveis, uma vez que não é necessário o uso de reagentes químicos, tais como agentes redutores, sais metálicos ou mesmo agentes estabilizantes. A pureza no produto final dependerá apenas da pureza do material alvo e da matriz líquida. Além disso, para garantir a biocompatibilidade é necessário o uso

de um líquido biocompatível como substrato, o que não se pode ser obtido com líquidos iônicos e óleo de silicone.

Basicamente, nos métodos físicos, os materiais maciços são transformados para a escala nanométrica através de diferentes processos, tais como, moagem mecânica, aquecimento, interação com fótons e interação com íons. Como implícito em seu próprio nome, a moagem mecânica baseia-se na trituração de partículas massivas iniciais até que sejam finamente divididas em partículas nanométricas. No caso da interação com fótons, é possível produzir nanopartículas a partir de um material macroscópico usando a técnica de ablação a *laser* (AL) ou pela fragmentação de partículas induzida pela incidência de um *laser*. Porém, a transformação da matéria pela interação com íons se baseia na transferência de momento após colisão entre íons e materiais maciços. Nesta interação, são arrancados átomos ou pequenos aglomerados do material alvo. Estes são direcionados a um substrato, produzindo-se, assim, a nanoestrutura. Duas técnicas baseadas na interação com íons merecem ser destacadas: feixe de íons e *sputtering* [35,36].

Para a síntese de NPs metálicas em meios biocompatíveis, as técnicas de *sputtering e ablação laser* são boas alternativas, pois não fazem uso de agentes químicos redutores. Usando-as, é possível produzir colóides estáveis, com baixo teor de impurezas e tempo curto de processamento. .

Por exemplo, Zamiri e colaboradores produziram AgNPs, de aproximadamente 5 nm de diâmetro, de dissolvidas em Óleo de Ricino [37] por ablação laser. Este trabalho foi realizado usando um laser pulsado de Nd-YAG, com um comprimento de onda de 1064 nm a uma frequência de 10Hz, com um tempo de síntese de apenas 10 minutos.

Este mesmo grupo também demonstrou a síntese de AgNPs em óleo coco [38], usando esta mesma técnica. Foi observado que o tamanho das partículas produzidas diminuía à medida que o tempo de exposição do laser foi crescido. Partículas com 6,33 nm, 5,18 nm e 4,84 nm, dispersas em óleo de coco, foram obtidas para tempos de exposição iguais a 15, 30 e 45 minutos, respectivamente.

Wender e colaboradores sintetizaram NPs por *sputtering* em diferentes óleos vegetais, óleos de arroz, soja, canola, triglicerídeo caprílico/cáprico (TCC) e girassol [39]. O uso destes óleos apresenta diversas vantagens, principalmente, sua abundância e baixo custo aliados ao poder de estabilização de NPs. No referido trabalho, foram produzidas AuNPs com diâmetros variando entre 2 e 5 nm, com um tempo de síntese de 150 s. Observou-se ainda que o óleo usado determinava o diâmetro das partículas produzidas na seguinte sequência arroz < soja < canola < TCC < girassol.

As propriedades óticas não lineares de colóides de nanopartículas metálicas dispersas em óleos vegetais, produzidas por *sputtering*, também vêm sendo investigadas. Castro e colaboradores [29] estudaram a influência do fator de preenchimento das partículas sobre a refração não linear de origem eletrônica e térmica de AuNP, de 3.8 nm de diâmetro, dispersas em óleo de mamona, utilizando a técnica de varredura-z com gerenciamento térmico. Foi observado que, tanto a resposta eletrônica, quanto a térmica aumentam com a presença de AuNP, mas que as NPs produzidas apresentaram respostas individuais maior para a contribuição eletrônica e menor para a térmica, do que outros sistemas coloidais reportados na literatura. Este resultado demonstrou que tal sistema é extremamente promissor para o desenvolvimento de aplicações óticas não lineares ultra-rápidas.

Em resumo, sistemas coloidais de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos orgânicos apresentam propriedades físicas e químicas bastante interessantes para o desenvolvimento de diversas aplicações. A utilização de um método de síntese físico possibilita a obtenção de sistemas nanoestruturados livres de impurezas e com propriedades físicas ainda não totalmente exploradas sendo, portanto, de grande interesse para a pesquisa básica e aplicada.

Capítulo II

Síntese e técnicas de caracterização

2.1. Introdução

Neste capítulo, descreveremos os conceitos básicos da técnica de *Sputtering*, discutiremos o funcionamento e o mecanismo físico desta técnica, além de fazer uma breve descrição das técnicas utilizadas nas análises das amostras sintetizadas, a saber: espectroscopia ultravioleta visível (UV-VIS), espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

2.2. Síntese por *Sputtering*

Sempre que a superfície de um material sólido é bombardeada por átomos ou íons com energias de alguns eV ou KeV ocorrerá erosão da mesma, através da remoção de alguns átomos superficiais. Este fenômeno denomina-se pulverização (“*sputtering*”). Designa-se por alvo, o material a ser pulverizado, que é colocado numa câmara de vácuo juntamente com os materiais que se pretendem revestir, denominados de substratos. As espécies mais utilizadas neste bombardeamento são átomos inertes e pesados. Inertes de modo a reduzir a possibilidade de reação com outros íons do plasma e pesados por possuírem um maior momento linear no momento de impacto com o alvo. Por estas razões o Argônio é um dos gases mais utilizados para esta finalidade. Para ionizar os átomos, efetua-se uma descarga elétrica, a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo. Atualmente, a fabricação de materiais por pulverização catódica é um dos processos mais usuais de produção na indústria e nos laboratórios.

Pode-se melhorar a eficiência do processo de ionização com a aplicação de um campo magnético no alvo através da colocação de magnetos. Isto vai provocar um confinamento magnético do plasma, obrigando os elétrons a descrever trajetórias do tipo helicoidal à volta das linhas de força do campo magnético. O percurso percorrido pelos elétrons até atingirem o alvo, embora restrito às proximidades do alvo, vai ser, assim, bastante superior à distância entre o cátodo e o ânodo, aumentando significativamente a probabilidade de colisão dos elétrons com os átomos de gás e a

consequente ionização destes últimos. Este fato vai permitir a pulverização a tensões de trabalho relativamente mais baixas (na ordem dos 500 a 600 V), a par de uma redução no bombardeamento do substrato pelos elétrons. Por outro lado, o aumento da densidade iônica acontece somente numa zona muito próxima do alvo onde os íons terão grande probabilidade de serem atraídos pelo cátodo. A interação com a superfície do material (através do intercâmbio de momento linear) faz com que alguns dos átomos se desprendam e finalmente se depositem sobre um substrato [40]. Permitindo, desta forma, o aumento da taxa de deposição e a diminuição da pressão de trabalho. Com isso, ocorre uma redução da possibilidade de contaminação no momento da deposição.

As etapas individuais do processo de *sputtering* são as seguintes:

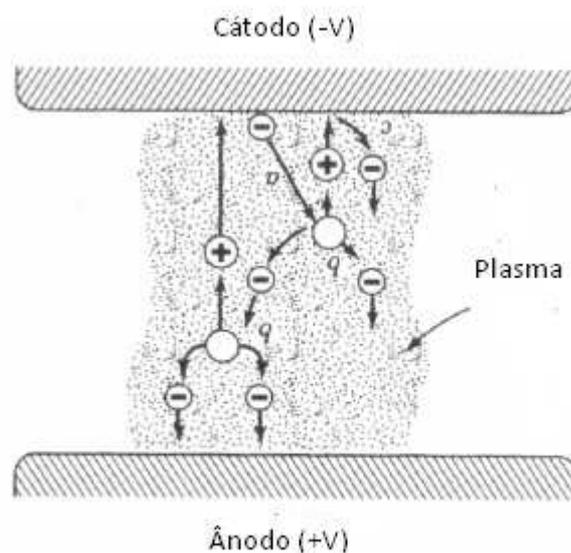
- 1) Geração de um plasma (por ddp em gás).
- 2) Aceleração dos íons positivos para um alvo (cátodo).
- 3) Ejeção de átomos do alvo (transferência de momento linear).
- 4) Difusão de átomos ejetados pelo gás.
- 5) Deposição no substrato.

Este método permite sintetizar todo tipo de materiais, simples ou compostos, condutores ou isolantes, sobre qualquer tipo de substrato, isolante ou condutor, que possa ser colocado no vácuo e esquentado entre 50°C e 70°C.

A figura 2.1 mostra um esquema de descarga elétrica em um sistema de *sputtering*. Pode-se observar o eletrodo superior, que está conectado ao terminal negativo da fonte de alimentação, atuando como cátodo e formado pelo material a evaporar. Este cátodo, também denominado alvo, está submetido ao bombardeio intenso dos íons positivos que são acelerados como consequência da diferença do potencial associada à descarga sofrida no interior da câmara de *sputtering*. No plasma, estes elétrons têm energia suficiente para produzir novos íons mediante os processos de ionização em cascata por impacto com os átomos do gás, compensando esta perda de carga produzida por colisões das espécies carregadas nas paredes da câmara de vácuo e nos eletrodos. Por estes motivos, diz-se então que a carga é auto-sustentável.

O gás da descarga geralmente é um gás inerte de massa elevada, com o objetivo de aumentar a transferência de momento cinético aos átomos do alvo. Os substratos nos quais se fará a deposição são colocados sobre o ânodo, mas também podem ser colocados sobre um suporte auxiliar a frente do cátodo. O eletrodo que atua como ânodo é formado por um material condutor, geralmente aço inoxidável. A configuração dos eletrodos é apresentada na figura 2.1.

Figura 2.1: Esquema de bombardeio em um equipamento de deposição mediante a técnica de *sputtering*.



Fonte: Referencia 40.

Entre as vantagens mais destacadas da técnica, é importante mencionar [40]:

- 1) Deposição a temperatura baixa (sem precisar esquentar muito o alvo). De fato, em alguns casos precisa-se refrigerar o cátodo devido à energia produzida pelo bombardeio iônico.
- 2) Versatilidade para evaporar materiais muito diversos, incluindo materiais de alto ponto de fusão.
- 3) Deposição de misturas e ligas mantendo a composição do alvo.
- 4) A possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas permite sintetizar materiais de elevada pureza.

A técnica de *Sputtering* se apresenta como uma das técnicas mais avançadas e com melhores características para efetuar a deposição de um grande número de materiais em forma de filmes finos. Este é motivo para o alto grau de popularidade alcançado nos últimos anos, tanto em laboratórios de pesquisa, como em numerosas aplicações industriais.

O Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMAT) da UFAL conta com um equipamento de *Sputtering* QUICK COATER SC-701 da SANYU ELECTRON, com as seguintes características:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1) Tipo de Sputtering | DC / AC sputtering. |
| 2) Tipo Etching | DC / AC Etching. |
| 3) Cátodo | Φ 2 inch / counter electrode. |
| 4) Alvo Sputtering | Standard: Φ 49 mm / Au, Ag, Pd, Pd/Pt |
| 5) Alvo Etching | Standard: Φ 50 mm / Al. |
| 6) Fonte de alimentação de alta tensão | 1KV / 0 ~ 20 mA. |
| 7) Controlador de tempo | 0 ~ 15min / continuous. |
| 8) Mecanismo de regulação do gás | Needle valve |
| 9) Grau de vácuo | 10 Pa / 10^{-1} mbar. |

Este foi o equipamento usado para a produção das nanopartículas metálicas dispersas em óleo de buriti investigadas nesta dissertação.

2.2.1. Mecanismo Básico do Sputtering.

Como já sabemos, no processo de *Sputtering*, os íons positivos do plasma são acelerados para o catodo, bombardeando a superfície. Como consequência do bombardeio, existe uma transferência de energia e momento dos íons aos átomos da superfície do alvo, o que acarreta na ejeção dos átomos quando a energia transferida é suficiente para superar a energia local de enlace [40].

A Fig. 2.2(a) esquematiza a situação inicial, onde é suposto que os íons incidentes têm massa m_i e alcançam a superfície com velocidade v_i . Considera-se também que os átomos do alvo, de massa m_b , estão em repouso e são independentes. Em um processo de colisão ideal entre duas partículas independentes, do tipo elástica com $m_i > m_b$, a partícula incidente depois do choque muda sua velocidade para v_i' determinada pela equação

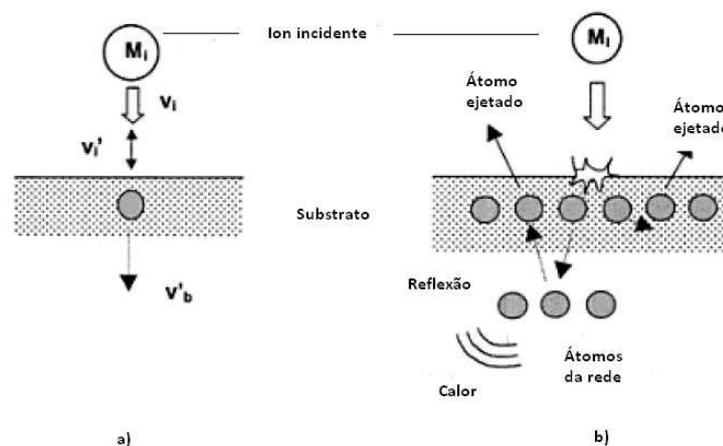
$$v_i' = \left(\frac{m_i - m_b}{m_i + m_b} \right) v_i. \quad (2.1)$$

Ao mesmo tempo, a partícula do alvo, inicialmente em repouso, sofre um empurrão para o interior, movendo-se após a colisão com uma velocidade

$$v_b' = \left(\frac{2m_i}{m_i + m_b} \right) v_i. \quad (2.2)$$

A troca de momentos alcança o valor máximo, quando ambas as partículas tem a mesma massa. Assim, é conveniente usar um gás com massa elevada, como o Argônio (Ar).

Figura. 2.2: Processo de colisão entre os íons do plasma e os átomos da superfície do alvo: a) colisão ideal entre das partículas independentes, b) esquema das diferentes interações que podem acontecer no processo real da pulverização catódica, do tipo inelástico.



Fonte: Referencia 40.

O processo de colisão no caso real na pulverização catódica é muito mais complexo (Fig. 2.2(b)). No caso ideal, não existe possibilidade de que a partícula bombardeada saia no mesmo sentido que a partícula incidente. Porém, esta situação é aceitável quando se considera uma sequência de colisões múltiplas entre os átomos do alvo, que estão unidos entre si com certa energia de ligação [41].

Dois fenômenos importantes podem contribuir para a ejeção dos átomos do alvo na pulverização catódica: i) a interação direta de baixa energia, onde a partícula incidente interage simultaneamente com dois átomos da superfície com certa inclinação, transferindo uma componente lateral do momento a um átomo vizinho, iniciando, assim, a ejeção em um efeito tipo pá; ii) a interação de maior energia envolvendo um grande número de átomos em uma colisão em cascata, provocando a ejeção dos átomos como consequência de um efeito de reflexão de um átomo do interior. Em ambos os casos, altera-se, em maior ou menor grau, o estado de vibração dos átomos que se encontram nas proximidades da superfície.

Estes processos inerentes às colisões são dependentes não só da energia e massa dos íons incidentes, mas também do respectivo ângulo de incidência e de alguns dados intrínsecos ao material do alvo, tais como: massa dos átomos, textura, orientação e estrutura eletrônica do alvo. As partículas pulverizadas a partir do alvo são predominantemente átomos no estado fundamental, sendo a contribuição iônica $\leq 5\%$, não excluindo a possibilidade de ejeção de uma pequena fração na forma de um aglomerado de átomos (cluster).

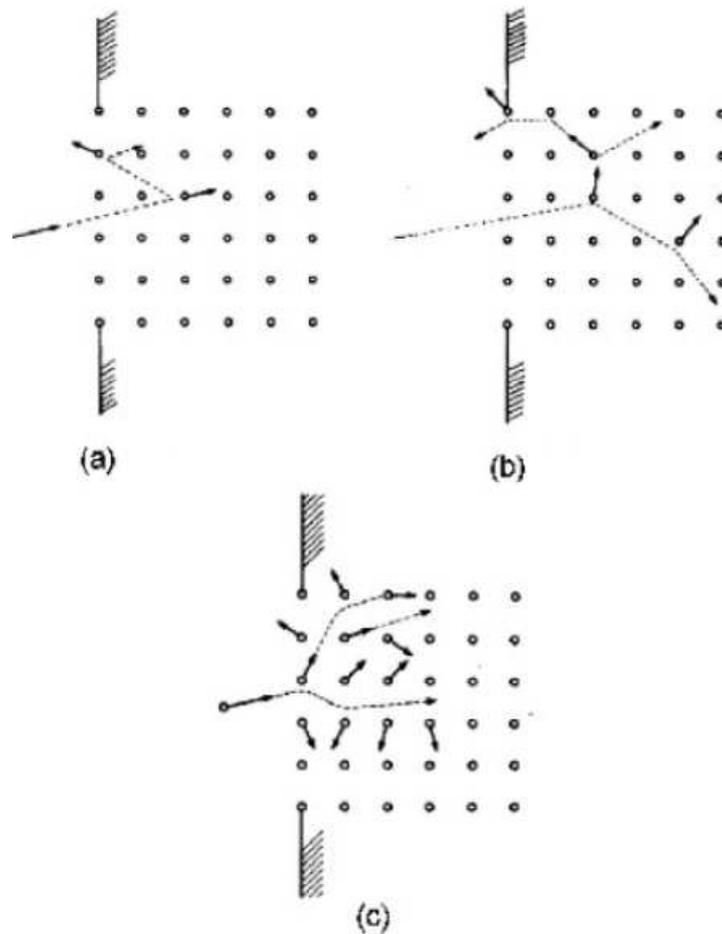
Para melhor compreender o fenômeno da pulverização catódica em escala atômica, pode-se elaborar uma estreita analogia entre esta situação e a que ocorre durante as colisões sucessivas de bolas de bilhar, transferindo desta forma o momento linear das partículas incidentes para as partículas do alvo. No caso de alvos constituídos por elementos metálicos, os processos de colisão elástica são os mais importantes já que o íon incidente interage com o átomo do alvo durante 10^{-14} s, tempo este relativamente superior ao tempo de relaxação dos elétrons de condução ($\sim 10^{-19}$ s). Mesmo que uma partícula incidente perca uma parte da sua energia ao excitar elétrons, esta energia é de imediato absorvida por todos os elétrons impossibilitando os átomos de ejetarem.

A pulverização por colisão única (Fig. 2.3 a) ocorre mediante um mínimo de energia das partículas incidentes, na ordem de 20 a 40 eV. Deste modo é possível

transferir, aos átomos do alvo, energia suficiente para vencer as forças de ligação que os mantêm presos, que é da ordem de 2-10 eV. Para faixas de energia entre os 5 - 50 keV, caso da pulverização em cascata linear (Fig. 2.3 b), é notável o aumento do rendimento de pulverização. Esse fato se deve a perda de energia das partículas incidentes, que ocorre essencialmente devido à interação destas com os núcleos dos átomos do alvo. Portanto, todas as ligações próximas do ponto de impacto são desfeitas devido às colisões em cascata. A densidade de partículas é tão grande que consegue gerar segundas e subsequentes colisões entre os átomos de recuo e os átomos do alvo [42].

Pelo fato da fração de colisões que resultam em pulverização ser muito pequena, parte da energia transferida para os átomos do alvo é transformada em calor, provocando um aquecimento excessivo deste. Para resolver este problema, o alvo está normalmente associado a um sistema de refrigeração. Acima dos 50 keV, sucede o inverso. Para esta gama de energia, as partículas incidentes perdem energia essencialmente por interação com os elétrons, incrementando assim o seu poder de penetração no material do alvo. Como consequência, as colisões com os átomos do alvo ocorrem a maiores profundidades, impossibilitando os átomos de se ejetarem, resultando, assim, na implantação da partícula incidente no interior do alvo (fig. 2.3 c).

Figura. 2.3: A pulverização de acordo com Sigmund [42]. No caso de partículas incidentes com baixa energia (a), entre 20-5000 eV, existe um regime de colisão que envolve na maior parte das vezes uma só partícula em movimento e outra estacionária. Para energias intermediárias (b), 5-50 keV, ocorrem às denominadas colisões em cascata linear, porém a colisão entre partículas em movimento é pouco provável. Finalmente, para $E > 50$ keV (c), ocorre um regime característico das altas energias onde a maior parte dos átomos, num determinado volume, está em movimento.



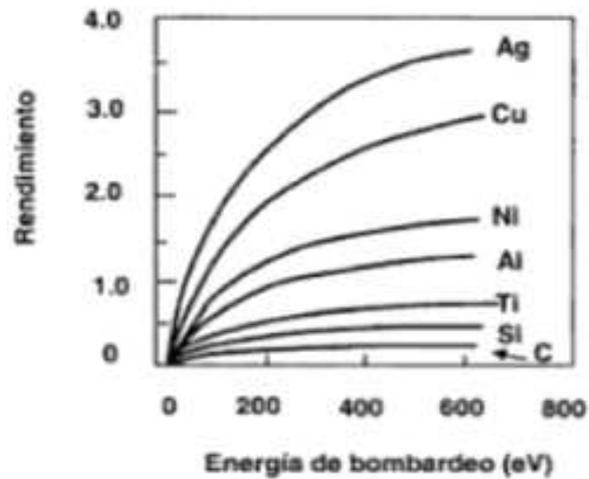
Fonte: Referencia 42.

É difícil fazer um cálculo teórico desta magnitude, porém, através determinadas aproximações, é possível obter um valor para a dependência da eficiência com as condições de bombardeio. Uma fórmula aproximada para o rendimento do sistema de pulverização catódica é dada por:

$$S = k \frac{m_i m_b}{(m_i + m_b)^2} \left(\frac{E_i}{E_{lig}} \right) f(m_b/m_i), \quad (2.3)$$

onde K é uma constante com um valor aproximado de 0,1~0,3, m_i e m_b são as massas atômicas das partículas incidentes e do alvo respectivamente.

Figura. 2.4: Variação de eficiência do sistema de pulverização catódica com a energia do bombardeio com íons de Ar^+ sobre diferentes matérias (alvos).



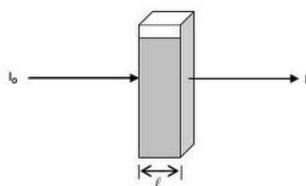
Fonte: Referencia 40.

O processo de pulverização catódica depende fundamentalmente da natureza do alvo, da energia de ligação, da energia e da massa das partículas de bombardeio, e de outros fatores tais como a topografia da superfície. Na figura 2.4, são apresentados os valores experimentais do rendimento de um sistema de pulverização catódica, em função da energia de bombardeio para uma serie de metais, tipicamente utilizados na fabricação de filmes. Onde, o valor de S aumenta com a energia dos íons e depende estritamente da natureza do alvo [40].

2.3. Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-VIS).

Por meio da espectrofotometria, componentes desconhecidos de uma substância podem ser identificados por seus espectros característicos ao ultravioleta, visível, ou infravermelho. Quando um feixe de luz monocromática atravessa uma substância, parte da luz é absorvida e o restante é transmitido. A absorção de luz depende basicamente da concentração das moléculas absorventes e da espessura do material analisado (caminho óptico).

Figura 1.5 - Absorção de luz



Fonte: Autor (2012).

Onde:

i_0 = Feixe de luz incidente;

i = Feixe de luz transmitido;

l = Espessura da solução ou caminho óptico.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-VIS) utiliza radiação eletromagnética cujos comprimentos variam entre 200 a 780 *nm*. Quando estimulada com esse tipo radiação, as moléculas do composto podem sofrer transições eletrônicas por meio de absorção de energia. Nos átomos e nas moléculas, os elétrons “giram” ao redor de seus núcleos em níveis definidos de energia, de acordo com a teoria quântica. Sendo a energia dos elétrons mínima, os elétrons se encontram no menor estado energético, ou seja, no chamado estado fundamental. Neste estado, eles podem absorver energia radiante, passando então a um estado energético superior ou excitado.

A frequência da radiação se relaciona com a energia através da equação

$$E = hv. \quad (2.4)$$

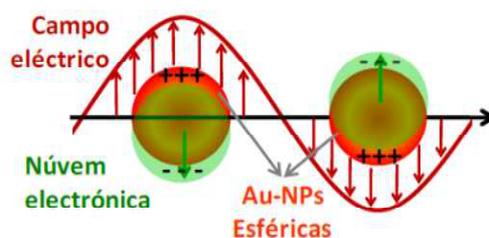
A quantidade de energia necessária para uma transição eletrônica desde o estado fundamental, E_0 , a um estado excitado, E_1 , é dado pela equação

$$(E_1 - E_0) = h\nu. \quad (2.5)$$

A absorção de energia depende da estrutura eletrônica das moléculas e, por isso, a espectroscopia de absorção na região UV-VIS tem ampla aplicação na caracterização de uma série de propriedades de diversas espécies orgânicas e inorgânicas. Como a energia absorvida é quantizada, o espectro de uma única transição eletrônica deveria corresponder a uma linha discreta. Esta previsão não se confirma uma vez que a absorção eletrônica se superpõe a subníveis rotacionais e vibracionais. Por este motivo, um espectro de UV-VIS tem um aspecto de banda.

O efeito físico associado a absorção da luz por nanopartículas metálicas em líquido é a oscilação coerente dos elétrons na banda de condução em resposta a interação com o campo eletromagnético, como mostrado na Figura 2.6. Este fenômeno é conhecido como ressonância de plasmon de superfície (RPS). A presença das banda na região visível do espectro explica as cores características observadas nas soluções coloidais das partículas metálicas.

Figura 2.6: Ilustração esquemática da ressonância de plasmon de superfície

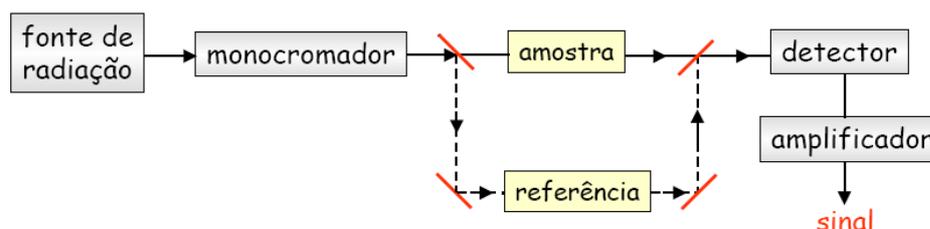


Fonte: Referencia 43

A um nível fundamental, os espectros de absorção óticos fornecem informações sobre a densidade de elétrons, do tamanho e da estrutura [44, 45]. Assim, para essas nanopartículas metálicas, a espectroscopia UV-VIS é uma ferramenta indispensável para iniciar a sua caracterização [46].

Neste trabalho, as medidas de absorção ótica foram utilizadas para avaliar a qualidade das amostras sintetizadas, ou seja, se houve inicialmente a formação de NPs e também para acompanhar possíveis mudanças de forma e tamanho durante a síntese. Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro de UV-VIS-NIR marca Shimadzu, modelo UV-3600. Logo após o processo de síntese, os óleos contendo as AuNPs e AgNPs foram inseridos em cubetas de quartzo de 1 mm de comprimento. As medidas varreram o intervalo de 300 – 900 nm em comprimento de onda, cobrindo toda a região de interesse na observação da formação de AuNPs e AgNPs. A Figura 2.7 mostra um esquema representativo das componentes principais de espectrofotômetro de UV-VIS usado.

Figura 2.7: Esquema Básico de um Instrumento para Medir a Absorção, Sistema de Feixe Duplo.



Fonte: Autor (2012).

2.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT - IR).

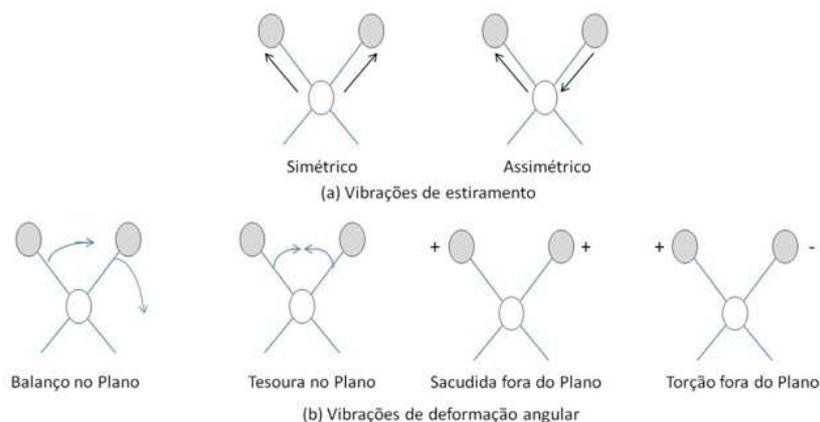
A Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) é uma técnica que mede a capacidade que uma substância tem de absorver, transmitir, ou refletir radiação na faixa de comprimento de onda no infravermelho. Ela permite identificar os modos vibracionais de moléculas, bem como a identificação de compostos puros e de impurezas.

Essa radiação infravermelha faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem [47]. Em um material sólido, o quantum de um modo de vibração da rede é chamado de fônon. Portanto, para que um material absorva radiação no infravermelho é necessário que exista uma mudança no momento de dipolo elétrico da molécula, como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional, resultando em absorção da energia radiante [48]. Os tipos de vibrações são classificados em duas categorias:

- Estiramentos (deformações axiais);
- Deformações angulares.

As vibrações de estiramento envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre os dois átomos, aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétrico (ν_s) que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico (ν_{as}) que provoca movimento não harmônico da distância interatômica. Já as vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. São comuns quatro tipos de vibrações fundamentais descritas como, tesoura (scissoring), balanço (rocking), sacudida (wagging) e torção (twisting), demonstradas na Figura 2.8.

Fig. 2.8: Tipos de vibrações moleculares (+ indica movimento para fora da página, - indica movimento para dentro da página)



Fonte: Referencia 49.

Por ser uma faixa muito extensa, a região do IR é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível. São elas:

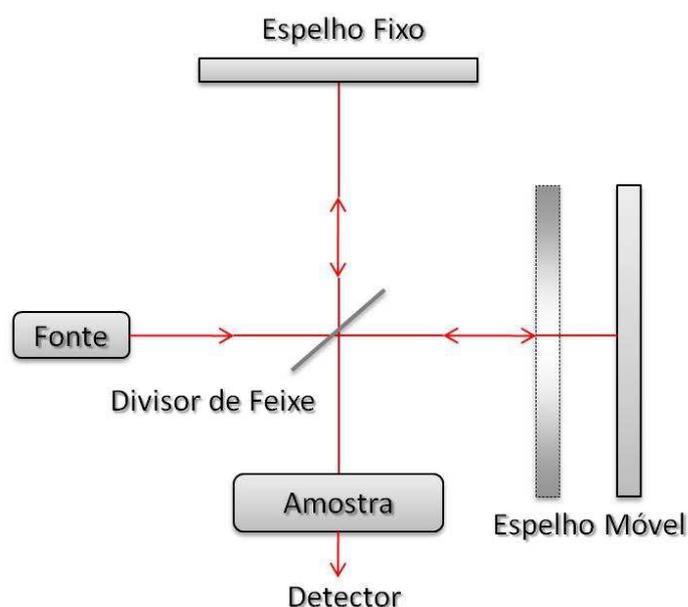
- Infravermelho próximo: $12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$;
- Infravermelho médio: $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$;
- Infravermelho distante: $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$;

Como podemos observar, nesse tipo de espectroscopia é comum usar número de onda para descrever a radiação e a unidade mais comumente usada é o cm^{-1} ($1/\lambda$).

O espectrômetro que trabalha utilizando transformada de Fourier é o interferômetro de Michelson [50]. Estes interferômetros surgiram com o objetivo de superar as limitações encontradas com instrumentos dispersivos, que tradicionalmente eram utilizados para obter espectros no infravermelho, como o processo lento de digitalização. Através destes, é possível medir todas as frequências do infravermelho simultaneamente. O interferômetro produz um único tipo de sinal que tem todas as frequências infravermelhas "codificadas" [51]. Nesse interferômetro, um feixe de luz monocromático atravessa um espelho semi-transparente que faz com que o feixe incidente seja dividido em dois. Uma parte da luz é transmitida através desse espelho até o espelho à direita, como mostra a figura ao lado, é refletida de volta para o

espelho semi-transparente e então é refletida para o detector, localizado na parte inferior da figura. A outra parte é refletida pelo espelho semi-transparente até o espelho mostrado na parte superior da figura, onde é novamente refletida, passando através do espelho semi-transparente até o detector. Quando este feixe combinado de luz atravessa a amostra, é absorvido seletivamente e dependendo das absorções apresentadas pela amostra, gera um interferograma. Este interferograma pode ser tratado por meio de um processo matemático, denominado transformada de Fourier, originando um espectro ou padrão de absorção da amostra, ou seja, seu espectro no infravermelho, que pode ser tanto de transmitância quanto de absorbância.

Figura. 2.9: Esquema do Interferômetro de Michelson



Fonte: Referencia 49.

O FTIR apresenta muitas vantagens, entre elas, obter medidas rápidas (poucos segundos), uma vez que, todas suas frequências são medidas simultaneamente, são de fácil manuseio, não há necessidade de muita amostra, possibilita analisar sólidos, líquidos, gases, pós e polímeros. As medidas neste trabalho foram obtidas usando o Espectrofotômetro FTIR Shimadzu, modelo IR-Prestige-21.

2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).

O microscópio eletrônico de transmissão é, em princípio, similar a um microscópio óptico, apesar de usar um feixe de elétrons em vez de feixe de luz e uma bobina magnética para focalizar esse feixe em vez de lentes de vidro. A microscopia eletrônica de transmissão é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização de nanopartículas. Esta técnica providencia uma informação visual direta do tamanho, dispersão, e estrutura e morfologia destas partículas [52].

O MET possui sistemas de iluminação e vácuo que produz feixes de elétrons de alta energia (energia cinética). Ao incidir sobre uma amostra de tecido ultrafina (na espessura de nanômetro), estes elétrons fornecem imagens planas, imensamente ampliadas, possuindo a capacidade de aumento útil de até um milhão de vezes e assim permitindo inclusive a visualização de moléculas orgânicas, como o DNA, RNA, algumas proteínas, etc.

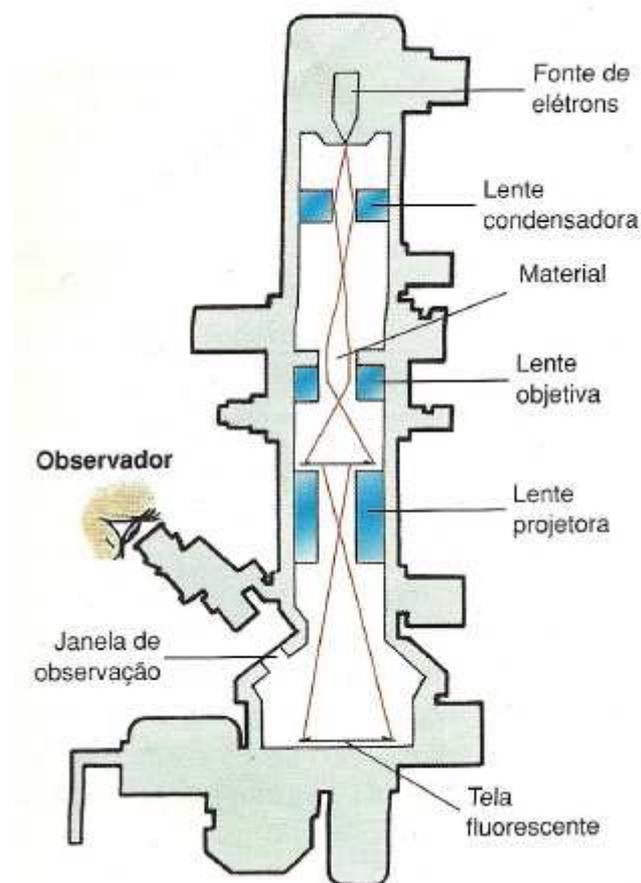
O sistema de vácuo remove o ar e outras moléculas de gás da coluna do microscópio, evitando assim que ocorra erosão do filamento e propiciando a formação de uma imagem com excelente qualidade e contraste. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionada para uma chapa fotográfica para registro, ou ainda a imagem pode ser captada por um sistema computadorizado de captação de imagens e armazenada em CD-Rom para futura análise.

A construção do MET é robusta a fim de garantir estabilidade mecânica e evitar perturbações por vibrações do meio. As bobinas das lentes, através das quais passam correntes, tenderiam a aquecer-se e, portanto são usualmente resfriadas por água que circula a sua volta. Isso é conseguido com uma unidade de refrigeração de água interligada ao MET.

As lentes eletrônicas, assim como as lentes de vidro, apresentam defeitos. Esses defeitos interferem no poder resolvente do microscópio eletrônico. A solução adotada para minimizar esse problema reside em se trabalhar apenas com a porção central da lente, e isso se consegue construindo nela uma abertura de pequeno diâmetro. Outro fator que impede que se atinja o poder resolvente teórico é a estabilidade mecânica do MET. Devido ao fato de se atingir uma resolução da ordem de nanômetros, qualquer oscilação em escala semelhante irá interferir no resultado final. Portanto, A resolução

obtida na prática depende essencialmente da qualidade do projeto e construção do MET, da natureza do espécime, e ainda do cuidado e experiência do operador. Os melhores resultados obtidos para amostras biológicas situa-se na faixa de 1 nm. Comparando-se com a resolução do microscópio de luz, temos uma melhoria de cerca de 200 vezes. A Figura 2.10 mostra o esquema da disposição de componentes óticos em um microscópio eletrônico de transmissão básico.

Figura. 2.10: Disposição de componentes óticos em um MET básico



Fonte: Referencia 53.

Para análise de MET de alta resolução (HRTEM), foi utilizado um equipamento modelo FEI Tecnai 20, disponível no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Este microscópio de alta resolução possui um módulo Xplode3D de tomografia e um módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS). Os microscópios foram operados a 80 e 200 kV para os modos TEM e HRTEM, respectivamente.

Capítulo III

Introdução à ótica não linear.

3.1. Introdução

Além de uma breve introdução sobre a ótica não linear, neste capítulo abordaremos as técnicas de medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem e termo-óticas, utilizadas para a caracterização do óleo de buriti e do óleo de buriti contendo as AuNPs e AgNPs.

3.2. Noções básicas de ótica não linear

Vamos rapidamente discutir o que acontece com os materiais dielétricos lineares quando submetidos a um campo elétrico externo. Para a maioria dos materiais dielétricos, a polarização elétrica, \vec{P} , anula-se quando o campo elétrico aplicado ao meio, \vec{E} , é nulo. Uma vez que este é o comportamento usual, iremos nos limitar a estes tipos de materiais nessa breve discussão. Se o material dielétrico for isotrópico, a polarização terá o mesmo sentido do campo elétrico que a produz. Pode-se, então, expressar a relação entre campo e polarização como [54]

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(t), \quad (3.1)$$

onde χ é chamado de susceptibilidade elétrica do material. Grande parte dos materiais existentes pode ser classificada como eletricamente isotrópica: fluídos, sólidos policristalinos, amorfos e alguns cristais. Nestes casos, a relação entre o campo elétrico e o deslocamento elétrico pode ser escrita como

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.2)$$

onde a permissividade elétrica, ϵ , é uma grandeza escalar e está associada a susceptibilidade χ . Esta relação pode ser obtida se fizermos uso da relação constitutiva entre deslocamento elétrico, campo elétrico e polarização [55]

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.3)$$

Substituindo as equações 3.1 e 3.2 na equação 3.3, obtemos

$$\epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi \vec{E}, \quad (3.4)$$

que pode ser reescrita como

$$\epsilon \vec{E} = (\epsilon_0 + \chi) \vec{E}. \quad (3.5)$$

Rearranjando esta equação encontramos que

$$\chi = (\epsilon - \epsilon_0). \quad (3.6)$$

Quando o material dielétrico não é isotrópico, ele é dito anisotrópico e as equações (3.1) e (3.2) devem ser substituídas por [55]

$$\vec{P} = \vec{\chi} \vec{E} \quad (3.7)$$

e

$$\vec{D} = \vec{\epsilon} \vec{E} \quad (3.8)$$

Agora, $\vec{\epsilon}$ é o tensor de permissividade elétrica e $\vec{\chi}$ é o tensor de susceptibilidade elétrica. No caso de considerarmos apenas efeitos ópticos lineares, o tensor de susceptibilidade elétrica é chamado de susceptibilidade de primeira ordem e representado por $\vec{\chi}^{(1)}$.

O termo $\vec{\chi}^{(1)}$ é responsável pelas propriedades óticas lineares do meio, incluindo a birrefringência, o índice de refração e a absorção. A birrefringência é observada em meios anisotrópicos e está ligada ao caráter tensorial $\vec{\chi}^{(1)}$. O índice de refração linear (n_0) e a absorção linear (α_0) estão relacionados respectivamente com as partes real e imaginária da susceptibilidade linear.

$$n_0 = \sqrt{1 + \text{Re}\chi^{(1)}} \quad (3.9)$$

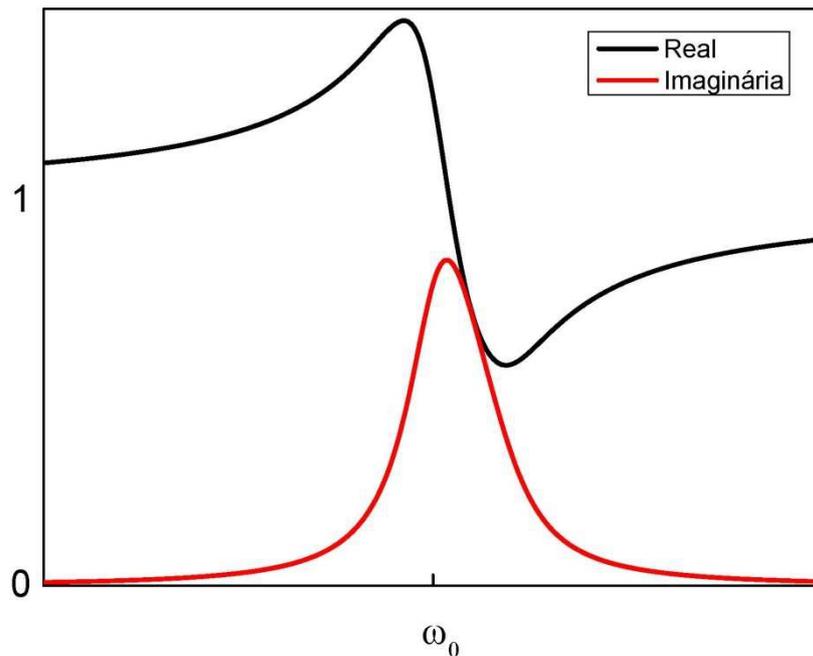
e

$$\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0^2} \text{Im}\chi^{(1)}, \quad (3.10)$$

onde ω é a frequência do campo óptico.

Na figura (3.1) é apresentado o gráfico da variação da parte real e imaginária da susceptibilidade com a frequência, em uma região próxima de uma ressonância do meio.

Figura 3.1: Comportamento das partes real e imaginária do índice de refração de um material com ressonância em ω_0 .



Fonte: Referencia 55.

No entanto, quando a intensidade de luz é suficientemente alta, tal que o campo da radiação é comparável com o campo interatômico, as cargas do meio comportam-se como osciladores não harmônicos e a polarização do meio tem uma resposta não linear em função da amplitude do campo. Essa resposta resulta da mudança de alguma propriedade do meio. Como a não harmonicidade é muito pequena, comparada com a harmonicidade, a polarização pode ser expandida em uma série de potências do campo elétrico dada por a equação 3.11:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E(t)^2 + \chi^{(3)}E(t)^3 + \dots] \quad (3.11)$$

Onde $\tilde{\chi}^{(2)}$ e $\tilde{\chi}^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente, e representam a não linearidade de ordens superiores na resposta do

material. Por simplicidade, consideremos aqui $E(t)$ e $P(t)$ são grandezas escalares. A equação da polarização dada descreve somente as interações óticas não lineares que ocorrem em um meio material sem perda e sem dispersão, sendo $\chi^n(t)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) grandezas reais, escalares e constantes.

Faremos agora uma descrição mais geral, considerando um meio com perdas e/ou dispersão e levando em conta a natureza vetorial dos campos. Desta forma, as susceptibilidades do material são grandezas tensoriais que dependem da natureza dos átomos constituintes do meio. Suas componentes são quantidades complexas dependentes das frequências dos campos elétricos incidentes. Vamos representar o vetor de campo elétrico E de uma onda ótica como uma soma discreta de campos com frequências distintas

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r}) e^{-i\omega_n t} + cc, \quad (3.12)$$

onde $\vec{E}_n(\vec{r}) = \vec{A}_n e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r})}$ é o vetor amplitude do campo elétrico, com \vec{A}_n sendo a parte que varia lentamente no espaço. O somatório é realizado sobre as componentes de frequências positivas. Como \vec{E}_n e \vec{A}_n , são componentes para uma dada frequência podemos reescrever a Eq. (3.12) usando uma notação alternativa como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \sum_n E(r, \omega_n) e^{[i(\vec{k}\cdot\vec{r}) - \omega_n t]} + cc \quad (3.13)$$

Usando a notação similar, podemos representar o vetor polarização como:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) &= \sum_n P(r, \omega_n) e^{[i(\vec{k}\cdot\vec{r}) - \omega_n t]} + cc \\ &= P^L(r, t) + P^{NL}(r, t) \end{aligned} \quad (3.14)$$

onde $P^L(r, t)$ e $P^{NL}(r, t) = P^{(2)}(r, t) + P^{(3)}(r, t) + \dots$ são as contribuições linear e não linear da polarização, respectivamente. A partir desta representação é possível verificar que a polarização depende das frequências dos campos elétricos envolvidos. Assim podemos obter uma expressão mais geral para a polarização, no domínio da frequência, semelhante a série dada pela equação (3.11):

$$\begin{aligned} \vec{P}(\omega) = \epsilon_0 [\vec{\chi}^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \vec{\chi}^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) + \vec{\chi}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \\ : \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \vec{E}(\omega_3) + \dots] \end{aligned} \quad (3.15)$$

sendo $\vec{\chi}^{(n)}$ com $n = 1, 2, 3, \dots$ são os tensores de n-ésima ordem que representam as susceptibilidades ópticas (linear e não lineares) do meio material no domínio das frequências e \vec{E} são os vetores campos da radiação óptica aplicada.

A propagação da luz no vácuo ou em meios materiais é explicada pela teoria eletromagnética da luz, desenvolvida por Maxwell. Os fenômenos eletromagnéticos são descritos por quatro leis fundamentais que são as Equações de Maxwell [55].

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (3.16)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B} \quad (3.17)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.18)$$

$$\nabla \times \vec{H} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{D} + \vec{J}_f \quad (3.19)$$

Nestas equações \vec{E} e \vec{H} são os vetores campo elétrico e magnético, respectivamente, \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico e \vec{B} é o vetor densidade de fluxo magnético. O vetor densidade de corrente, \vec{J} , e densidade de cargas, ρ , representam as fontes para o campo eletromagnético. Estamos interessados na solução dessas equações na região do espaço livre de cargas e livre de corrente logo:

$$\rho = 0 \quad (3.20)$$

$$\vec{J} = 0. \quad (3.21)$$

Os vetores \vec{D} e \vec{B} originam-se da resposta aos campos elétricos e magnéticos \vec{E} e \vec{H} propagando no meio e estão relacionados com eles através das seguintes relações constitutivas:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.22)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (3.23)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, \vec{P} e \vec{M} são as polarizações elétrica e magnética induzidas. No caso de um meio dielétrico e não magnético $\rho = 0$ e $\vec{M} = 0$, a polarização pode ser separada em duas contribuições, linear e não linear. Podemos então expressar a polarização e o vetor deslocamento elétrico como

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^L + \mathbf{P}^{NL} \quad (3.24)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{D}^L + \mathbf{P}^{NL}, \quad (3.25)$$

onde $\mathbf{D}^L = \epsilon \mathbf{E}$ é a parte linear do vetor deslocamento elétrico.

Utilizando as equações (3.17), (3.20) e (3.21), podemos escrever a equação de onda da propagação da luz em meio material dielétrico em função de onde \vec{E} e \vec{P} .

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}. \quad (3.26)$$

Substituindo a equação (3.25) na equação (3.26) e lembrando que $c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}$, reescreveremos a equação (3.26)

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.27)$$

Utilizando a identidade vetorial

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla \cdot (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}, \quad (3.28)$$

a equação (3.26) é reescrita como

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} + \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.29)$$

Para vermos o porquê que esta forma da equação de onda é útil, vamos considerar o caso mais simples, de um meio não linear isotrópico, sem perda e sem

dispersão. Para este caso a permissividade linear do meio é uma grandeza escalar, real e independente da frequência. Assim a equação (3.29) assume a forma.

$$-\nabla^2 \vec{E} + \frac{\epsilon}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = -\frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (3.30)$$

Esta equação tem a forma de uma equação de onda não homogênea, onde a polarização não linear atua como uma fonte de novas componentes de frequências do campo eletromagnético.

3.3. Efeitos óticos não lineares de terceira ordem

É importante mencionar que a série de potências da polarização é convergente. Isto significa que os termos não lineares alternam de sinal e decrescem, em magnitude, à medida que a sua ordem aumenta. Em outras palavras, os efeitos de ordem mais baixa dominam, sendo, em geral, mais facilmente observados. Contudo, devido à sua natureza tensorial, os termos de ordem par da susceptibilidade são nulos em materiais que apresentam simetria de inversão, tais como: líquidos, gases e sólidos amorfos. Devido a estes fatos, o termo de terceira ordem da polarização, dado pela equação (3.11), é o termo não linear mais relevante para um grande número de materiais e dá origem a vários fenômenos óticos não lineares.

Como veremos adiante, o efeito de refração não linear está relacionado com a parte real da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$. A refração não linear faz parte de uma classe de fenômenos óticos não lineares cuja condição de casamento de fase é intrínseca ao processo de geração. Um exemplo de efeito não linear de terceira ordem relacionado com a parte imaginária de $\chi^{(3)}$ é a absorção não linear. Outros efeitos associados ao termo de terceira ordem da susceptibilidade são a geração de terceiro harmônico, soma e diferença de frequências [55].

Considere uma onda monocromática de frequência ω e linearmente polarizada se propagando em um meio não linear. Seu campo elétrico pode ser escrito como

$$E(t) = E e^{(-i\omega t)} + cc. \quad (3.31)$$

Levando em conta apenas os termos de primeira e terceira ordem, podemos escrever a componente da polarização induzida neste sistema, oscilando na mesma frequência e direção que o campo, como

$$P(\omega) = \epsilon_0 [\chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)|E|^2]E \quad (3.32)$$

Substituindo esta equação na Eq. (3.22), temos a seguinte expressão:

$$D = \epsilon_0 E [1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)|E|^2]. \quad (3.33)$$

O termo entre colchetes nesta equação representa a constante dielétrica envolvendo as contribuições lineares e não lineares. Comparando as equações 3.33 e 3.8, obtemos uma nova expressão para a constante dielétrica

$$\epsilon_T(\omega) = 1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)|E|^2. \quad (3.34)$$

Este resultado pode ser usado para redefinir os índices de refração e absorção para incluir os termos não lineares, usando a seguinte expressão [56]

$$\epsilon_T(\omega) = \left(n + \frac{i\alpha c}{2\omega} \right)^2, \quad (3.35)$$

onde o índice de refração n está relacionado à parte real de ϵ_T e α o coeficiente de absorção, está relacionada à parte imaginária. Nas próximas seções, serão abordados, em detalhes, os efeitos de refração e absorção não linear.

3.3.1. Refração

A refração não linear é o fenômeno no qual o índice de refração de um meio material é alterado devido a sua interação com um campo óptico suficientemente intenso. Este efeito pode ter diferentes origens, tais como polarização eletrônica, reorientação molecular, redistribuição de população, efeito térmico, etc. Em geral, os efeitos de refração não linear apresentam comportamentos distintos a depender de sua

origem. Por exemplo, a polarização eletrônica ocorre em escalas de tempos curtos, enquanto que os efeitos térmicos ocorrem em escalas de tempos maiores. Isto significa que, enquanto a mudança de índice de refração é praticamente instantânea, da ordem de alguns femtosegundos, quando é devida à polarização eletrônica, a sua resposta pode ser muito lenta, podendo chegar a milisegundos, para efeitos de origem térmica. Iremos limitar nossa discussão à polarização eletrônica e ao efeito térmico, por referirem-se aos mecanismos que deram origem as não linearidades observadas nos materiais caracterizados neste trabalho.

Polarização eletrônica

A mudança do índice de refração por polarização eletrônica ocorre quando a frequência da onda incidente está fora da ressonância do material (dielétrico transparente), mas tem uma amplitude grande o suficiente para distorcer a distribuição eletrônica do material [57]. Esta mudança é essencialmente instantânea, com tempo de resposta da ordem de 10^{-15} s. A origem do índice de refração não linear está na redistribuição espacial da nuvem eletrônica. Usando as Eqs. (3.34) e (3.35), podemos deduzir o índice de refração do material igualando suas partes reais, assim:

$$n = \sqrt{\text{Re}(\epsilon_T)} \quad (3.36)$$

Logo,

$$n = \sqrt{1 + \text{Re}(\chi^{(1)}) + 3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2} \quad (3.37)$$

Admitindo $n_0^2 = 1 + \text{Re}(\chi^{(1)})$, e fatorarmos n_0^2 temos:

$$n = n_0 \sqrt{1 + \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})|E|^2}{n_0^2}}. \quad (3.38)$$

Considerando o termo não linear menor que o termo linear, podemos fazer uma expansão binomial e assim o índice de refração total é dado por:

$$n = n_0 + \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})I}{4n_0^2\epsilon_0 c}, \quad (3.39)$$

onde $I = \frac{n_0 \epsilon_0 c}{2} |E|^2$ é a intensidade da onda incidente e n_0 é o índice de refração linear. A mudança no índice de refração é proporcional à intensidade ótica. O índice de refração total é, portanto, uma função linear da intensidade de acordo com:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (3.40)$$

onde $n_2 I = \Delta n$ é a mudança no índice de refração induzido pelo feixe ótico e o índice de refração não linear é definido como

$$n_2 = \frac{3\text{Re}(\chi^{(3)})}{4n_0^2 \epsilon_0 c}. \quad (3.41)$$

Os materiais que apresentam este comportamento em seu índice de refração são classificados como meios do tipo Kerr, e são extremamente importantes para o desenvolvimento de alguns tipos de aplicações em fotônica, como o chaveamento totalmente ótico [58]. A mudança no índice de refração proporcional a intensidade do feixe incidente é conhecido como efeito Kerr ótico. Este fenômeno é um efeito auto-induzido no qual a velocidade de fase da onda depende da própria intensidade da onda [55].

Efeito térmico

Também é possível o índice de refração não linear de o material mudar devido ao aquecimento. A mudança da temperatura do material ocorre quando este, por exemplo, é submetido a um laser de alta potência e parte da energia da radiação do laser é absorvida. A temperatura da porção iluminada do material, conseqüentemente, aumenta, levando a uma mudança no índice de refração do material [59]. As mudanças de temperatura no material podem ser longas (da ordem de segundos), assim o efeito térmico é fortemente dependente do tempo.

Efeitos térmicos podem ser descritos matematicamente, assumindo que o índice de refração varia de acordo com a temperatura,

$$n = n_0 + \frac{dn}{dT} \Delta T(r, t). \quad (3.42)$$

A quantidade $\frac{dn}{dT}$ é um parâmetro característico do meio que descreve a dependência do índice de refração com a temperatura, sendo designado como coeficiente termo-ótico. Por sua vez, $\Delta T(r, t)$ designa a mudança de temperatura do material induzida pelo feixe do laser. Assumindo que a mudança de temperatura obedece à equação de transporte de calor, temos

$$\rho_0 C \frac{\partial \Delta T(r, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \Delta T(r, t) = \alpha I(r, t), \quad (3.43)$$

onde ρ_0 é a densidade do meio, C é o seu calor específico, κ é a sua condutividade térmica, α é o seu coeficiente de absorção e $I(r, t)$ é o perfil de intensidade do feixe de laser. O termo $\nabla^2 \Delta T(r, t)$ descreve o processo de difusão de calor e o termo do lado direito da equação é o termo de fonte de energia térmica fornecida ao meio pelo feixe de laser. A

Eq. (3.43) pode ser resolvida como um problema de condição de contorno para alguma circunstância física, considerando a distribuição de temperatura. Assim, o índice de refração em qualquer ponto no espaço pode ser encontrado usando a Eq. (3.42).

Efeitos óticos não lineares de origem térmica são não locais porque a mudança no índice de refração não linear em um dado ponto será geralmente dependente da intensidade do laser em outros pontos vizinhos.

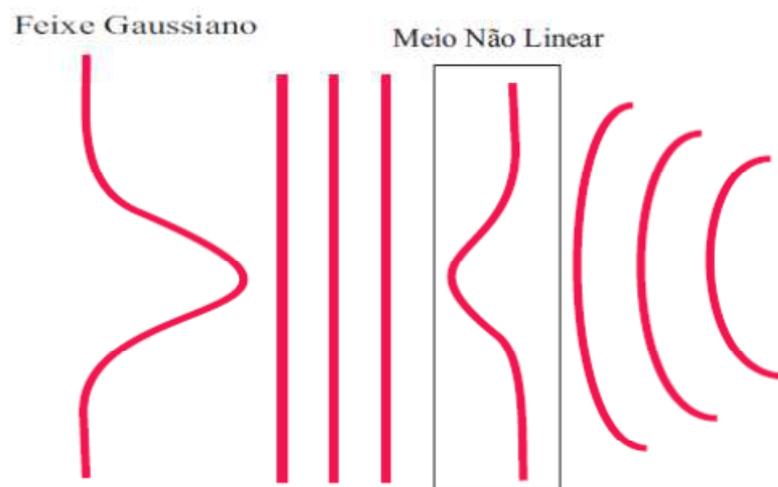
3.3.2. Autofocalização e autodesfocalização

A autofocalização da luz é um processo ótico não linear induzido pela mudança no índice de refração de materiais submetidos à intensa radiação eletromagnética. A autofocalização provoca o confinamento do feixe e o focaliza em um ponto pequeno, dentro ou fora do material, por isso é considerado um efeito de lente induzida. A autofocalização é o resultado de uma distorção da frente de onda do feixe provocada pelo mesmo durante sua propagação no material [60].

Para melhor compreensão do fenômeno, considere um feixe gaussiano de perfil transversal propagando em um meio com um índice de refração n dado por $n = n_0 + \Delta n$ onde. Se Δn é positivo, a parte central do feixe, tendo maior intensidade, deverá

experimentar um maior índice de refração que as bordas e, portanto, viaja com menor velocidade. Consequentemente, como o feixe viaja em um meio, a frente de onda original do feixe fica progressivamente mais distorcida, como vemos na Figura 3.2. Esta distorção é similar ao imposto a um feixe por uma lente positiva, ou seja, convergente. Desde que a propagação do raio óptico esteja na direção perpendicular da frente de onda, o feixe será focalizado por uma lente criada por ele mesmo. Em outras palavras, o feixe se autofocaliza.

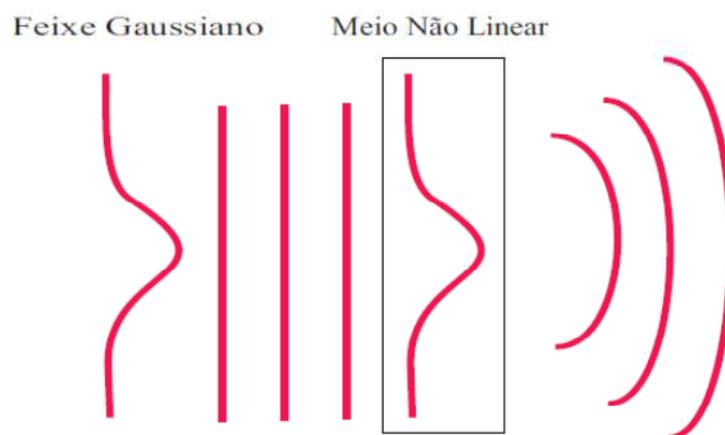
Figura 3.2: Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização.



Fonte: Referência 60.

De maneira oposta, se Δn é negativo, a distorção na frente de onda do feixe é oposta a aquela causada pela autofocalização e o feixe diverge, como pode ser visto na Figura 3.3. Neste caso, o meio se comporta como uma lente divergente e o efeito é chamado de autodesfocalização.

Figura 3.3: Representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano: Transmissão de um feixe Gaussiano por um material fino no qual o índice de refração diminui com a intensidade.



Fonte: Referencia 60.

Em geral, o efeito de autofocalização é responsável por danos óticos em materiais [61]. Se o mecanismo que origina a refração não linear é o efeito Kerr ótico, a lente induzida é referida como lente tipo Kerr, contudo, se o efeito é térmico a lente induzida é referida como lente térmica. Estes efeitos de autofocalização e autodesfocalização são empregados na técnica de varredura-Z, para medir a variação do índice de refração do material com a intensidade. Discutiremos detalhes desta técnica em seções posteriores.

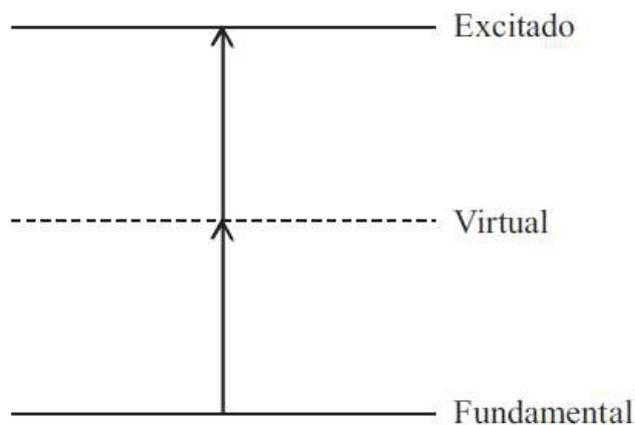
3.3.3. Absorção

A absorção não linear refere-se à mudança na transmitância de um material como função da intensidade do feixe incidente. Basicamente, a absorção não linear pode estar associada a mecanismos físicos de diferentes naturezas, tais como a absorção de dois (ou mais) fótons, a absorção de estado excitado, absorção saturada, absorção saturada reversa, etc.

Descreveremos aqui, apenas o mecanismo de absorção de dois fótons. A absorção de dois fótons envolve a transição do estado fundamental de um sistema para um estado em um nível acima, que se dá por meio da absorção simultânea de dois

fótons ocasionada pela radiação de um campo incidente. Na Figura 3.4 temos uma descrição deste processo em um diagrama de energias, onde a absorção de um fóton do campo incidente promove um elétron do seu estado fundamental para um estado virtual intermediário, seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que leva o elétron para seu estado excitado. O estado intermediário não é real, isto é, não envolve um estado estacionário real do sistema.

Figura 3.4: Diagrama de níveis de energia para o processo de absorção de dois fótons. As linhas contínuas representam os níveis de energias reais e a linha tracejada representa o nível de energia virtual.



Fonte: Autor (2012).

A absorção não linear está relacionada com a parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem. A partir das partes imaginárias das Eqs. (3.33) e (3.34), usando os mesmos procedimentos para o cálculo da refração não linear, temos que o coeficiente de absorção total é dado por:

$$\alpha = \frac{\omega}{n_0} \text{Im}(\chi^{(1)}) + \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}) I \quad (3.44)$$

Onde consideramos $n \cong n_0$. O coeficiente de absorção total pode ser expresso da forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I$, assim o coeficiente de absorção linear é $\alpha_0 = \frac{\omega}{n_0} \text{Im}(\chi^{(1)})$ e o coeficiente de absorção não linear é:

$$\alpha_2 = \frac{3\omega}{2n_0^2 c^2 \epsilon_0} \text{Im}(\chi^{(3)}). \quad (3.44)$$

Um grande número de materiais ópticos não lineares absorvedores têm seus coeficientes de absorção dado pela equação (3.43). Do ponto de vista de aplicação tecnológica, por exemplo, o fenômeno de absorção não linear pode ser usado no desenvolvimento de dispositivos ópticos de proteção, os chamados limitadores ópticos, e utilizam a fenomenologia ligada à absorção de dois fótons ou absorção saturável reversa no seu princípio de funcionamento [62].

3.4. A técnica de varredura-Z

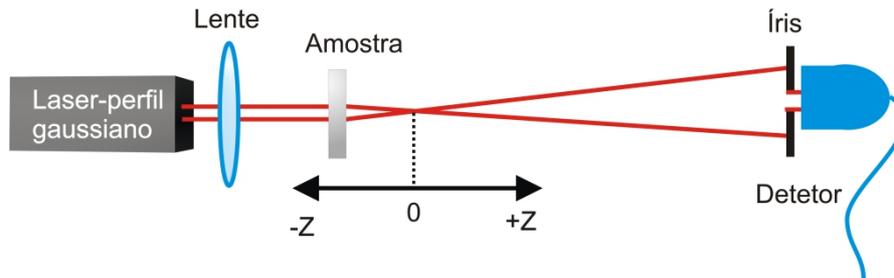
Várias técnicas vêm sendo desenvolvidas para medir o índice de refração não linear. Entre elas temos: interferometria não linear, mistura de quatro ondas degeneradas [63], mistura de duas ondas quase degeneradas [64] e medidas de distorção do feixe [65]. As três primeiras técnicas são altamente sensíveis, mas requerem um arranjo experimental complexo. Por outro lado, as medidas de distorção de feixe são relativamente insensíveis e requerem uma análise detalhada da propagação da onda. Em 1989, Sheik-Bahae et al [66], desenvolveram um método para determinar o sinal e a magnitude do índice de refração não linear. Esta técnica, chamada varredura-Z (do inglês Z-scan), oferece boa sensibilidade e facilidade na montagem experimental. A varredura-Z basicamente explora o efeito de autofocalização e autodesfocalização de um feixe luminoso intenso, propagando-se em um meio não linear.

3.4.1. Varredura-Z, descrição geral.

Iremos fazer uma descrição do experimento de varredura-Z proposta por Sheik-Bahae [66]. A técnica consiste em propagar um feixe gaussiano TEM₀₀ através de uma amostra que é translada ao longo da direção de propagação do feixe (eixo Z). Ao mesmo tempo em que a posição da amostra é variada, a transmitância da luz através de uma íris, situada na região do campo distante, é monitorada por um detector (fotodetector).

Devido à geometria desta técnica, transladar a amostra ao longo do eixo Z, efetivamente, significa fazer uma varredura na intensidade luminosa que irradia uma determinada região da amostra. Assim, observam-se as modificações na transmitância em função da posição da amostra. A figura (3.5) mostra o experimento da varredura Z. A posição $z = 0$ corresponde ao plano focal da lente de focalização do esquema mostrado.

Figura 3.5: Arranjo experimental para varredura Z



Fonte: Referencia 60.

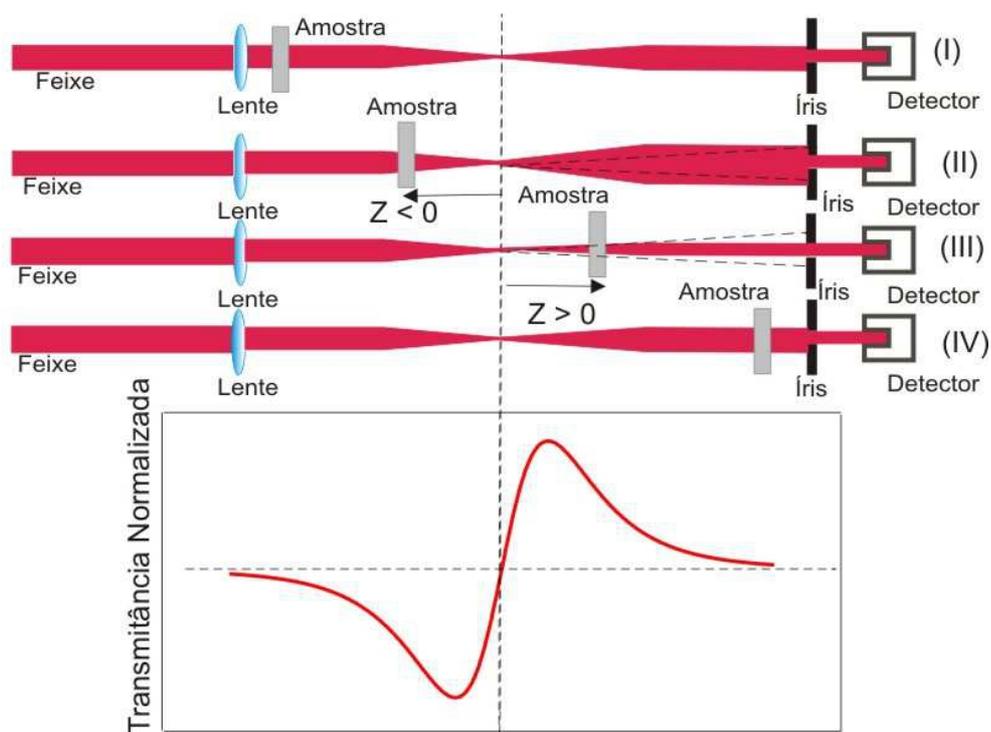
A transmitância normalizada pode ser facilmente obtida pela equação

$$T(z) = \frac{P(z)}{P(\infty)}, \quad (3.45)$$

onde $P(z)$ é a intensidade da luz transmitida e coletada pelo detector para a amostra na posição z e $P(\infty)$ é a intensidade da medida quando a amostra está numa posição muito distante do posição $z = 0$. Desta forma o resultado obtido em uma medida é o gráfico da transmitância normalizada em função da posição da amostra. A íris é colocada no campo distante justamente para detectar qualquer mudança no perfil do feixe devido à refração não linear da amostra. Para ilustrar o princípio de funcionamento desta técnica, vamos considerar um material com índice de refração não linear $n_2 > 0$. O material que inicialmente está distante e a esquerda do plano focal, numa posição $z < 0$, onde a intensidade do campo é baixa e, portanto, não há efeito de refração não linear. Nesta posição, $T(z) = 1$, conforme mostrado na figura 3.6 (I). A dependência do índice de refração com a intensidade do campo, $n = n_0 + n_2 I$, faz com que um feixe gaussiano, suficientemente intenso, induza uma variação no valor do índice de refração no material, ao longo do perfil transversal do feixe. Esta mudança faz com que o meio funcione como uma lente que focaliza um feixe, uma lente convergente. Quando a amostra se aproxima do plano focal pela esquerda, o aumento da intensidade

do feixe acentua o efeito de autofocalização e o efeito de lente induzida se torna importante. A indução de uma lente positiva $n_2 > 0$ à medida que amostra se aproxima do plano focal faz com que o feixe seja focalizado antes deste. Assim o efeito combinado da lente de focalização e da lente induzida na amostra acarreta em uma diminuição da intensidade de luz transmitida através da íris, como mostra a figura 2.4 (II). Quando amostra está na posição $z = 0$, a amostra age como uma lente fina posicionada na posição focal de outra lente. Nesta situação, não há mudança na posição focal e a transmitância na íris é idêntica ao observado quando a amostra está muito distante do foco. Quando a amostra passa pelo plano focal, em posições $z > 0$, o efeito de autofocalização tende a diminuir a divergência do feixe e com isso aumentar a transmitância, como pode está ilustrado na figura 2.4 (III). Finalmente, quando amostra se afasta mais do plano focal o efeito de autofocalização diminui a intensidade do feixe e com isso a transmitância tende ao seu valor na ausência da refração não-linear $T(z) = 1$, veja figura 3.6 (IV).

Figura 3.6: Varredura Z em uma amostra



Fonte: Referencia 60.

O desenvolvimento matemático da varredura Z será apresentado baseado no artigo de Sheik-Bahae [66]. Consideremos um feixe com perfil gaussiano que se propaga ao longo de z através de um meio não linear. O campo elétrico pode ser escrito como sendo:

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\Phi(z,t)} \quad (3.46)$$

e sua intensidade

$$I(z, r, t) = \frac{I_0(t)}{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right), \quad (3.47)$$

onde E_0 e I_0 representam a amplitude do campo incidente e a intensidade do feixe na posição $z = 0$. Nesta posição, a cintura do feixe é mínima, denominada ω_0 , $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ é o módulo do vetor de onda, λ é o comprimento de onda e Φ contém as variações de fase. A geometria do feixe gaussiano é descrita pelas equações 3.48 e 3.49

$$\omega^2(z) = \omega_0^2 \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right) \quad (3.48)$$

e

$$R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z_0}{z}\right)^2\right), \quad (3.49)$$

onde ω é a cintura do feixe, R é o raio de curvatura de onda e $z_0 = \frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$ é o parâmetro de Rayleigh.

Uma expressão analítica da dependência da transmitância normalizada com a posição da amostra, para não linearidade de terceira ordem, foi obtida por Sheik-Bahae [66]. Neste trabalho, os autores utilizaram o método da decomposição Gaussiana [67], por ser mais conveniente quando a distorção da fase não linear é pequena ($\Delta\phi_0 \ll 1$). Seguindo estes procedimentos, eles determinaram a seguinte expressão para a transmitância normalizada

$$T(x, t) = 1 + \frac{4\Delta\phi_0 x}{[9+x^2][1+x^2]}. \quad (3.50)$$

Para calcular a fase não linear utilizamos a seguinte equação,

$$\Delta\phi_0 = kn_2I_0L_{eff}, \quad (3.51)$$

onde

$$L_{eff} = \frac{(1-e^{-\alpha_0L})}{\alpha_0} \quad (3.52)$$

e

$$I_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2}. \quad (3.53)$$

Nestas equações, α_0 é absorção linear do material, L o comprimento da amostra e P a potência do feixe.

Para obtermos o valor do índice de refração não linear de um meio material usando a técnica de varredura-Z, fazemos um ajuste da curva obtida experimentalmente usando a eq. 3.50, tomando $\Delta\phi_0$ como parâmetro de ajuste e substituímos este valor na eq. 3.51. Alternativamente [66], medimos a variação de transmitância entre pico e vale, ΔT_{p-v} , e substituímos na equação

$$n_2 = \frac{\Delta T_{p-v}}{0.406(1-S)^{0.25}kL_{eff}I_0}, \quad (3.54)$$

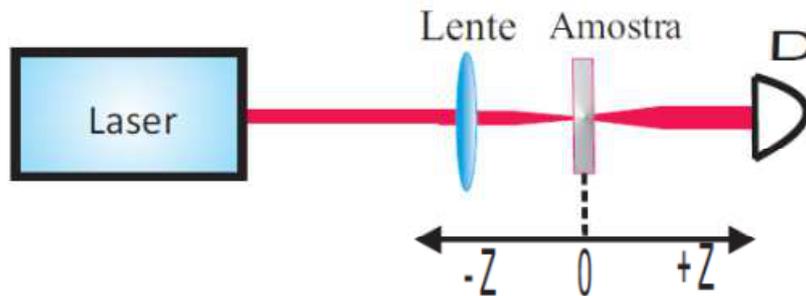
onde $S = 1 - \exp(-2r_1^2/\omega_0^2)$ e r_1 é o raio da abertura da íris.

$$S = 1 - \exp(-2r_1^2/\omega_0^2), \quad (3.55)$$

Se o laser utilizado for pulsado, com um perfil temporal Gaussiano, as equações são alteradas, e o valor de n_2 obtido é corrigido por um fator multiplicativo igual a $\sqrt{2}$.

Podemos também realizar medidas de absorção não linear usando a técnica de varredura-Z, sem abertura, ou seja, com $S = 1$ (Figura 3.7).

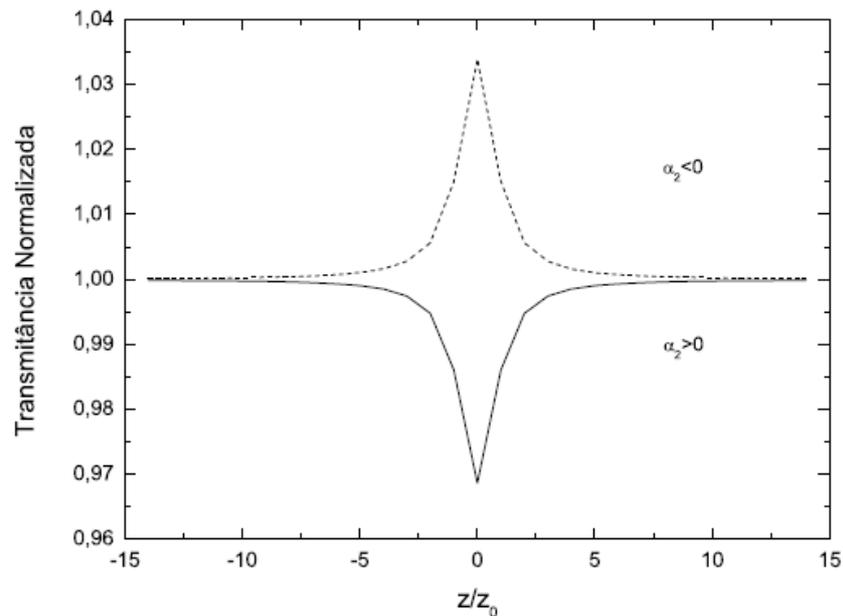
Figura 3.7: Aparato da técnica de varredura-Z configuração "fenda aberta".



Fonte: Referencia 60.

Espera-se que as curvas obtidas com esta configuração sejam simétricas com respeito ao plano focal ($z = 0$), onde a curva possui a transmitância mínima (no caso de absorção de vários fótons), ou ainda transmitância máxima (no caso de absorção saturada), como mostrado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Curvas de transmitância característica para absorção não linear positiva e negativa.



Fonte: Referencia 60.

O coeficiente de absorção não linear α_2 pode ser determinado pela curva de transmitância normalizada, obtida de uma medida de varredura-Z sem abertura (configuração "fenda aberta") através de um ajuste teórico usando a seguinte equação [66]

$$T(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(q_0)^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}(x^2+1)^m}, \quad (3.56)$$

onde o parâmetro $q_0 = \alpha_2 I_0 L_{eff}$ é um parâmetro de ajuste que contém a informação do coeficiente de absorção não linear.

A técnica de varredura-Z pode ser usada para determinar ambas não linearidades de terceira ordem (refração e absorção), em materiais que apresentem tais não linearidades simultaneamente. Neste caso, o método consiste em realizarmos medidas de varredura-Z com e sem abertura. Devido à absorção não linear, a curva de fenda fechada será distorcida. Para corrigir esta distorção, divide-se a curva obtida com fenda fechada pelo resultado medido com fenda aberta e aplica-se o procedimento para a obtenção de n_2 , descrito acima, ao resultado obtido desta divisão.

3.4.2. Varredura-Z com gerenciamento de efeito térmico

Como pode ser observada na seção anterior, a técnica de varredura-Z é uma importante ferramenta para se medir a resposta não linear refrativa de um meio material. Contudo, ela não fornece nenhuma informação acerca da origem do efeito não linear medido. Isto significa que, em princípio, a medida realizada pode nos fornecer um valor para n_2 que tenha contribuições de efeitos eletrônicos e térmicos. Esta mistura de efeitos impede que obtenhamos de forma separada estas duas contribuições. Podemos, então, perceber a importância de uma técnica que possa separar os efeitos não lineares de origem térmica e eletrônica. Isto é possível através da técnica de varredura-Z com gerenciamento térmico [68, 69], que usa lasers de alta taxa de repetição para separar esses dois tipos de efeitos refrativos não lineares.

A técnica de varredura-Z com laser de alta taxa de repetição consiste em usar uma montagem típica de varredura-Z usando um laser de alta taxa de repetição modulado por um "chopper". Diferentemente da técnica de varredura-Z convencional,

onde a curva de transmitância é obtida em função da posição da amostra, nesta podemos determinar sua evolução temporal.

O desenvolvimento teórico desta técnica apresentado por Falconieri [67] segue os seguintes passos básicos: 1) através da equação de transporte de calor em um meio isotrópico obtém-se uma expressão para a distribuição radial da temperatura ΔT no material; 2) determina-se a expressão para a variação do índice de refração Δn , considerando a distribuição radial da temperatura, ou seja, a amostra atuando como uma lente para, assim, determinar-se a expressão da variação de Fresnel-Kirchhoff a distribuição de intensidade no campo distante, após o feixe ter passado pela amostra aquecida. Seguindo estes passos, Falconieri [68] obteve a seguinte expressão para a variação de intensidade (transmitância normalizada) no centro do feixe no campo distante

$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \frac{\theta(q)}{q} \frac{1}{(1 + x^2)^{q-1}} \tan^{-1} \left[\frac{2qx}{[(2q + 1)^2 + x^2] \frac{1}{2q\tau} + 2q + 1 + x^2} \right] \quad (3.57)$$

com $I(x, t)$ sendo a intensidade do sinal medida no instante t com a amostra posicionada a distância $x=z/z_0$ do plano focal, $I(x, 0)$ é a intensidade medida quando t ou $\theta(q)$ for zero (nenhuma lente térmica ainda foi gerada), q é a ordem de processo de absorção, $\tau = t/t_{c0}$ é o tempo de observação normalizado, onde $t_{c0} = w_0^2/4D$ é a constante de tempo característica de formação da lente térmica, e D a difusividade térmica do material.

Considerando que a lente térmica é formada a partir do processo de absorção linear ($q=1$), a equação acima é dada da seguinte forma:

$$T(x, t) = \frac{I(x, t)}{I(x, 0)} = 1 + \theta \tan^{-1} \left[\frac{2qx}{[9+x^2][1+x^2] \frac{1}{2\tau} + 3+x^2} \right] \quad (3.58)$$

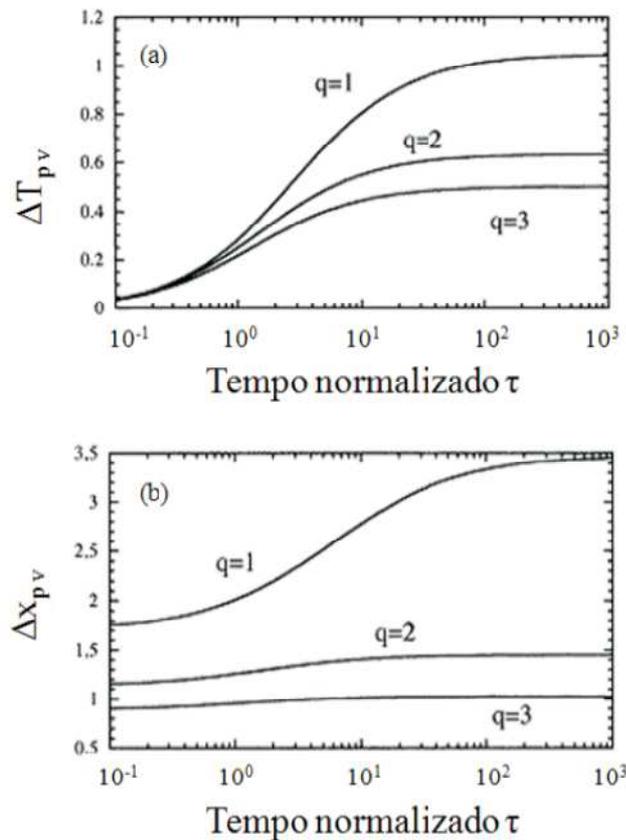
onde θ é definido como a intensidade da lente térmica e representa, aproximadamente, a diferença de fase do feixe induzida pela lente térmica entre o centro e a borda do feixe. Esta grandeza pode ser expressa em termos de algumas propriedades do feixe e do meio material como

$$\theta = \frac{P\alpha_0 L_{\text{eff}}}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT} \quad (3.59)$$

onde κ é a condutividade térmica, $\frac{dn}{dT}$ é a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, α_0 é o coeficiente de absorção linear no comprimento de onda de excitação λ , P é a potência média do laser e L_{eff} é o comprimento efetivo da amostra.

A partir das Eqs. (3.57) e (3.58) podemos ver que os efeitos termo-óticos são dependentes do tempo. Para ilustrar a dependência temporal, Falconieri [67] propôs um estudo da dinâmica temporal das curvas de varredura Z, geradas por efeitos termo-óticos dependentes do tempo. Falconieri discutiu as características destas curvas em função dos parâmetros ΔT_{pv} e Δx_{pv} , como pode ser visto na Figura 3.9.

Figura 3.9: (a) Diferença de transmitância normalizada entre o pico e o vale ΔT_{pv} e (b) Distância entre o pico e o vale normalizada Δx_{pv} como função do tempo normalizado, $\tau = \frac{t}{t_{c0}}$ para $q=1,2$ e 3.

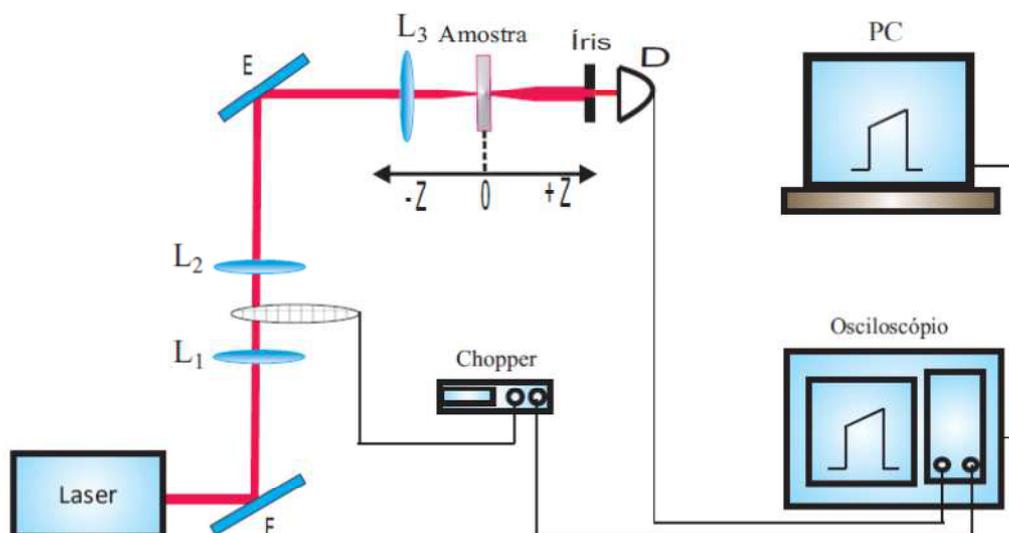


Fonte: Referencia 69.

Na Figura 3.9(a) temos que a diferença da transmitância normalizada entre o pico e o vale aumenta com o tempo de observação e que para um tempo 10 vezes maior que t_c a maior parte da não linearidade térmica já está desenvolvida, porém o tempo necessário para atingir certo percentual do valor de ΔT_{pv} no estado estacionário ($t \gg t_c$) depende da ordem do processo de absorção q . Por outro lado, a distância normalizada Δx_{pv} (Figura 3.9(b)) é uma função monotônica do tempo que diminui quando a ordem do processo de absorção q aumenta.

Estes parâmetros podem ajudar na interpretação dos resultados quando consideramos seus valores limites para tempos de observação muito curtos e muito longos. Para tempos muito curtos ΔT_{pv} vai à zero, mas Δx_{pv} tende para um valor que depende do processo de absorção. Por exemplo, para $q=1$ (absorção linear) $\Delta x_{pv} = 1,7$, o que indica uma contribuição de origem eletrônica para a refração não linear [66]. Para tempos longos tanto ΔT_{pv} quanto Δx_{pv} atinge seus valores máximos, correspondendo ao perfil de distribuição de temperatura estacionário, sendo $\Delta x_{pv} = 3,4$, quando $q=1$ [68]. Na Figura 3.10 temos o aparato experimental desta técnica.

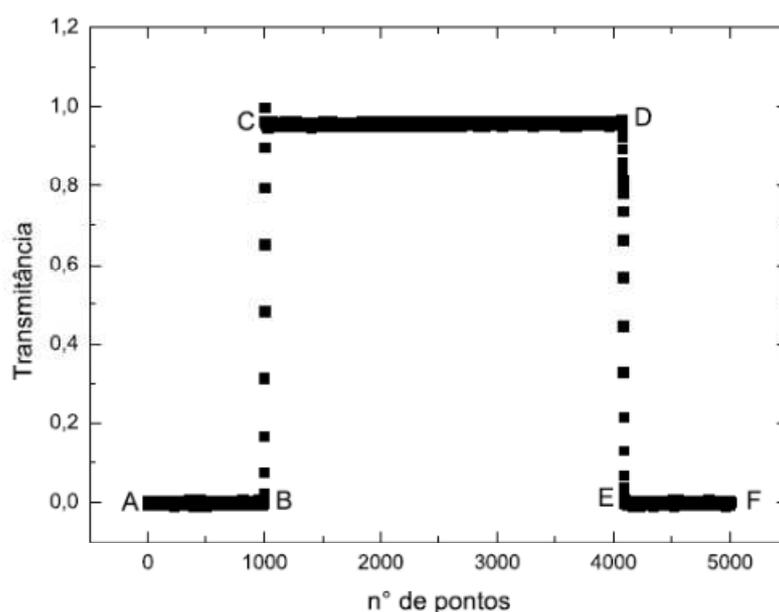
Figura 3.10: Aparato experimental da técnica de varredura Z usando lasers de alta taxa de repetição.



Fonte: Referencia 60.

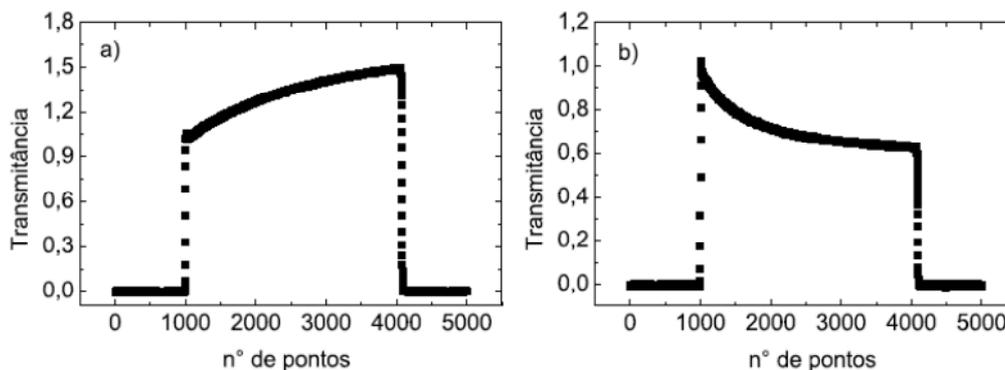
Neste aparato, a luz passa pelo conjunto de lentes L_1 e L_2 na configuração de um telescópio. As lentes L_1 e L_2 estão separadas por uma distância que é a soma de seus comprimentos focais. Entre as duas lente é posicionado um “*chopper*” que permite controlar o tempo de subida do envelope (“*rise time*”). O gráfico mostrado na Figura 3.11 é uma curva obtida pelo osciloscópio da medida de varredura Z em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra, onde o efeito não linear é irrelevante. A curva apresentada mostra o efeito da modulação do feixe de laser pelo “*chopper*”. Ela é formada por 5000 pontos, com distância de $2 \mu s$ entre cada ponto. No tempo entre os pontos A – B e E – F a amostra não está exposta ao feixe de laser. No tempo entre os pontos B – C o feixe começa incidir na amostra, tendo ainda seu perfil transversal cortado pelo “*chopper*”. No tempo entre os pontos C – D o feixe de laser incide completamente na amostra. Podemos definir o “*duty cycle*” como a razão entre o tempo de exposição da amostra e o tempo de bloqueio do feixe. A Figura 3.12 apresenta o sinal adquirido pelo osciloscópio (a) antes e (b) depois do foco. Claramente observa-se uma forte distorção devido aos efeitos de refração não linear. A partir da lente L_3 , o aparato é idêntico a técnica de varredura-Z convencional.

Figura 3.11: Curva obtida pelo osciloscópio em um determinado ponto ao longo do deslocamento da amostra.



Fonte: Referencia 60.

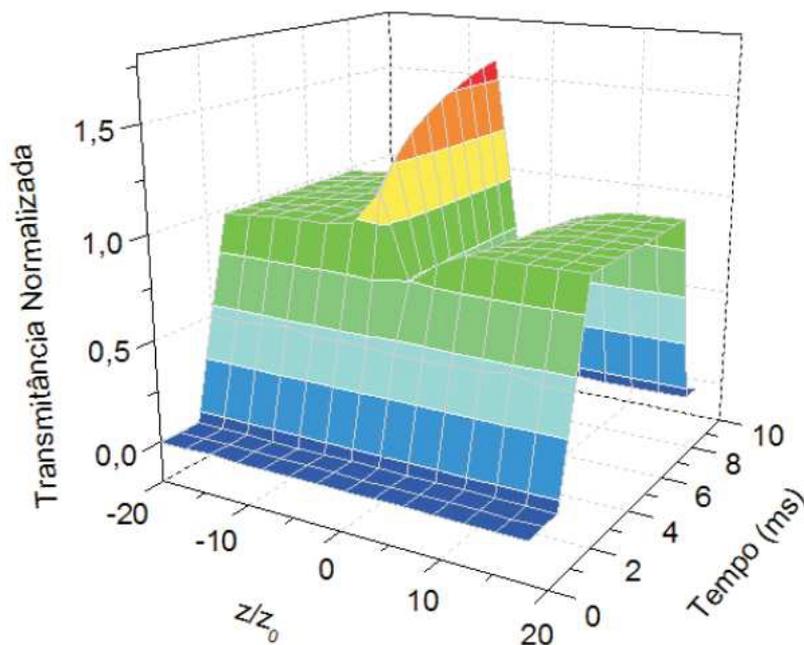
Figura 3.12: Curvas obtidas pelo osciloscópio em um determinado ponto (a) antes e (b) depois do foco.



Fonte: Referencia 60.

Detectando o sinal para cada posição da amostra teremos a variação da curva Z em função do tempo. O resultado será uma curva tridimensional como a mostrada na Figura 3.13, onde o eixo z representa a transmitância normalizada, o eixo x representa a evolução temporal e o eixo y à posição normalizada da amostra em torno do ponto focal da lente.

Figura 3.13: Curva de varredura Z mostrando a evolução temporal.



Fonte: Referencia 60.

A idéia básica por trás do este método é ajustar a evolução temporal usando a equação normalizada (3.58) para reduzir o ruído, para melhorar a sensibilidade, e acima de tudo, para extrapolar a curva de varredura- Z em $t = 0$, e separar as contribuições térmicas das não térmicas. Esta abordagem proporciona uma melhoria considerável onde as medidas temporais adquiridas em algumas dezenas de μs são tomados como representante da não-linearidade eletrônico. [70].

Capítulo IV

Síntese e Caracterização das Propriedades Óticas não Lineares de Nanopartículas de Ouro e Prata em óleo de Buriti.

4.1. Introdução

Como vimos no decorrer deste trabalho, as AuNPs e AgNPs apresentam diversas aplicações em vários campos tanto da física, química e biologia. Muitos trabalhos relatam a influencia da forma e do tamanho nas propriedades das AuNPs e AgNPs [71, 72, 73]. Porém, observamos que nenhuns desses trabalhos abordam a síntese por *sputtering* de Nanopartículas de Ouro e Prata em óleo de Buriti. Por este motivo, resolvemos investigar a morfologia e as propriedades não lineares do óleo de buriti e os efeitos que a adição de AuNPs e AgNPs sintetizadas por *sputtering* causa às propriedades óticas destes sistemas.

Neste capítulo, serão apresentados nossos resultados e discussões sobre as medidas de espectrofotometria de UV- Vis, FTIR, MET e Varredura Z (Z-Scan) destes colóides.

4.2. Síntese de Nanopartículas de Ouro e Prata e AgNPs em óleo de Buriti.

É comum em alguns métodos de síntese química de nanopartículas metálicas a presença de substâncias indesejáveis ao final do processo, tais como, precursores remanescentes e agentes redutores. Em alguns casos, estas substâncias podem limitar

ou impedir a utilização destes colóides para determinadas aplicações. Assim, existe um grande interesse na preparação de colóides estáveis de nanopartículas sem o uso de agentes químicos.

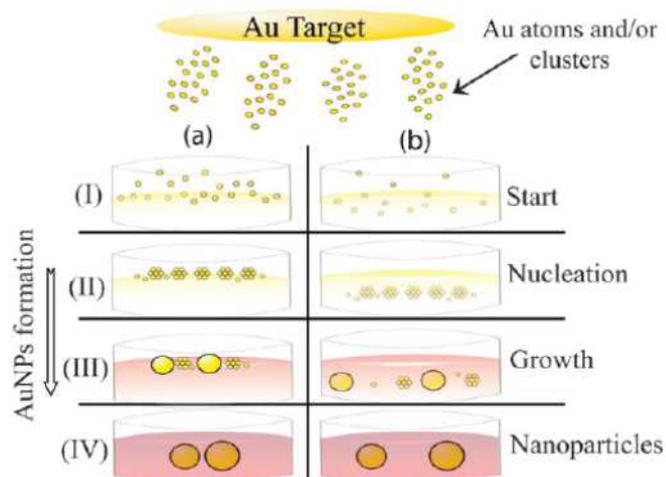
Uma alternativa aos métodos de química úmida de síntese de nanopartículas metálicas dispersas em líquidos é o método de deposição por "*Sputtering*" proposto por Torimoto [74]. Esta técnica apresenta um grande potencial para produção de nanopartículas metálicas muito pequenas em diversos meios hospedeiros.

A chave para a obtenção de colóides contendo nanopartículas metálicas usando o *sputtering* é a escolha adequada do líquido hospedeiro. Necessariamente, este material deve ser um bom estabilizador para as partículas produzidas e ter uma pressão de vapor muito pequena. Estas condições são necessárias para que durante o processo de deposição por sputtering o líquido não evapore e para que as partículas formadas não se aglomerem. Até o presente momento, apenas alguns tipos de líquidos orgânicos têm demonstrado possuir estas características, tais como líquidos iônicos [74] e óleos vegetais [39].

Os mecanismos físicos envolvidos no processo de formação de NPs usando este método ainda não estão totalmente elucidados, sendo os modelos propostos bastante dependentes da natureza do líquido hospedeiro usado. Recentemente, Wender e colaboradores [75] deram uma breve descrição sobre o processo de formação de nanopartículas para o caso de óleos vegetais, em particular, Oleo de rícino. Nestes casos, observou-se que energia cinética de átomos que atingem a superfície do óleo de rícino é um parâmetro importante na determinação do tamanho NPs, porque o processo de crescimento NPs pode ocorrer na superfície ou dentro do óleo de rícino (Fig. 4.1). Se a energia cinética dos átomos de pulverização catódica é insuficiente para penetrar na fase líquida, o processo de nucleação pode começar na superfície do óleo, e iniciar o crescimento na interface óleo / vácuo.

As NPs formadas podem se difundir na fase líquida de óleo de rícino só depois de adquirir massa suficiente (Fig. 4.1 a). No entanto, quando os átomos, com maiores energias cinéticas, são ejetados, eles podem penetrar diretamente no óleo e iniciar o processo de nucleação. Por conseguinte, neste caso, tanto a nucleação quanto o crescimento de nanopartículas ocorrem dentro do óleo de rícino (Fig. 3b).

Figura 4.1: Dois regimes de nucleação e crescimento de AuNPs por pulverização catódica depositados sobre o óleo de rícino com aumento de tempo, onde (a) nucleação começa na interface óleo / vácuo e (b) na fase de grandes quantidades de líquido.



Fonte: Referencia 75.

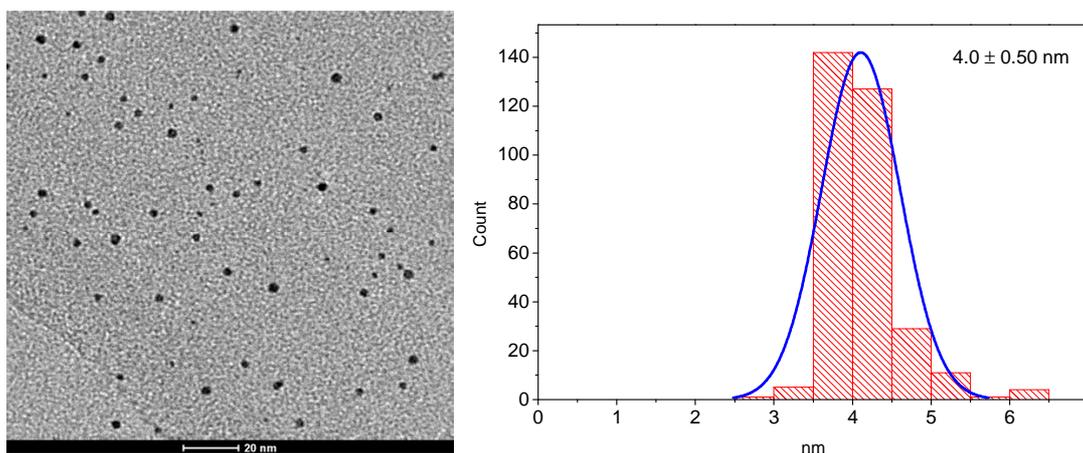
Nessa dissertação foi realizado a síntese das AuNPs e AgNPs em óleo de buriti onde foram colocados alvos de Au e Ag no catodo da câmara de *sputtering*. O óleo Buriti (OB) é um óleo vegetal (OV) constituído por uma mistura de triglicerídeos predominantemente derivados de um ácido graxo hidroxilado e não saturado, de nome ácido oléico. Sua similaridade com outros óleos vegetais já utilizados na produção de nanopartículas por *sputtering* e a sua biocomparibilidade motivaram a sua escolha como hospedeiro neste trabalho. Por sua vez, os metais usados foram selecionados devido à grande influência que podem apresentar sobre as propriedades óticas não lineares de um sistema compósito.

Para a produção de cada tipo nanopartícula, utilizou-se como “substrato líquido” 5 ml de óleo de buriti, acondicionado em um Placa de petri sem tampa. A deposição foi realizada por um tempo de 15 minutos, usando-se uma corrente elétrica aplicada de 10mA para ambos casos. Usando estas condições obtivemos que o fator de preenchimento das nanopartículas nos colóides produzidos foram de 1.05×10^{-5} para AuNP e 0.70×10^{-5} para AgNP.

4.3. Caracterização da forma e tamanho das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti por MET.

Para caracterizar a forma e tamanho das NPs, foi utilizada técnica de Microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 4.7 e Figura 4.8 mostram imagens representativas da MET e os respectivos histogramas das AuNPs e AgNPs depositadas por *sputtering* no óleo de Buriti. Observando as imagens obtidas pela MET, percebe-se que as AuNPs e AgNPs são de um modo geral esféricas, sendo que seus diâmetros médios estão em torno do 4,0 nm no caso das AuNPs e entorno de 3.1 nm para o caso das AgNPs.

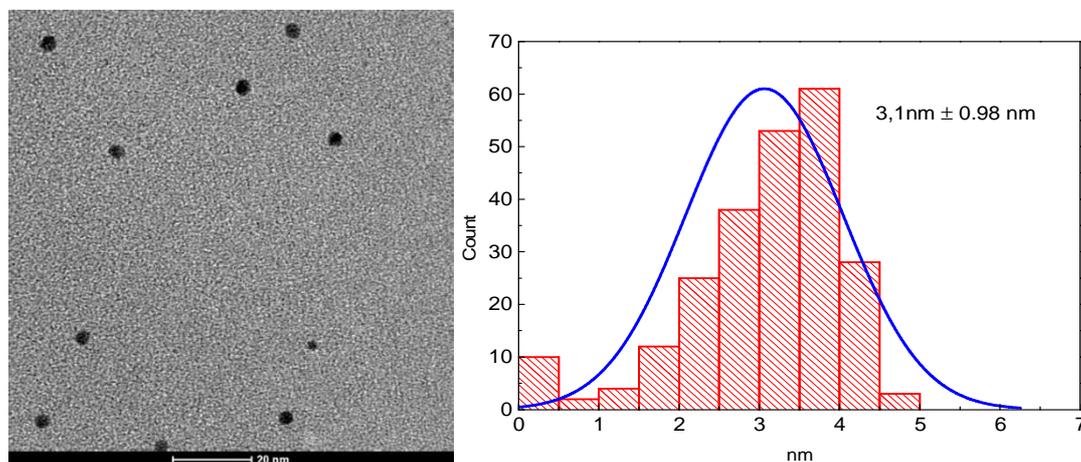
Figura 4.2: Imagem e histograma obtidos por MET das AuNPs sintetizadas por *sputtering* a 10 mA de corrente elétrica. O diâmetro médio após do *sputtering* é de 4.0 nm.



Fonte: Autor (2012).

Observamos, a partir deste resultado, que o método produziu partículas de Au e Ag com praticamente de mesmo tamanho médio e dispersão de tamanho similar. Este fato reforça resultados anteriores que indicam que o tipo de hospedeiro é um dos fatores determinantes para o tamanho das NPs produzidas [39].

Figura 4.3: Imagem e histograma obtidos por MET das AgNPs sintetizadas por *sputtering* a 10 mA de corrente elétrica. O diâmetro médio após do *sputtering* é de 3.1 nm.



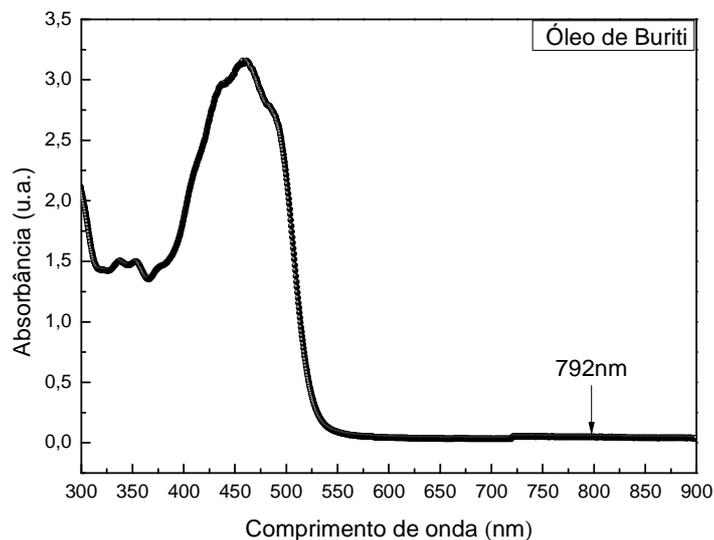
Fonte: Autor (2012).

4.4. Medidas de espectroscopia do óleo de Buriti e das e AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti por UV-VIS.

As propriedades óticas lineares dos colóides estudados foram investigadas usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3600. As medidas foram realizadas colocando os colóides em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura, no intervalo entre 300 a 900 nm.

A Figura 4.2 mostra o espectro de absorção de UV-VIS do óleo de Buriti, onde podemos perceber as bandas características do ácido oléico (centrada em torno de 350 nm) seu ácido graxo majoritário, do ácido palmítico (centrada em torno de 375 nm) e do β - caroteno (entre 400 nm e 540 nm) que estão presentes de uma forma expressiva no OB [76].

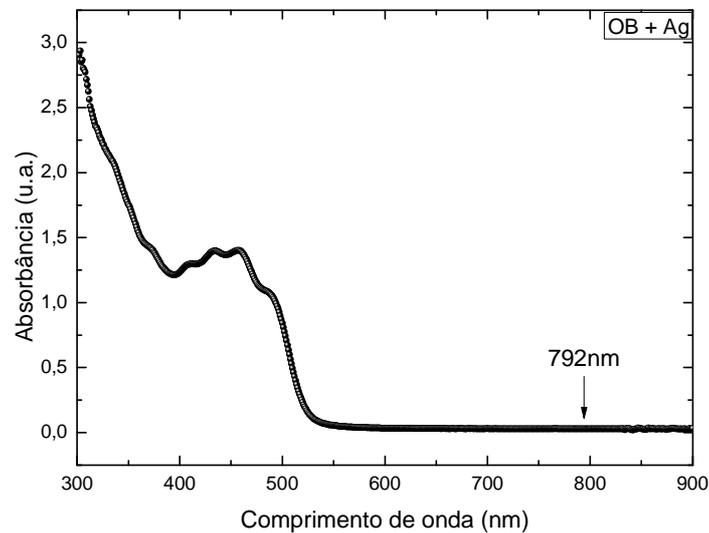
Figura 4.4: Espectro de absorbância UV-VIS do óleo de Buriti A seta indica o comprimento de onda utilizado (792 nm).



Fonte: Autor (2012).

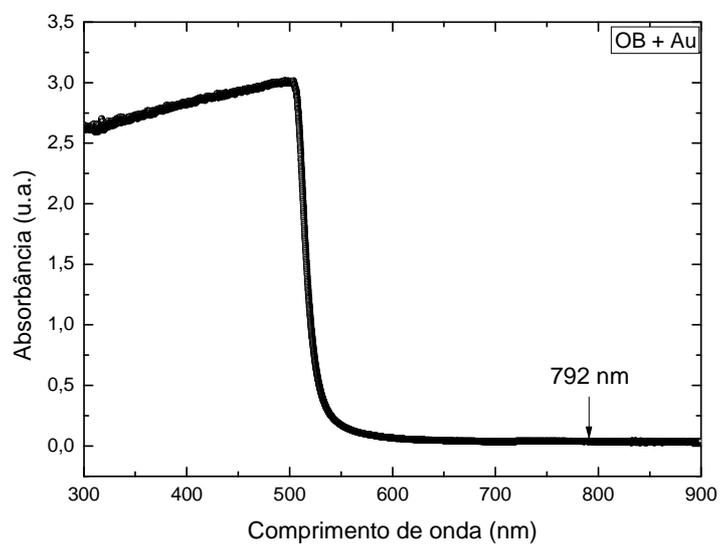
Os espectros UV-Vis do óleo Buriti após a deposição de Au e Ag nas mesmas condições experimentais podem ser vistos nas Figuras 4.3 e 4.4. Em ambos os casos, as bandas de absorção não são percebidas. Note que, em geral, as ressonâncias de plasmon de superfície associadas às nanopartículas de Ouro e de Prata, com tamanhos da ordem de alguns nanômetros, estão dentro da banda de absorção do óleo de buriti, especificamente dentro de banda de absorção da β – caroteno, que tem um alto grau de absorção entre 400 nm e 540 nm, Devido a esse fator e à baixa concentração de NPs nos colóides, não é possível visualizar estas bandas nos espectros de absorção medidos.

Figura 4.5: Espectro de absorção linear de AgNPs dispersos em óleo de Buriti. A seta indica o comprimento de onda utilizado (792nm).



Fonte: Autor (2012).

Figura 4.4: Espectro de absorção linear de AuNPs dispersos em óleo de Buriti. A seta indica o comprimento de onda utilizado (792nm).

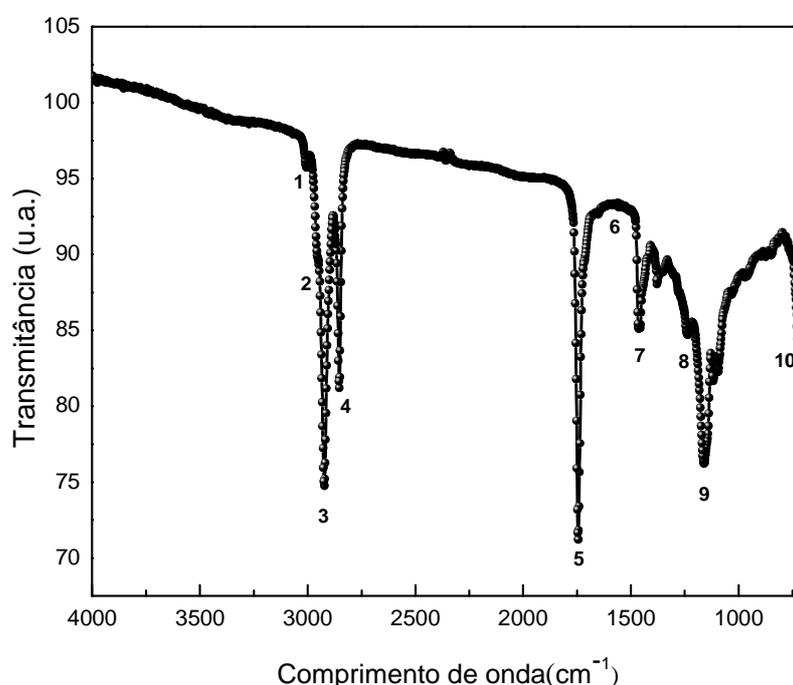


Fonte: Autor (2012).

4.5. Caracterização da composição do óleo de Buriti e das AgNPs e AgNPs em óleo de Buriti por FTIR.

Como visto no capítulo 2, as medidas de FTIR revelam as vibrações moleculares ocorrentes no material estudado. Para a realização das medidas de FTIR, foi utilizado o espectrofotômetro de IR- Prestige 21 (Shimadzu), operando na faixa de 4000 à 900 cm^{-1} . Na figura 4.5 é apresentado o resultado para a medida do espectro de infravermelho para o óleo de buriti puro. Podemos observar que o espectro medido coincide com o reportado por Albuquerque e colaboradores [77].

Figura 4.5 Espectro de FTIR do óleo de Buriti.

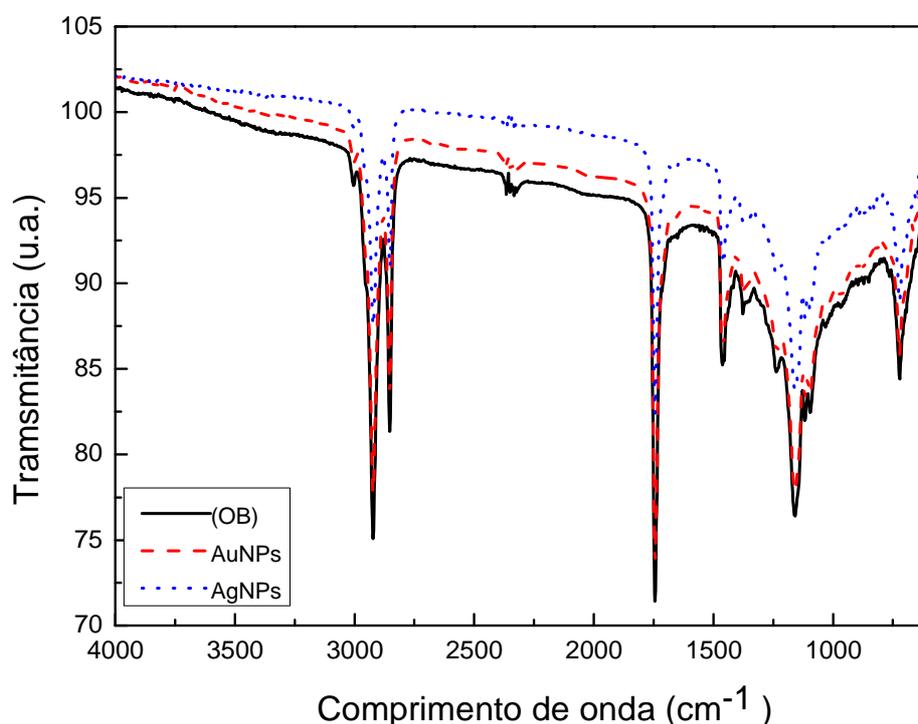


Fonte: Autor (2012).

A Figura 4.5 mostra que na região de 4000 a 2500 cm^{-1} estão os estiramento de $X - H$, onde o $X = O, C$ ou N . O estiramento de $O - H$ produz uma banda larga na região de 3700 – 3600 cm^{-1} , o estiramento de $N - H$ está na região de 3400 – 3300 cm^{-1} , esses dois grupos não estão presentes nessa amostra. Pode-se observar em 3006 cm^{-1} um pico (**pico 1**) pouco intenso correspondente ao estiramento de $C - H$, . Os **picos 2, 3 e 4** referem-se aos grupos metil CH_3 e metileno CH_2 . Entre 2500 a 2000 cm^{-1} deveríamos observar absorções correspondentes a ligações triplas, porém estas, a exemplo do resultado da ref. [74], também estão ausentes nesse espectro. Na

região entre $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, observam-se as absorções referentes às ligações duplas. No espectro, identificamos o **pico 5** nesta região, em 1743 cm^{-1} , que está associado à vibração do estiramento $C = O$ do grupo carboxílico que Albuquerque *et al.* 2003 sugerem ser referente ao ácido graxo, que é um dos componentes do óleo de buriti. Os **picos 6, 8 e 10** correspondem aos outros modos vibracionais do metileno (CH_2).

Figure 4.6: Espectro de FTIR do óleo de Buriti, comparado com os espectros das AuNPs e AgNPs em óleo de Burit



Fonte: Autor (2012).

Zamiri e colaboradores [37] observaram usando espectroscopia por FT-IR, que em sistemas coloidais de do óleo de rícino contendo AgNPs surge uma banda de absorção nova em 3780 cm^{-1} , atribuída a presença das nanopartículas. Eles acreditam que as AgNPs evita a ligação intermolecular do hidrogênio e, portanto, os modos de vibração de estiramento O-H livre aparece em um maior número de onda.

Com o objetivo de observar alguma mudança no espectro de FT-IR, fizemos medidas FT-IR do óleo de buriti e comparamos com óleo de Buriti contendo as AuNPs e AgNPs sintetizadas, mas não observamos nenhuma mudança significativa no

espectro como mostra Figura 4.6, quer seja um deslocamento, surgimento ou desaparecimento de alguma banda de absorção.

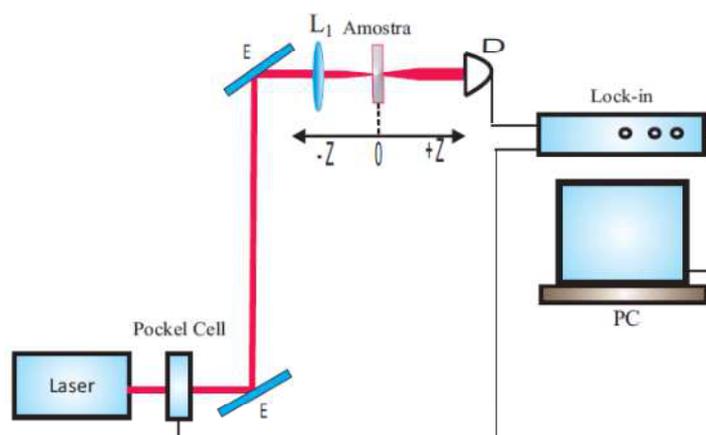
4.6. Medidas das propriedades óticas não lineares de terceira ordem das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti por Varredura-Z.

Usando a técnica de varredura-Z, descrita no capítulo 3 desta dissertação, foi realizada a caracterização das propriedades óticas não lineares de terceira ordem do Óleo de Buriti e das AuNPs e AgNPs em óleo de Buriti.

4.6.1. Medidas do coeficiente de absorção não linear α_2 .

As medidas de absorção foram feitas usando um arranjo experimental com "fenda aberta". O arranjo experimental utilizado pode ser visto na Figura 4.9.

Figura 4.9: Arranjo experimental utilizado nas medidas de absorção não linear.

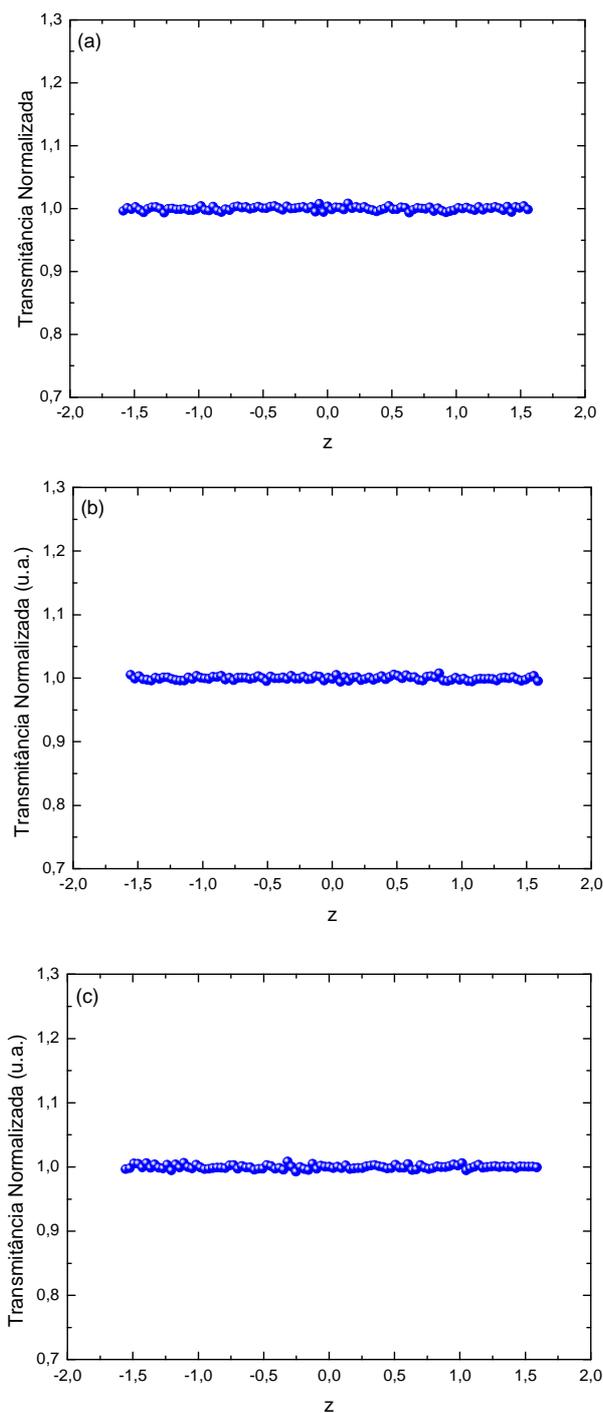


Fonte: Referencia 60.

Utilizamos como fonte de luz um laser de Ti:safira operando no regime pulsado, sintonizado em 792 nm, produzindo pulsos de 200 fs de duração, numa taxa de repetição de 76 MHz. O feixe de luz foi modulado usando um seletor de pulsos (Pockel Cell), que reduziu a esta taxa de repetição para 1KHz. O feixe foi focalizado na amostra usando uma lente convergente de 7,5 cm de comprimento focal. A amostra foi colocada em uma cubeta de quartzo de 1 mm de espessura e a sua posição, medida em relação ao plano focal da lente ($z = 0$), foi variada por um motor de passo. A luz transmitida pela amostra foi medida por um fotodetector, colocado na região de campo distante, em função da posição da amostra. Nenhuma das amostras estudadas neste

trabalho apresentou absorção não linear no comprimento de onda estudado. A Figura 4.10 mostra os resultados das medidas de absorção não linear obtido para o óleo puro e para cada um dos colóides estudados.

Figura 4.10: Curvas de varredura Z na configuração "fenda fechada". a) Óleo de Buriti ($I_0 = 7.4 \text{ GW/cm}^2$), b) Coloides de AuNPs ($I_0 = 0.9 \text{ GW/cm}^2$), b) Coloides de AgNPs ($I_0 = 2.7 \text{ GW/cm}^2$).



Fonte: Autor (2012).

4.6.2. Medidas do índice de refração não linear n_2 (efeitos eletrônicos)

Materiais que apresentam não linearidades óticas e respostas temporais rápidas são de grande importância para aplicações em fotônica. Por exemplo, materiais que possuam propriedades não lineares de terceira ordem (não linearidade Kerr ótica de origem eletrônica) podem ser usados no desenvolvimento de chaves óticas ultra-rápidas.

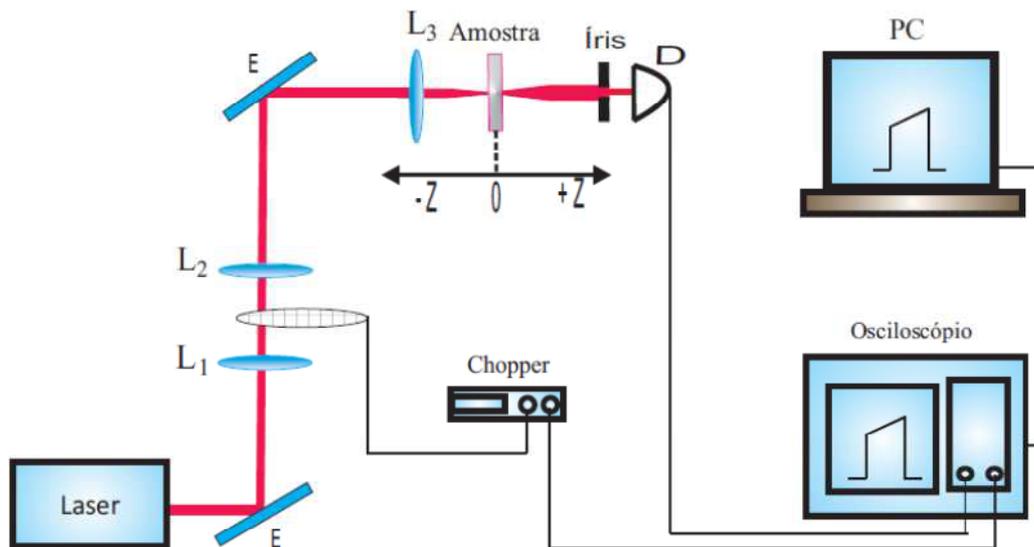
Nos últimos anos, tem havido um crescente interesse na pesquisa e no desenvolvimento de sistemas óticos composto com dimensões nanométricas que apresentam grandes propriedades óticas e respostas temporais rápidas. As nanopartículas metálicas dispersas em meios líquidos, dentro de outros, são exemplos de sistemas compostos nanoestruturados que apresentam propriedades óticas não lineares.

Para realizar as medidas das propriedades óticas não lineares dos materiais investigados neste trabalho, foi adotada uma variação da técnica de Varredura Z, proposta por inicialmente por Falconieri [68], que permite medirmos separadamente as contribuições térmicas e eletrônicas para o índice de refração não linear de um meio material em uma única medida, usando lasers de alta taxa de repetição. O arranjo experimental utilizado neste trabalho pode ser visto na figura 4.11. 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 792 nm. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo de 1 mm de espessura e a sua posição foi controlada por um motor de passo em torno do foco da lente ($z = 0$).

A aquisição de dados foi realizada por um fotodetector localizado após uma íris com raio de abertura posto em 0.181 cm no campo distante à 52 cm 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 computador e armazenados. Todo este sistema de medida foi controlado por um programa implementado em linguagem LabView.

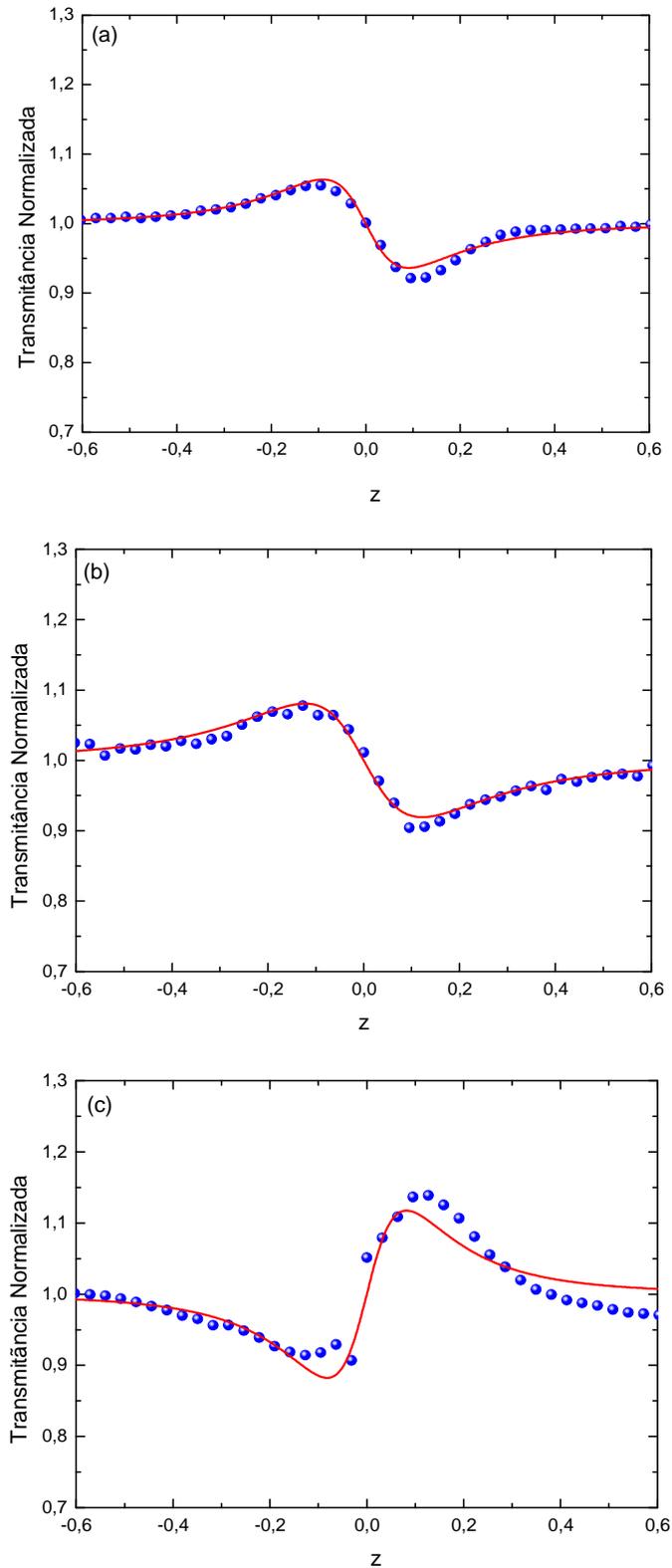
Figura 4.11: Arranjo experimental da técnica de varredura Z dependente do tempo utilizada nas medidas das propriedades óticas não lineares.



Fonte: Referencia 60.

Para obtermos a contribuição eletrônica para o índice de refração destes materiais, utilizamos o procedimento proposto por Gnoli e colaboradores [76], descritos no capítulo 3. Na figura 4.12 mostramos as curvas, extrapoladas para o instante de tempo $t = 0$, das medidas de varredura-Z, na configuração fenda fechada do óleo de buriti e dos colóides com NPs de ouro e prata. As curvas de transmitância de varredura Z, onde os pontos em azul são os pontos experimentais e a curva sólida em vermelho representa a curva de ajuste teórico. Nas partes (a) e (b) da figura 4.12, a configuração pico-vale apresentada indica que tanto o óleo de buriti puro, quanto o colóide contendo nanopartículas de ouro, exibem uma refração não linear auto desfocalizadora, ou seja, $n_2 < 0$. Pode ser também observado que a diferença entre os valores da transmitância entre o pico e o vale da curva normalizada para o colóide com ouro do que o observado para o óleo de buriti puro. Indicando um efeito de engrandecimento da resposta não linear refrativa pela presença de nanopartículas metálicas.

Figura 4.12: Curvas de varredura Z na configuração "fenda fechada". a) Óleo de Buriti ($I_0 = 7.4 \text{ GW/cm}^2$), b) Coloides de AuNPs ($I_0 = 0.9 \text{ GW/cm}^2$), b) Coloides de AgNPs ($I_0 = 2.7 \text{ GW/cm}^2$).



Fonte: Autor (2012).

Porém, para o colóide contendo nanopartículas de prata, o resultado foi bastante distinto. Como pode ser observada na figura 4.12(c), a configuração vale-pico indica que este sistema possui uma resposta não linear autofocalizadora, $n_2 > 0$, além de exibir um aumento, em módulo, do efeito não linear refrativo quando comparado ao óleo puro. Na tabela 3, apresentamos um resumo dos resultados obtidos para todos os sistemas investigados.

Table3 – Valores calculados dos índices de refração não linear do Óleo de Buriti e dos colóides de ouro e prata

Samples	f (x10 ⁻⁵)	n ₂ ^e (cm ² /W)
Óleo de Buriti	0	-8.58×10 ⁻¹⁵
AuNPs	1.05	-9.40×10 ⁻¹⁴
AgNPs	0.70	2.86×10 ⁻¹⁴

Fonte: Autor (2012).

De acordo com a tabela 3, o colóide de ouro apresenta um n_2 que é 9.1 vezes maior que o n_2 do óleo de buriti. Este onde esse aumento é devido às inclusões de nanopartículas de ouro no meio hospedeiro. Para este sistema em particular, podemos inferir que a parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem de uma AuNP é negativa e, por isso, temos um engrandecimento, em módulo, do valor de n_2 , porém mantendo o mesmo sinal, quando comparado com o valor obtido para o hospedeiro.

Para o sistema contendo nanopartículas de prata, concluímos que cada AgNP apresenta uma parte real da susceptibilidade não linear de terceira ordem positiva. Por este motivo, a resposta do deste colóide tem o sinal contrário ao observado para o óleo puro. Adicionalmente, apesar de que esta contribuição ser de sinal contrário, o índice de refração do não linear colóide, em módulo, é cerca de 3,3 vezes maior que o observado para o hospedeiro.

Apesar de possuírem aproximadamente o mesmo tamanho e que a frequência do laser de excitação ser menor que a frequência associada às ressonâncias de plasmons de superfície destas NPs, a resposta não linear tem um comportamento distinto. Estes resultados evidenciam que a interação entre as AuNP e AgNP com o

meio hospedeiro acarretam em uma grande diferença na polarização não linear das NPs.

Mudanças no sinal do índice de refração não linear de sistemas nanoestruturados contendo nanopartículas metálicas já foram observados por diversos autores. Tanto o ouro quanto a prata apresentaram sinais diferentes quando presentes como inclusões em distintas situações experimentais. Diversos exemplos podem ser encontrados na literatura, em que sistemas nanoestruturados contendo AuNPs ou AgNPs apresentaram tanto respostas autodesfocalizadoras [78], quanto autofocalizadoras [79], mesmo mantendo configurações experimentais similares. A tabela 4 apresenta um resumo com alguns destes resultados.

Tabela 4: Comparação com resultados de outros sistemas.

<i>Amostra</i>	n_2^e	<i>Método de Síntese</i>	<i>Diâmetro</i>	<i>Autor</i>
AgNPs em Na₃C₆H₅O₇	-1.50 .10 ⁻¹⁵	Ablação laser	8.0 nm	[78]
AgNPs em PVP*	-1.20 .10 ⁻¹⁵	Ablação laser	8.0 nm	[78]
AgNPs em PVA**	-2.40;10 ⁻¹⁵	Ablação laser	8.0 nm	[78]
AgNPs em Óleo de Buriti	0.70 .10 ⁻¹⁴	Sputtering	3.1 nm	Este trabalho
AgNPs em Metanol	-1.61 .10 ⁻¹⁴	Redução química	4.9 nm	[80]
AgNPs em Acetona	-2.47 .10 ⁻¹⁴	Redução química	4.3 nm	[80]
AgNPs em Etileno glicol	-5.18 .10 ⁻¹⁴	Redução química	6.3 nm	[80]
AuNPs em óleo de Mamona,	-6.18 .10 ⁻¹⁴	Sputtering	3.8.nm	[39]
AuNPs em Óleo de Buriti	-9.40.10 ⁻¹⁴	Sputtering	4.0 nm	Este trabalho

* Polivinilpirrolidona

**Polyvinyl alcohol

Fonte: Autor (2012).

Apesar da similaridade entre os sistemas que apresentam nanopartículas dando contribuições negativas ou positivas para o índice de refração não linear de um colóide, estes sistemas são intrinsecamente distintos. Os métodos de síntese utilizados geraram sistemas nanoestruturados com partículas de diferentes tamanhos e formas, ou mesmo, com impurezas que alteram fortemente a polarização não linear induzida nas NPs

No presente trabalho, apresentamos a primeira evidência experimental de uma diferença de comportamento para nanopartículas de diferentes metais, mas tamanhos

aproximadamente iguais e em um mesmo hospedeiro. Tal comparação direta só é possível graças ao método de síntese utilizado. Foi possível produzir sistemas similares, mas sem a presença de impurezas ou de estabilizantes que podem alterar significativamente as repostas lineares e não lineares das nanopartículas [80].

Capítulo V

Conclusões e Perspectivas de trabalhos futuros.

Nesta dissertação desenvolvemos uma metodologia para sintetizar nanopartículas metálicas de ouro e prata dispersos em óleo de buriti, utilizando a técnica de *sputtering*. Usando este método, fabricamos AuNPs e AgNPs muito pequenas, em um sistema coloidal sem a presença de impurezas inerentes aos processos de química úmida.

Através das medidas de UV-Vis não foi possível visualizar as bandas de absorção associadas aos plasmons de superfície dos colóides, uma vez que estas estão encobertas pela forte absorção do β – caroteno presente neste óleo.

A partir das medidas de FT-IR, observamos que os espectros de absorção no infravermelho para os colóides não apresentaram mudanças significativas em comparação com o espectro. Este resultado indica que não há uma interação forte entre este óleo e as NPs metálicas que modifique as ligações intermoleculares de hidrogênio.

Usando a técnica de varredura-Z com gerenciamento de efeito térmico, caracterizamos a resposta não linear de terceira ordem do óleo de buriti e dos colóides produzidos. As medidas de varredura-Z “fenda aberta” revelaram que o óleo de buriti e os colóides não apresentam absorção não linear nas condições experimentais investigadas.

Das medidas de varredura-Z “fenda fechada” observamos que tanto o óleo quanto os colóides com AuNP exibem refração não linear negativa, enquanto que o colóide com AgNP apresenta uma resposta não linear refrativa positiva, de origem eletrônica em todos os casos.

Observamos ainda que a presença das nanopartículas metálicas de ouro e prata dispersas em óleo de Buriti aumenta consideravelmente o módulo do índice de refração não linear dos colóides em comparação com o óleo de Buriti. Estes resultados evidenciam que a diferença entre o tipo de metal que forma as

nanopartículas pode ocasionar polarizações não linear de terceira ordem extremamente diferente, inclusive com sinais contrários, mesmo que as partículas tenham o mesmo tamanho e forma, ou que o sistema hospedeiro seja exatamente o mesmo.

Quanto às perspectivas de trabalhos futuros, seguindo a mesma linha de pesquisa, pretendemos complementar este estudo, variando outros parâmetros que são determinantes para as propriedades não lineares que sistemas nanoestruturados apresentam como, por exemplo: avaliar a influência do fator de preenchimento e variar o hospedeiro utilizado no método de *sputtering* objetivando produzir nanopartículas metálicas com características distintas.

Referências.

- [1]. Francois L., Mostafavi M., Belloni J., Delouis J. F., Delaire J., and Fenevrou P., *J. Phys. Chem. B.*, **104**: 6133- 6137 (2000).
- [2]. Li Y., Wu Y., and Ong B. S. *J. Am. Chem. Soc.* 127.
- [3]. Lewis, L.N. (1993), *Chem Rev* 93, 2693.
- [4]. Choi W. S., Koo H. Y., Park J. H., and Kim D. Y.. *J. Am. Chem. Soc.* 127: 16136-16142 (2005)
- [5]. H. Wang et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 256 (2005) 111–115.
- [6]. Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, and Joon Myong Song, *Applied and Environmental Microbiology*, Mar. 2007, p. 1712–1720.
- [7]. M. A. Gelesky *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4588 (2005).
- [8]. K. Richter, A. Birkner, and A.-V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 2431 (2010).
- [9]. H. Wender *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 114, 11764 (2010).
- [10]. Almeida, S.P. et al. *Cerrado: espécies vegetais úteis*. Planaltina: EMBRAPA-CPAC, 1998. 464p.
- [11]. Rosso, V.V.; Mercadante, A.Z. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.5062-5072, 2007
- [12]. Garcia-Quiroz, A.; Moreira, S.G.C.; De Morais, A.V.; Silva, A.S.; Da Rocha, G.N.; Alcantara Jr., P.; *Instrum. Sci. Technol.* 2003, 31, 93.
- [13]. <http://www.opcaofenix.com.br/v02/util/arquivos/literaturas/Oleo%20de%20Buriti>
- [14]. <http://www.amazonoil.com.br/produtos/oleos/buriti.htm>
- [15]. Zanatta, C.F. et al.. *Food and Chemical Toxicology*, v.46, p.2776-2781, 2008.
- [16]. Zanatta, C.F. et al.. *Food and Chemical Toxicology*, v.48, p.70-75, 2010.
- [17]. Garcia-Quiroz, A.; Moreira, S.G.C.; De Morais, A.V.; Silva, A.S.; Da Rocha, G.N.; Alcantara Jr., P.; *Instrum. Sci. Technol.* 2003, 31, 93.
- [18]. <http://www.opcaofenix.com.br/v02/util/arquivos/literaturas/Oleo%20de%20Buriti>
- [19]. Galembeck, F. *Polímeros e Nanotecnologia*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n. 1, 2003.
- [20]. V. Ferreira, A. Tenreiro, L.M. Abrantes, *Sens. Actuat. B-Chem.* 119 (2006) 632.

- [21]. D. Schlereth, W. Schuhmann, H.-L. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* 381 (1995) 63.
- [22]. D. Benito, J.J. García-Jareño, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem.* 446 (1998) 47.
- [23]. Bhattacharya, R. & Mukherjee, P. (2008) Biological properties of «naked» metal nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 60: 1289-1306, Chen, P.C.,
- [24]. Mwakwari, S.C. & Oyeleré, A.K. (2008). *Nanotechnology, Science and Applications.* I: 45-66.
- [25]. Jain, P.K., Huang, X., El-Sayed, I.H. & El-Sayed, M.A. (2008). *Accounts of Chemical Research.* 41 (12): 1578-1586.
- [26]. Han, G., You, C.C., Kim, B.J., Turingan, R.S., Forbes, N.S., Martin, C.T. & Rotello, V.M. (2006b). *Angew. Chem. Int. Ed.* 45: 3165-3169.
- [27]. Huang, X., El-Sayed, I.H., Qian, W. & El-Sayed, M.A. (2006a). *J. Am. Chem. Soc.* 128: 2115-20.
- [28]. Esmail Shahriari et al. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 40, no. 2, June, 2010.
- [29]. Hermerson P. S. Castro. *Caracterização Ótica e Termo-ótica de Sistemas Coloidais de Nanopartículas.* Maceió. UFAL, 2010. Dissertação de Mestrado
- [30]. Luis A. Gómez et al, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 24, No. 9 (2007).
- [31]. N. L. Rosi, and C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* 105, 1547 (2005).
- [32]. M. Bardaji *et al.*, *Chem. Commun.*, 598 (2002).
- [33]. E. Redel et al., *Chem. Commun.* 46, 1159 (2006).
- [34]. Da Silva, E.C.; da Silva, M.G.A.; Meneghetti, S.M.P.; Machado, G.; Alencar, M.A.R.C.; Hickmann, J.M.; Meneghetti, M.R.. *J. Nanopart. Res.* 2008, 10, 201–208.
- [35]. Mafune, F.; Kohno, J.; Takeda, Y.; Kondow, T.. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 9111–9117,
- [36]. Wender, H. et al. *Synthesis, size control and local structure of gold nanoparticles prepared by laser ablation onto vegetable oils*, 2011
- [37]. Zamiri R, Zakaria A, Abbastabar Ahangar H, Sadrolhosseini AR, Mahdi MA. *International Journal of Nanomedicine* 2011;6 565–568.
- [38]. Zamiri R, Zakaria A, Abbastabar Ahangar H, Sadrolhosseini AR, Mahdi MA.. *Int J Mol Sci.* 2010;11(11):4764–4770.
- [39]. H. Wender, *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

- [40]. Jose m. Albella, Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, Propiedades y Aplicaciones. CSIC. Cap. 5. PP 150-155
- [41]. A. Mathews, in: Protective Coatings and Thin Films, NATO ASI, 1996
- [42]. P. Sigmund e C. Clausen, J. Appl. Phys. 51(5) (1981) 990.
- [43]. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing Annual Review of Physical Chemistry Vol. 58: 267-297
- [44]. M. Harada, K. Asakura, y. Ueki, N. Toshima, (1993). J. Phys. Chem., 97, 10742
- [45]. Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda, (2000). J. Phys, Chem, B, 104, 602.
- [46]. Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, (1997). J. Phys. Chem. B, 101, 7033.
- [47]. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. Princípios de Análise Instrumental. Trad.de Ignez Caracelli, et al. 5aed: Bookman, Porto Alegre (2002).
- [48]. R.M. Silverstein, F. X.Webster. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Trad. de Paula F. de Aguiar e Ricardo B. de Alencastro. 6aed: Ed. LTC, Rio de Janeiro, (2000).
- [49]. Geovana Dresch Webler, Influencia de impurezas sobre a luminescência de nanofosforos de Titanato de Bário dopado com Érbio. Maceió: UFAL, 2010. , Dissertação de Mestrado.
- [50]. P. W. Atkins. Físico-química. LTC, 2, 198 - 205 (2008).
- [51]. B. H. Stuart. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons Ltd (2004).
- [52]. Wang Z. L. In Characterization of Nanophase Material, 1ª Ed. Weinhein, New York, Wiley-2000.
- [53]. <http://bioloukos-ifpi.blogspot.com.br/2010/09/o-microscopio.html>
- [54]. E. Yousef, M. Hotzel, C. Russel, J. Non-Cryst. Solid 342, 82 (2004)
- [55]. J. D. Jackson. Classical Electrodynamics. 3ª Ed. John Wiley & Sons, Nova York, (1999).
- [56]. B. E. A. Saleh and M. C. Teich. Fundamentals of photonics. John Wiley & Sons, (1991)
- [57]. G. P. Agrawal. Nonlinear Fiber Optics. 3^{era} Ed. Academic Press, (2001).
- [58]. R. F. Souza. Caracterização das Propriedades Óticas Não Lineares de Vidros Teluretos, Líquidos Orgânicos e Colóides de Nanopartículas de Ouro. Maceio: UFAL, 2008. Tese de Doutorado.

- [59]. R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. 2^a Ed. Academic Press. Nova York, (2003).
- [60]. D. B. Valadão. *Estudo das Propriedades não Lineares de Compósitos com Nanotubos de Carbono*. Maceio: UFAL, 2010. Dissertação de Mestrado.
- [61]. Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, Nova York,(1984).
- [62]. L. W. Tutte, T.F. Boggess, *Prog. Quant. Electr.* 17, 299 (1993).
- [63]. S. R. Friberg and P. W. Smith, *IEEE J. Quantum Electronics*. QE-23, 2098 (1978).
- [64]. R. Aidar, L. L. Chase and S.A. Payne, *J. Optics. Soc. Am B4*, 875 (1978).
- [65]. W. E. Williams, M. J. Soileau and E. W. Van Stryland, *Opt. Commun*, 50, 256(1984).
- [66]. M. Sheik-Bahae, A. A. Saind, T. Wei, D. Hangan and E.W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electronics* QE-26, 760 (1990).
- [67]. D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller e S.D. Smith, *Opt. Comm.* 246. 205(2005).
- [68]. M. Falconieri. Thermo-optical effects in Z-scan measurements using high-repetitionrate lasers. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 1, 662 (1999).
- [69]. M. Falconieri and G. Salvetti. Simultaneous measurement of pure-optical and thermo optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to CS₂. *Appl. Phys. B* 69, 133 (1999).
- [70]. A. Gnoli, L. Razzari e M. Righini, *Optic Express* 13, 7976, (2005).
- [71]. C.-r. Lee et al. *Journal of Colloid and Interface Science* 271 (2004) 41–46.
- [72]. R. Karimzadeh, N. Mansour, *Optics & Laser Technology* 42 (2010) 783–789.
- [73]. Esmail Shahriari et al. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 40, no. 2, June, 2010.
- [74]. T. Torimoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 243117 (2006).
- [75]. H. Wender *et al.*, *Chem. Commun.*,46, 7019-7021(2010).
- [76]. Moreira, S. G. C.; Guedes, I; Alcantara, P, A; Zilio, S. C.; Barbosa N, M.; Albuquerque, M. L. S. *Journal of the American Chemical Society*, 2004.
- [77]. Albuquerque, M.L.S.; Guedesa, I.; Alcantara Jr.b, P.; Moreira, S.G.C. *Vibrational Spectroscopy* 33 (2003) 127–131.
- [78]. Luis A. Gómez et al , *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 24, No. 9 (2007).
- [79]. G. Wang et al. *Optics Communications* 249 (2005) 311–317
- [80]. L. A. Gomez et al. *Appl. Phys. B* 92, 61–66 (2008).

