

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Programa de Pós-Graduação em Física

**Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e
Espalhamento Raman em Soluções Coloidais de Ouro***

Magnus Kaldieff Pereira

Dissertação realizada sob a orientação do Professor Dr. Ricardo Rego Bordalo Correia e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

2009

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

- *Me mostra o outro gráfico...*

- *Aqui, meu guri !*

Agradecimentos

Aos meus pais, Rubens e Marta, pelo constante apoio e preocupação, sempre colocando minha educação no topo de suas prioridades e (quase) nunca questionando minha opção em cursar Física. Meu pai, me observando estudar por muitas horas seguidas, sempre me perguntava: "Cara, tu ainda não descobriu o valor de x ?". Eu ria. Bons tempos. Saudade.

Ao meu orientador, Ricardo, pela profunda paciência e dedicação. Considero que a simples relação aluno-professor já não existe. Considero-o como um segundo pai.

Ao professor Tarso e seu aluno Gabriel, pelo apoio com a síntese de nanopartículas e preparação de amostras.

Aos colegas de laboratório, em especial aos grandes irmãos mais velhos Guilherme e Alex, não apenas pela ajuda na realização deste trabalho, mas também pela parceria e pelos conselhos nas dificuldades pessoais.

Aos meus amigos, em especial ao Bayard, Leandro e André, por contribuírem para a manutenção de minha saúde mental após o almoço no RU.

Resumo

Nanopartículas de ouro sintetizadas em solução aquosa foram transferidas para o solvente orgânico Dimetil Sulfóxido (DMSO), o qual apresenta seção de choque Raman superior à da água, com a intenção de gerar Espalhamento Raman Estimulado no interior de uma fibra de núcleo oco preenchida com a nova suspensão coloidal. Nosso propósito é explorar a não-linearidade do meio modificada pelas inclusões metálicas, observando o sinal Raman gerado e os perfis espectral e temporal do laser de bombeamento após sua propagação através do colóide. O espectro de Absorbância do colóide orgânico preparado apresentou comportamento diferente do esperado pela mudança de índice de refração. Baseado na teoria de Mie, a simulação da constante dielétrica da nanopartícula foi realizada a fim de explicar o também incomum comportamento experimental observado nos espectros de Absorbância de colóides binários (água e DMSO) preparados com diferentes frações volumétricas de DMSO.

Abstract

Gold nanoparticles synthesized in aqueous solution were transferred to the organic solvent Dimethyl Sulfoxide (DMSO), which has a greater Raman cross section than water, with the intent to generate Stimulated Raman Scattering inside a hollow core fiber filled with the new colloidal suspension. Our purpose is to explore the medium nonlinearity modified by the metallic inclusions, observing the generated Raman signal and the pump laser spectral and temporal profiles after propagation through the colloid. The Absorbance spectrum of the prepared organic colloid showed a different behavior than the expected by the refractive index change. Based on Mie theory, simulation of the nanoparticle dielectric constant was performed in order to explain the also unusual experimental behavior observed in the Absorbance spectra of binary colloids (water and DMSO) prepared with different DMSO volume fractions.

Sumário

1. Introdução	1
2. Nanopartículas Metálicas	4
2.1 Síntese de NPM em líquidos	4
2.2 Propriedades Eletrônicas	6
2.3 Propriedades Ópticas	9
2.3.1 Seção de Choque de Extinção na Teoria de Mie	10
2.3.2 Campo dipolar e aproximação quase-estática	14
2.3.3 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (RPSL)	16
2.3.4 Absorbância de um conjunto de NPM	19
2.3.5 Modelagem do espectro de Absorbância	20
2.3.6 RPSL e o tamanho das NPM	24
2.3.7 RPSL e a geometria das NPM	27
2.3.8 RPSL e o meio dielétrico	29
3. Água, DMSO e nanopartículas de ouro	34
3.1 Preparação das amostras e medidas de Absorbância	35
3.2 Modelagem	41
3.2.1 Índice de refração do solvente	43
3.2.2 Parâmetro B	45
3.2.3 Alteração de ϵ_{IB}	46
4. Espalhamento Raman	50
4.1 Espalhamento Raman Espontâneo	50
4.2 Espalhamento Raman Estimulado	53

4.3	Descrição macroscópica e óptica não linear	54
4.3.1	Susceptibilidade de terceira ordem: ERE	56
4.4	Pulsos ópticos	60
4.4.1	Equação de propagação	60
4.4.2	Pulsos copropagantes	70
5.	Espalhamento Raman, DMSO e nanopartículas de ouro	74
5.1	Preparação do colóide	75
5.2	Montagem experimental	77
5.3	Resultados	78
5.3.1	Espectros Raman: DMSO puro	80
5.3.2	Espectros Raman: DMSO e nanopartículas de ouro	84
5.4	Análise dos resultados e considerações finais	87
6.	Conclusões	92
	Referências Bibliográficas	i

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas. O aumento da quantidade de átomos (e da densidade de estados) provoca a transição do discreto para o contínuo. Em cinza, estados eletrônicos desocupados.	7
2.2	Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies semicondutoras.	8
2.3	Esfera homogênea e isotrópica imersa em um campo elétrico estático. . . .	14
2.4	Representação esquemática da oscilação dipolar da nuvem eletrônica em esferas metálicas no limite $R \ll \lambda$ (fora de escala nesta figura). T é o período de uma oscilação completa do campo elétrico.	18
2.5	Modelo de Drude (linha sólida) e parte imaginária da constante dielétrica (pontos experimentais) para prata (esquerda) e ouro (direita). Adaptado de [16].	21
2.6	Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de prata (esquerda, adaptado de [19]) e ouro (direita).	21
2.7	Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de prata. As transições interbanda começam a ocorrer em energias muito maiores em comparação ao ouro, sendo que a ressonância de Plasmon, decorrente da movimentação dos elétrons livres, torna-se mais destacada. Adaptado de [21].	23
2.8	Espectros de Absorbância teóricos de nanopartículas esféricas ($R = 5 \text{ nm}$) de ouro. A curva em preto corresponde à Absorbância correta, $A(\epsilon_D + \epsilon_{IB})$, enquanto que as curvas em vermelho e azul representam, respectivamente, $A(\epsilon_D) + A(\epsilon_{IB})$ e $A(\epsilon_D)$	24

2.9	Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de ouro com diferentes diâmetros. Adaptado de [17].	26
2.10	Partícula elipsoidal.	27
2.11	RPSL em NPM de ouro de geometria cilíndrica (razão geométrica de 4.1). As bandas centradas em torno de 520 e 800 <i>nm</i> , respectivamente, correspondem à oscilação transversal e longitudinal dos elétrons livres. Adaptado de [14].	29
2.12	Seção de choque de extinção de nanopartículas esféricas de prata ($R = 5 \text{ nm}$) em função do índice de refração do solvente; equação (2.48), $\epsilon_\infty = 5$ [23].	31
2.13	Espectros de Absorbância experimentais de nanopartículas esféricas de prata (estabilizadas com o surfactante PVP) em diferentes solventes. O parâmetro B é utilizado para contabilizar a modificação da constante dielétrica da NPM com a troca do solvente. Adaptado de [25].	33
3.1	A forte interação entre as moléculas de água e DMSO provoca uma maior viscosidade da mistura. Dados retirados de [28].	35
3.2	Fração volumétrica em função da fração molar de DMSO.	37
3.3	Espectros de Absorbância A0 , A01 e A02.	38
3.4	Detalhe de A0 , A01 e A02.	38
3.5	Espectros de Absorbância A0 , A02 , A04 e A05.	39
3.6	Detalhe de A0 , A02 , A04 e A05.	39
3.7	Espectros de Absorbância A0 , A05 , A06 , A07 e A08.	40
3.8	Detalhe de A0 , A05 , A06 , A07 e A08.	40
3.9	Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica e distribuição de tamanho das nanopartículas de ouro do colóide aquoso original. O raio médio foi estimado em $R = 3,85 \text{ nm}$	41
3.10	Constante dielétrica teórica (equações (2.35) e (2.50)) ajustada aos valores experimentais (pontos) da constante dielétrica (<i>bulk</i>) do ouro [30].	42
3.11	Índice de refração da mistura binária de água e DMSO medido experimentalmente. A linha sólida, em vermelho, corresponde à equação (3.2).	44

3.12	Espectros de Absorbância teóricos considerando apenas a variação do índice de refração do solvente.	44
3.13	Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando o parâmetro B	46
3.14	Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando os parâmetros B e γ_b	47
3.15	Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando os parâmetros B , γ_b , ω_g e E_F	49
4.1	Diagrama de níveis de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman.	51
4.2	Diagrama de níveis de energia no Espalhamento Raman: frequências Stokes e anti-Stokes geradas por diferentes frequências de bombeamento.	52
4.3	Evolução temporal do campo elétrico em um pulso gaussiano que apresenta uma dependência temporal quadrática em sua fase ϕ	68
4.4	Pulso gaussiano propagando-se ao longo do eixo x em um meio não absorptivo. A DVG provoca um alargamento temporal do pulso, porém, por conservação de energia, a intensidade integrada no tempo permanece constante.	68
5.1	Espectros de Absorbância teóricos (esquerda) de colóide aquoso e orgânico (DMSO); espectros de Absorbância experimentais (direita) do colóide aquoso inicial e do colóide orgânico obtido após o processo de vácuo.	76
5.2	Espectro do laser de bombeamento operando nos regimes contínuo (vermelho) e pulsado (preto).	77
5.3	Imagem de autocorrelação do laser de bombeamento após sua saída da cavidade (esquerda) e após passagem pelo capilar contendo DMSO (direita).	79
5.4	Imagem de autocorrelação do laser de bombeamento após sua saída da cavidade (esquerda) e após passagem pelo capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro (direita).	79
5.5	Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro, nos dois regimes de operação do laser de bombeamento: regime contínuo (CW) e regime pulsado ($Mode-Locked$). A banda em torno de 950 cm^{-1} corresponde a um modo vibracional da molécula de DMSO.	81

5.6	Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. O alargamento das linhas Stokes é devido ao alargamento espectral do laser de bombeamento no regime pulsado.	81
5.7	Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. No regime pulsado, ocorre o surgimento de uma banda larga centrada em torno de 565 nm	82
5.8	Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. No regime pulsado, ocorre o surgimento de uma banda larga centrada em torno de -4930 cm^{-1}	83
5.9	Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro. Praticamente não ocorre variação para os modos vibracionais de balanço e deformação HCH. O modo de estiramento CH sofre uma pequena alteração.	84
5.10	Comparação entre os espectros medidos para DMSO puro e para DMSO contendo nanopartículas de ouro.	85
5.11	Ampliação da Fig. 5.10, destacando outros modos vibracionais da molécula de DMSO no regime contínuo (CW).	85
5.12	Ampliação da Fig. 5.10, destacando outros modos vibracionais da molécula de DMSO no regime pulsado (<i>Mode-Locked</i>).	86

Capítulo 1

Introdução

O estudo de Nanopartículas Metálicas (NPM) não é algo recente. Em 1857, Michael Faraday relatou sobre a síntese e a coloração de soluções coloidais de ouro [1, 2]. Esse trabalho pioneiro incentivou a posterior publicação de milhares de artigos referentes à síntese, modificação e propriedades de nanopartículas em diversos solventes e outros substratos, possibilitando um profundo entendimento das características físico-químicas destes sistemas, como também um excelente domínio dos procedimentos de fabricação de nanopartículas.

As inúmeras técnicas atuais de produção de NPM permitem a obtenção de diversos tamanhos e formas geométricas, como triângulos e bastões, além da tradicional forma esférica. A dispersão de forma e tamanho das nanopartículas em um colóide é crítica na interpretação de medidas de caracterização ou em estudos de propriedades dependentes destes parâmetros. Atualmente, diversos métodos químicos possibilitam um bom controle sobre os mesmos, propiciando dispersões praticamente homogêneas (colóides *monodispersos*). Ainda, muitos tipos de matrizes sólidas ou líquidas foram encontradas para hospedar as nanopartículas.

Possivelmente, o aspecto mais marcante destas entidades refere-se ao fato de que suas propriedades ópticas são fortemente dependentes de tamanho e forma geométrica. Não menos importante, o meio hospedeiro das inclusões metálicas também exerce forte influência na interação entre luz e nanopartícula. Uma das manifestações está no fenômeno denominado **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (RPSL)**, ausente em *volume metálico* (em inglês, *bulk metal*), que consiste na oscilação coletiva dos elétrons livres da NPM, criando uma densidade de carga em sua superfície. Este fenômeno provoca

uma acentuada absorção de luz na região visível do espectro no caso dos metais nobres ouro, prata e cobre, sendo que líquidos contendo nanopartículas destes metais apresentam coloração característica.

O fenômeno denominado **Espalhamento Raman** consiste, basicamente, em um espalhamento inelástico de luz pelas moléculas de um meio, ou seja, a frequência (energia) dos fótons reemitidos (chamados de **Stokes**) pelo meio é diferente da frequência original incidente. Em geral, a diferença entre a energia destes fótons permanece no meio na forma de energia vibracional das moléculas. Obviamente, portanto, este fenômeno é utilizado em técnicas de análise espectroscópica da matéria.

Com o surgimento do laser como uma fonte de alta intensidade de luz coerente e monocromática, as amplitudes detectadas do sinal Raman aumentaram expressivamente nos experimentos. Neste contexto, surge o conceito de **Espalhamento Raman Estimulado** (ERE), processo no qual os fótons Stokes produzidos espontaneamente estimulam a geração coerente (mesma fase e direção) de mais fótons Stokes. Este aumento *exponencial* na intensidade de luz é capaz de iniciar um novo processo Raman, com o surgimento de uma segunda frequência Stokes. Desde as primeiras observações de efeitos ópticos não lineares, ERE tem despertado interesse como fenômeno fundamental (está relacionado com a susceptibilidade de terceira ordem, $\chi^{(3)}$, presente na expansão da polarização do meio em potências do campo elétrico) e, posteriormente, como um método extremamente eficiente de geração de luz coerente em múltiplos comprimentos de onda.

São conhecidas diversas aplicações para NPM, entre as quais estão seu uso como catalisadores em reações químicas, onde radicais livres produzidos no colóide através de iluminação transferem elétrons para as NPM, as quais funcionam como *nanoeletrodos* [3]. Ainda, ocorre ampla utilização de NPM como sensores biológicos, sendo que neste caso, o fenômeno de RPSL (dependente das características do meio em torno da NPM) atua como um indicador da presença em sua superfície de moléculas específicas (e.g., DNA) [4]. Na área de espectroscopia, a aplicação mais conhecida está no chamado **Espalhamento Raman Amplificado por Superfície** (em inglês, *Surface-Enhanced Raman Scattering*, *SERS*), onde moléculas próximas ou ligadas (adsorvidas) à superfície da NPM apresentam um sinal Raman consideravelmente aumentado [5]. Este efeito está baseado na amplificação de campo local em torno das nanopartículas, também causado pela RPSL.

É conhecido da literatura que a inclusão de NPM em meios não lineares pode levar a modificações consideráveis em sua não-linearidade [6]. A mudança na concentração de NPM no colóide é capaz de alterar, por exemplo, o índice de refração não linear do meio, levando, inclusive, à reversão de sinal desta não-linearidade. O estudo de efeitos não lineares em sistemas contendo NPM é, desse modo, muito atraente não somente na área da pesquisa em física básica, mas também no âmbito do desenvolvimento de dispositivos com resposta óptica controlável.

O objetivo principal deste trabalho foi a tentativa de geração de ERE ao longo da propagação de um laser de bombeamento em um capilar contendo um colóide orgânico consistindo de nanopartículas metálicas de ouro em Dimetil Sulfoxido (DMSO, solvente orgânico). As nanopartículas, hospedadas inicialmente em água, foram transferidas para DMSO através de um processo de evaporação da água. O espectro de Absorbância do colóide assim obtido apresentou um considerável desvio do comportamento esperado com a mudança do índice de refração (linear) do solvente. O espectro de Absorbância de outro colóide, preparado através da simples adição de DMSO ao colóide aquoso original, não pôde ser explicado, novamente, pela simples mudança de índice de refração. Motivados por isso e pelo fato de que a mistura binária de água e DMSO apresenta diversas peculiaridades físico-químicas, a primeira etapa deste trabalho consistiu em um breve estudo sobre o fenômeno da RPSL das NPM de ouro hospedadas nesta mistura binária. Para isso, realizamos a medida experimental e posterior tentativa de modelagem dos espectros de Absorbância de colóides preparados com diferentes frações volumétricas de DMSO, mas com a mesma concentração de nanopartículas.

A etapa final deste trabalho foi a detecção do sinal Raman proveniente da interação entre o laser de bombeamento e as moléculas de DMSO na presença das nanopartículas de ouro.

Capítulo 2

Nanopartículas Metálicas

Motivado tanto pelo aprimoramento de métodos químicos de síntese, como pela descoberta de novos efeitos físicos e químicos que surgem com a redução das dimensões metálicas, houve uma popularização, nas últimas três décadas, da pesquisa teórica e experimental realizada na área de Nanopartículas Metálicas (NPM). Quando uma matriz, sólida ou líquida, contém uma dispersão de partículas nanométricas, o meio assim formado é definido como **colóide**.

Longe de abranger a totalidade de informação referente à NPM, técnicas de síntese em líquidos e propriedades eletrônicas são tópicos abordados resumidamente neste capítulo inicial, considerados relevantes no trabalho que foi realizado. As propriedades ópticas associadas à Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado são tratadas de forma mais aprofundada.

2.1 Síntese de NPM em líquidos

Atualmente, *reações químicas em soluções líquidas* é o procedimento mais utilizado na produção de NPM [1]. Neste, em geral, um *sal metálico*, chamado de *precursor*, sofre um processo de *redução química* na presença de outra substância, chamada de *agente redutor*. Basicamente, a redução química consiste na quebra da molécula contendo o átomo metálico através da molécula da outra espécie química. Por exemplo, em meio aquoso, citrato de sódio é utilizado na redução de $HAuCl_4$ (tetracloreto de ouro), produzindo nanopartículas de ouro [1].

Nos métodos químicos de síntese de nanopartículas em líquidos, o tamanho final

destas é determinado por vários fatores. Entre os principais estão a razão entre a concentração do sal metálico precursor e a concentração do agente redutor [1], a temperatura (que influencia a cinética do processo) e a intensidade da força de ligação entre o *agente surfactante* e o aglomerado de átomos em formação [7].

O **agente surfactante** é uma molécula ou, em geral, um polímero que se liga à superfície da nanopartícula durante ou depois da redução química do sal metálico, controlando a taxa de crescimento [7] e propiciando a estabilidade do colóide (conhecida como estabilização estérica), ou seja, mantendo as superfícies das nanopartículas afastadas em eventuais aproximações (colisões), evitando a aglomeração das mesmas. Quanto mais intensa é a força de ligação entre o surfactante e a superfície da nanopartícula, maior será a inibição do crescimento desta. Naturalmente, a quantidade de surfactante na solução também influencia no tamanho das nanopartículas.

Na maioria dos casos, nanopartículas são sintetizadas em meio aquoso, interessante principalmente para sua integração em análises de materiais biológicos [4]. Entretanto, existe o interesse em obtê-las em líquidos orgânicos. Uma das técnicas consiste em transferir o sal metálico (o qual, inicialmente, está dissolvido em água) para o solvente orgânico desejado utilizando um *agente de transporte*. Este é capaz de introduzir o sal precursor na fase orgânica através de suas características de polaridade. Ocorrida a mudança de fase, o agente redutor é adicionado à solução. Um exemplo típico desta técnica é a produção de nanopartículas de ouro em tolueno. Brometo de tetraoctilamônio (*tetraoctylammonium bromide*, TOAB) faz a transferência de tetracloreto de ouro ($HAuCl_4$) para o tolueno. Borohidreto de sódio ($NaBH_4$), um forte agente redutor, é então adicionado à mistura, ocasionando a formação do colóide orgânico [1].

Os métodos químicos de síntese se baseiam em reações químicas (algumas vezes realizadas em várias etapas) entre várias substâncias para a produção de NPM. Porém, existem métodos mais robustos, podendo-se até chamá-los de *métodos físicos*, que fornecem resultados relativamente satisfatórios. Por exemplo, o metal é vaporizado em uma câmara de vácuo juntamente com vapor do solvente desejado. A mistura se deposita em paredes resfriadas, sendo que a matriz sólida obtida desta forma é depois aquecida [8]. Durante esta etapa, os átomos metálicos começam a se agregar e o processo se encerra quando é energeticamente desfavorável que mais átomos se unam.

Na técnica mencionada acima, ainda que uma vantagem esteja na ausência de subprodutos de reações químicas, a estabilidade do colóide está fortemente vinculada ao tipo de solvente utilizado, já que também estão ausentes quaisquer agentes estabilizadores (surfactantes). Nanopartículas de ouro produzidas através deste processo não permaneceram estáveis (ocorrência de precipitação) em água e solventes orgânicos não polares. Entretanto, a estabilidade do colóide foi alcançada com alguns solventes polares [8].

Outra *técnica física* de síntese de NPM é a denominada *ablação por laser*, onde uma placa metálica (ou mesmo um filme metálico) imersa no solvente é bombardeada com luz focalizada de um laser. Aglomerados de átomos metálicos são removidos da placa pelos pulsos de alta potência. Nanopartículas *funcionalizadas*, isto é, com sua superfície modificada, podem ser obtidas adicionando-se agentes surfactantes [9, 10]. Novamente, é crucial a escolha de um solvente adequado, no qual o surfactante seja solúvel, ou ainda, na ausência deste, aquele que estabilize as nanopartículas.

No método de ablação, o controle da concentração e tamanho das inclusões metálicas é primordialmente determinado por parâmetros vinculados ao laser, como potência e taxa de repetição dos pulsos, além do tempo de exposição ao feixe. Um controle ainda mais refinado na dimensão da nanopartícula pode ser obtido utilizando-se o fenômeno da **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado**. Neste fenômeno, basicamente, ocorre uma absorção acentuada de energia pela NPM, em determinado comprimento de onda, provocando sua fragmentação [9].

2.2 Propriedades Eletrônicas

A estrutura de bandas de energia eletrônica presente em metais origina-se do arranjo periódico de uma enorme quantidade de átomos em uma rede cristalina. A transição deste estado de *volume metálico* (em inglês, *bulk metal*) para a condição de nanopartícula metálica (aglomerado nanométrico de poucas dezenas ou até milhares de átomos) é caracterizada pela mudança das propriedades eletrônicas.

Átomos isolados possuem níveis de energia eletrônica discretos. Quando mais átomos são reunidos em um aglomerado, inicia-se a formação de bandas de energia, ainda discretas, centradas nos níveis de energia originais. Com o aumento progressivo da quanti-

dade de átomos (e, conseqüentemente, com o aumento do tamanho da nanopartícula) os níveis centrais da banda de energia se aproximam, tornando-se quase contínuos, enquanto as regiões da base e topo da banda ainda se mostram discretizadas [11]. No limite em que o número de átomos apresenta-se suficientemente grande, consistindo em um *volume metálico*, as bandas de energia adquirem o caráter contínuo (Fig. 2.1).

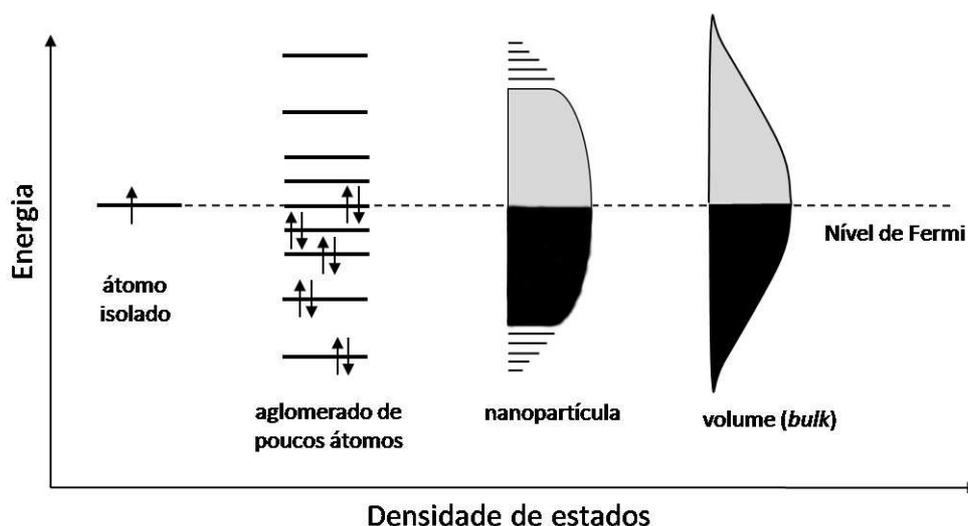


Fig. 2.1: Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas. O aumento da quantidade de átomos (e da densidade de estados) provoca a transição do discreto para o contínuo. Em cinza, estados eletrônicos desocupados.

É interessante destacar, aqui, uma importante diferença entre as bandas de energia eletrônica de nanopartículas metálicas e nanopartículas semicondutoras. Em metais, o nível de Fermi (último nível de energia eletrônica ocupado em temperatura nula) se encontra no centro da banda de condução (semipreenchida), enquanto que em semicondutores (Fig. 2.2), o nível de Fermi localiza-se entre a banda de valência e a banda de condução (totalmente preenchida e totalmente vazia, respectivamente, em temperatura nula). Com o decréscimo das dimensões (ou do número de átomos), a transição do espectro de energia contínuo para o discreto ocorre inicialmente nas extremidades das bandas. Desse modo, efeitos de tamanho (discretização, neste caso) são percebidos primeiramente pelos elétrons de nanopartículas semicondutoras. Ou seja, com o mesmo tamanho, as NPM ainda podem

apresentar características de volume (*bulk*) devido ao fato de que seus elétrons livres se encontram na região central da banda, onde a discretização dos níveis de energia eletrônica ainda não é notável. É necessário, portanto, uma maior redução nas dimensões *metálicas* para que a modificação das propriedades eletrônicas, provenientes da discretização, seja mensurável [11, 12].

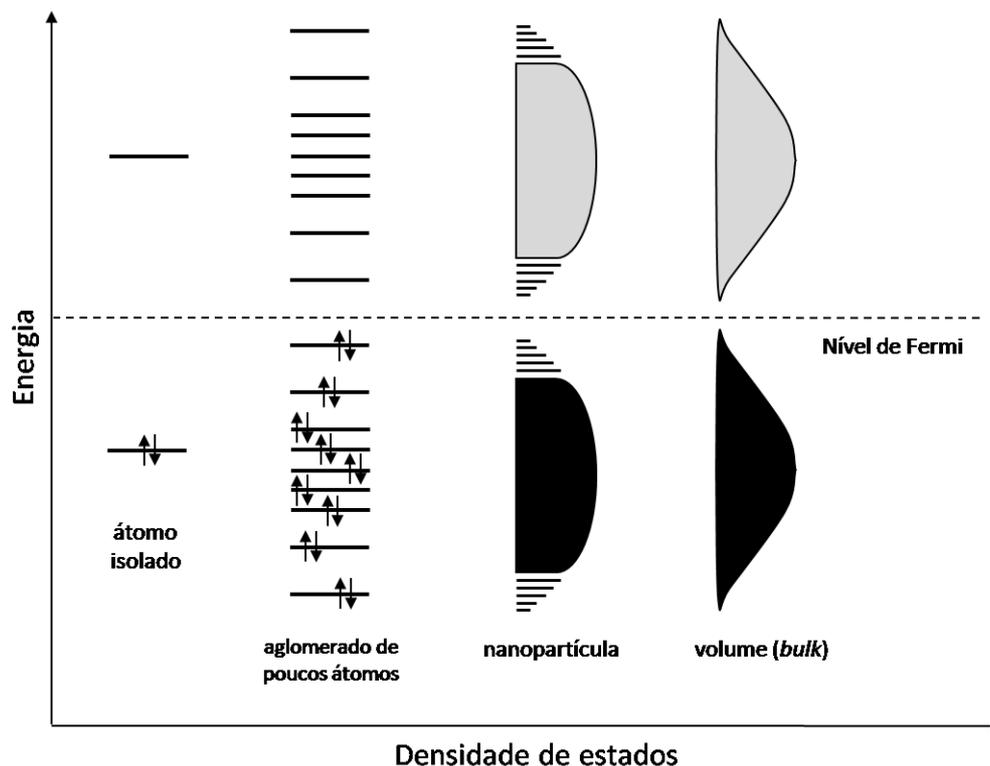


Fig. 2.2: Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies semicondutoras.

O comportamento dos elétrons em um sólido depende da interação destes com a rede cristalina (através de fônons, defeitos ou impurezas) e com outros portadores de carga (em semicondutores, além de elétrons, existem as chamadas *lacunas*). Com a redução das dimensões, estas interações são modificadas em maior ou menor grau. Por exemplo, a densidade de estados para elétrons e fônons diminui com o tamanho, reduzindo a interação elétron-fônon e aumentando o **tempo de relaxação eletrônica** [12] (tempo que o elétron demora a retornar ao estado original).

Entretanto, a partir de um determinado ponto, a interação dos elétrons com a

superfície do material será certamente modificada com a diminuição de tamanho. Espalhamento dos elétrons pelos sítios (íons positivos) da rede cristalina é frequente. Agora, porém, colisões dos elétrons com a superfície da nanopartícula tornam-se também relevantes, gerando um mecanismo adicional de redução do tempo de relaxação eletrônica.

Desse modo, pode ocorrer uma competição entre as diferentes interações eletrônicas: o tempo de relaxação é mais lento (maior) para nanopartículas do que para volume metálico (*bulk*) devido à interação elétron-fônon reduzida naquelas; para nanopartículas ainda menores, o espalhamento de elétrons pela superfície torna-se dominante, tornando o tempo de relaxação mais rápido (menor) [12].

Uma técnica de espectroscopia ultrarrápida que testa a *dinâmica eletrônica* em uma nanopartícula é a chamada **espectroscopia de absorção transiente**, onde um pulso curto de laser (*pulso de bombeamento*, ~ 100 fs) é usado para promover elétrons a um estado excitado, e um segundo pulso é utilizado para testar a população eletrônica excitada. A dinâmica (neste caso, o tempo de relaxação) é medida através da variação na absorção deste *pulso de prova* em função do atraso relativo entre os dois pulsos [12].

De fato, espalhamento de elétrons por fônons, defeitos, impurezas, outros elétrons ou pela superfície da NPM (formas *não radiativas* de relaxação eletrônica) não são os únicos mecanismos responsáveis pela alteração nas propriedades eletrônicas. Estas podem ser modificadas pela **funcionalização** da NPM, isto é, modificação de sua superfície. Um agente surfactante acoplado à superfície da NPM pode ocasionar uma troca de carga, alterando assim a densidade eletrônica, além de promover o surgimento de novos estados eletrônicos (estados de superfície) [12].

2.3 Propriedades Ópticas

Propriedades ópticas de NPM se referem às características ou fenômenos apresentados pelas nanopartículas quando se utiliza a luz (ultravioleta ao infravermelho) como instrumento de teste em sistemas coloidais. As propriedades ópticas específicas de colóides são resultado direto da interação da radiação eletromagnética com as respectivas propriedades eletrônicas das NPM.

A **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado** é uma propriedade

eletrônica de NPM que, para os metais nobres ouro, prata e cobre, se manifesta na região visível do espectro eletromagnético. Portanto, também pode ser considerada uma propriedade óptica. A atenção ficará voltada para este fenômeno nas próximas seções.

2.3.1 Seção de Choque de Extinção na Teoria de Mie

Em 1857, Michael Faraday já havia percebido que a coloração avermelhada ou amarelada de vitrais de catedrais era ocasionada pela presença de pequenas partículas de ouro ou prata, respectivamente, dispersas na matriz de vidro. Porém, uma explicação calcada em bases teóricas não havia sido fornecida. Em 1908, Gustav Mie, tentando explicar a coloração de uma amostra de água contendo pequenas partículas de ouro, resolveu de forma plena as equações de Maxwell para uma partícula esférica submetida a um campo eletromagnético, formalizando a explicação proposta por Faraday [2, 13, 14].

Nesta seção, será abordado de forma resumida o problema de absorção e espalhamento de luz por partículas **esféricas**, sendo que tal assunto, a teoria de Mie, é encontrado de forma detalhada em diversos livros didáticos [2, 13]. Aqui, a ênfase será dada às principais hipóteses físicas presentes nas equações fundamentais ao entendimento dos fenômenos de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado e de extinção de luz por colóides.

Um caminho matematicamente trabalhoso (envolvendo funções de Bessel esféricas) é percorrido até a obtenção da expressão para a **seção de choque de extinção** de uma partícula esférica homogênea e isotrópica imersa em um meio com estas mesmas condições, iluminada por uma onda eletromagnética plana:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}\{a_l + b_l\} \quad (2.1)$$

sendo $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$, onde λ é o comprimento de onda da luz no vácuo, ϵ_m é a constante dielétrica do meio no qual a partícula está inserida. Devido à simetria esférica, C_{ext} é independente do estado de polarização da onda plana incidente.

Os coeficientes complexos a_l e b_l são os denominados **coeficientes de espalhamento**. Por questão de simplicidade, sua forma não será explicitada aqui, mas apenas

seu significado. O campo elétrico espalhado pela partícula esférica é descrito como uma combinação linear dos chamados **modos normais eletromagnéticos** (de forma análoga à descrição da vibração de uma membrana em um tambor, através de modos normais mecânicos). Os coeficientes de espalhamento (dependentes do tamanho da partícula, do índice de refração desta e do meio, além do comprimento de onda da luz incidente) ponderam a presença dos modos que constituem o padrão de radiação espalhada em torno da partícula.

A seção de choque de extinção é definida como a razão entre a potência de luz extinta, W_{ext} (através de absorção, W_{abs} , e espalhamento, W_{esp}), e a intensidade de luz incidente, I_{inc} , possuindo dimensão de área:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \frac{W_{abs} + W_{esp}}{I_{inc}} = C_{abs} + C_{esp} \quad (2.2)$$

Define-se, assim, uma grandeza adimensional denominada **eficiência de extinção**:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G} \quad (2.3)$$

onde G , a **seção de choque geométrica**, é a área da seção transversal da partícula perpendicular à direção do feixe de luz incidente. No caso de uma esfera, $G = \pi R^2$, sendo R o raio da esfera.

A expressão (2.1) é exata. Através de métodos computacionais pode-se calcular todos os termos da série até o grau de precisão desejado. Entretanto, condições encontradas experimentalmente permitem a utilização de aproximações que fornecem resultados analíticos ainda muito precisos.

A primeira aproximação abordada é referente ao tamanho das partículas esféricas. Quando estas são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ($R \ll \lambda$), os primeiros coeficientes de espalhamento (supondo a igualdade entre a permeabilidade magnética da partícula e do meio) são dados por:

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} + O(x^5) \quad (2.4)$$

$$b_1 = -i \frac{x^5}{45} (y^2 - 1) + O(x^7) \quad (2.5)$$

$$a_2 = -i \frac{x^5}{15} \frac{y^2 - 1}{2y^2 + 3} + O(x^7) \quad (2.6)$$

$$b_2 = O(x^7) \quad (2.7)$$

onde define-se os parâmetros:

$$x = kR = \frac{2\pi}{\lambda} R \sqrt{\epsilon_m} \quad (2.8)$$

$$y = \sqrt{\epsilon_p / \epsilon_m} \quad (2.9)$$

sendo ϵ_p e ϵ_m , respectivamente, as constantes dielétricas da partícula esférica e do meio.

Como $R \ll \lambda$, tem-se que $x \ll 1$ e, desse modo, pode-se desprezar os coeficientes de ordem mais alta, inclusive b_1 , frente ao coeficiente a_1 . Assim, mantendo-se apenas a_1 , com boa aproximação:

$$C_{ext} = \frac{6\pi R^2}{x^2} \operatorname{Re} \left\{ -i \frac{2x^3}{3} \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right\} \quad (2.10)$$

onde utilizou-se a definição (2.8).

Através da propriedade $\operatorname{Re}\{-iz\} = \operatorname{Im}\{z\}$, com $z = \alpha + i\beta$, α e β reais, obtém-se:

$$C_{ext} = \frac{4\pi R^2}{x^2} \operatorname{Im} \left\{ x^3 \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right\} \quad (2.11)$$

Supondo que o meio no qual a partícula esférica está inserida é não absorvivo, o índice de refração, n_m , deste apresenta somente parte real. Lembrando que $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$, x será também um número real. Portanto, através de (2.3):

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left\{ \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right\} \quad (2.12)$$

Utilizando (2.8) e (2.9):

$$Q_{ext} = \frac{8\pi R}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right\} \quad (2.13)$$

Definindo $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, e lembrando que ϵ_m é real (meio não absorvivo), após uma manipulação algébrica simples:

$$\operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right\} = \frac{3\epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (2.14)$$

Com isso, (2.13) torna-se:

$$Q_{ext} = \frac{24\pi R}{\lambda} (\epsilon_m)^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (2.15)$$

A seção de choque de espalhamento,

$$C_{esp} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l + 1) (|a_l|^2 + |b_l|^2) \quad (2.16)$$

com as hipóteses e aproximações utilizadas até o momento, fornece a eficiência de espalhamento:

$$Q_{esp} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right|^2 \quad (2.17)$$

Comparando-se esta última expressão com (2.12), percebe-se que a contribuição do espalhamento para a extinção será muito pequena ($\sim x^4$) para uma partícula esférica de raio muito menor que o comprimento de onda ($x \ll 1$). Desse modo, nesta aproximação, pode-se afirmar que $C_{ext} \cong C_{abs}$.

2.3.2 Campo dipolar e aproximação quase-estática

A teoria de Mie fornece expressões complicadas para a obtenção do campo elétrico em torno da partícula esférica. Além disso, tais expressões são válidas apenas na **região de campo distante**, isto é, região muito afastada da partícula. Entretanto, pode-se obter uma expressão simples para o campo elétrico utilizando argumentos eletrostáticos, sendo justificados nos parágrafos que seguem.

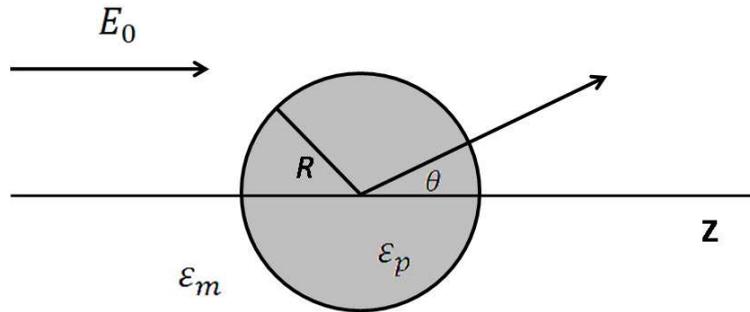


Fig. 2.3: Esfera homogênea e isotrópica imersa em um campo elétrico estático.

Especialmente, o campo eletromagnético sentido pela partícula pode ser considerado uniforme em todo o seu volume (e em uma grande região em seu entorno), já que a dimensão característica da mesma é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Considerando, então, o problema de uma esfera imersa em um campo elétrico uniforme e *estático* $\vec{E} = E_0\hat{z}$ (Fig. 2.3), o potencial elétrico no interior, Φ_{int} , e exterior, Φ_{ext} , da esfera pode ser obtido, facilmente, através da resolução da equação de Laplace (pois, por hipótese, o meio e a partícula são neutros) para ambas as regiões, sendo então conectados por meio das condições de contorno:

$$\Phi_{int} = \Phi_{ext}, \text{ para } r = R \quad (2.18)$$

$$\epsilon_p \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r}, \text{ para } r = R \quad (2.19)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{ext} = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta \quad (2.20)$$

onde r é a distância ao centro da esfera. A condição (2.20) relaciona-se ao fato de que, para distâncias muito afastadas da esfera, o campo elétrico externo, dado por $\vec{E}_{ext} = -\nabla\Phi_{ext}$, deve ser igual ao campo elétrico uniforme aplicado, E_0 , já que a partícula não exerce mais influência sobre essa região do espaço.

A solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas para problemas com simetria azimutal (caso aqui considerado) [15] é dada por:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta) \quad (2.21)$$

onde A_l e B_l são coeficientes a ser determinados e $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

Utilizando as condições de contorno e garantindo que o potencial se mantenha finito:

$$\Phi_{int} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (2.22)$$

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.23)$$

Através da relação $\vec{E} = -\nabla\Phi$, obtêm-se as expressões para os campos:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 \hat{z} \quad (2.24)$$

$$\vec{E}_{ext} = E_0 \hat{z} + \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta}}{r^3} \quad (2.25)$$

onde define-se:

$$p = 4\pi\epsilon_0 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3 \quad (2.26)$$

O segundo termo da equação (2.25) é o campo elétrico produzido por um dipolo elétrico ideal localizado na origem do sistema de coordenadas, cuja magnitude do momento

de dipolo, p , é dado por (2.26). Portanto, o campo elétrico externo resultante em torno de uma esfera imersa em um campo inicialmente uniforme e estático é composto pela superposição deste e de um **campo dipolar estático**.

Reiterando que a fase do campo elétrico oscilante pode ser considerada constante por todo o volume da partícula esférica quando esta é muito pequena em comparação ao comprimento de onda, a chamada **aproximação quase-estática** consiste na utilização das expressões para os campos elétricos (2.24) e (2.25), obtidas no problema estático, acrescidas do fator $e^{i\omega t}$ e com as constantes dielétricas dependentes de frequência [16].

Um dipolo elétrico excitado por um campo elétrico oscilante $E_0 e^{i\omega t} \hat{z}$ possuirá um momento de dipolo $\vec{p} = p e^{i\omega t} \hat{z}$ também oscilante na mesma frequência. Com p dado por (2.26), mostra-se [2] que as eficiências de extinção e espalhamento são exatamente as mesmas dadas por (2.12) e (2.17). Assim, a aproximação quase-estática fica justificada: o problema de um dipolo elétrico oscilante é equivalente ao problema de uma esfera iluminada por uma onda plana na aproximação $R \ll \lambda$, enquanto que este último problema, utilizando argumentos eletrostáticos, fornece um campo dipolar.

Em resumo, é usual referir-se à aproximação de partícula muito pequena (quando comparada ao comprimento de onda) como aproximação dipolar ou quase-estática. Para frequências ópticas, o regime de validade desta aproximação corresponde, em geral, a nanopartículas com até poucas dezenas de nanômetros de diâmetro.

2.3.3 Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (RPSL)

A expressão (2.15) corresponde à eficiência de extinção de uma partícula esférica cujo raio é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Esta expressão, porém, é comumente encontrada na forma da seção de choque de extinção:

$$C_{ext} = \frac{18\pi V}{\lambda} (\epsilon_m)^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (2.27)$$

onde $V = \frac{4}{3}\pi R^3$ é o volume da partícula esférica. Deve-se notar que (2.27) é válida tanto para esferas metálicas ou dielétricas. Entretanto, serão utilizados argumentos referentes a partículas metálicas, as quais são o foco de interesse neste trabalho.

Se a parte imaginária da constante dielétrica da partícula metálica, ϵ_2 , for muito pequena ou fracamente dependente de frequência, de maneira simples, a extinção de luz pela partícula apresentará um máximo quando:

$$\epsilon_1(\Omega) = -2\epsilon_m \quad (2.28)$$

Esta equação é a chamada **condição de ressonância**, onde Ω é a frequência em que ocorre esta maximização da extinção. Considera-se que a constante dielétrica do meio, ϵ_m , seja independente de frequência [14].

Utilizando $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ na expressão (2.26), facilmente percebe-se que o campo elétrico (2.25) em torno da partícula esférica, na aproximação quase-estática, apresenta o mesmo denominador de (2.27). Assim, o perfil de campo será amplificado nesta mesma condição de ressonância. A partícula esférica atua como uma antena dipolar.

A origem física para esta **amplificação**, tanto na extinção de luz como no campo local em torno da partícula metálica, está na oscilação coletiva e coerente dos **elétrons livres da banda de condução** (em breve, esta importante informação será explicada com maiores detalhes). Tais elétrons absorvem energia do campo eletromagnético de forma diferenciada em relação aos elétrons de valência, e sua configuração espacial de oscilação é que determina o perfil de campo local em torno da esfera metálica.

Aqui já foi comentado (seção 2.3.1) que o campo eletromagnético *espalhado* em torno da partícula esférica, na teoria de Mie, é uma superposição de modos normais. Estes são os denominados **harmônicos esféricos vetoriais** [2]. Porém, de fato, ainda existe um padrão de campo elétrico e magnético no *interior* da partícula. Assim, a movimentação dos elétrons também é descrita por uma **expansão multipolar**.

O modo interno fundamental (dominante no limite de partícula muito pequena) corresponde a um campo elétrico interno uniforme (modo de polarização uniforme). Desse modo, os elétrons oscilam (excitados pelo campo externo) também uniformemente por todo o volume da partícula metálica (**oscilação dipolar**). O deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo (e mais pesado) da nanopartícula cria uma densidade de carga na superfície desta que, por sua vez, cria uma força restauradora [17], também auxiliando na movimentação dos elétrons (Fig. 2.4).

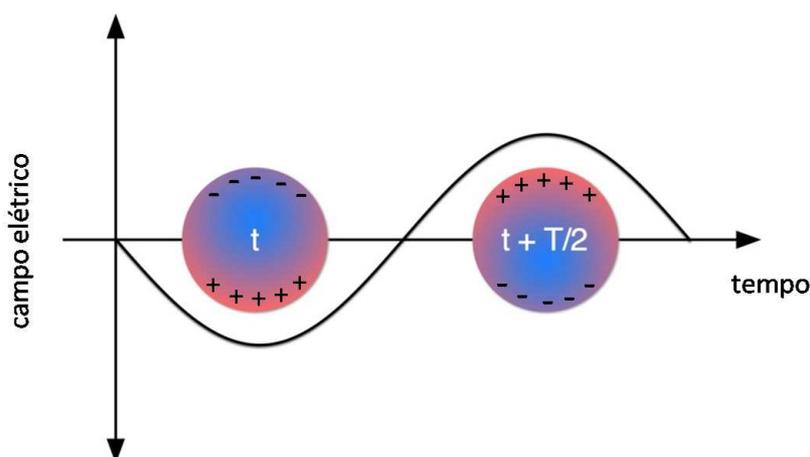


Fig. 2.4: Representação esquemática da oscilação dipolar da nuvem eletrônica em esferas metálicas no limite $R \ll \lambda$ (fora de escala nesta figura). T é o período de uma oscilação completa do campo elétrico.

A criação desta densidade de carga na superfície da nanopartícula metálica (no interior, a densidade de carga permanece nula) é o motivo pelo qual essa oscilação eletrônica é comumente denominada **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado** (RPSL). Um fenômeno completamente análogo, chamado apenas de *Ressonância de Plasmon de Superfície*, ocorre em interfaces metal-dielétrico não necessariamente nanométricas, onde é criada uma oscilação eletrônica ao longo da interface que, por conseguinte, gera um perfil de campo *não propagante* (eletrostático), também ao longo da interface e com um decaimento exponencial na direção perpendicular (*campo evanescente*). Ao contrário da RPSL de NPM, este fenômeno não pode ser estimulado diretamente, sendo que técnicas especiais de casamento de índice de refração (ou vetor de onda da luz) devem ser empregadas [16].

Para modos de ordem mais alta, o campo elétrico interno passa a ficar localizado mais próximo da superfície da esfera, sendo que tais modos são designados por *modos normais de superfície* [2]. Portanto, uma parte dos elétrons se movimenta pela superfície da partícula esférica metálica. Apesar de estes modos contribuírem para a RPSL, muitas vezes o fenômeno é denominado **Ressonância de Plasmon Dipolar** [18], expressão estritamente correta no limite de partícula muito pequena, quando a oscilação dipolar dos elétrons é dominante.

A RPSL existe tanto em NPM grandes (~ 100 nm de diâmetro) quanto em NPM

pequenas (com até 1 *nm* de diâmetro). Apesar de sua ocorrência em partículas de reduzida dimensão, não é considerado um *fenômeno quântico de confinamento* [17], no sentido de ser explicado em um modelo de elétrons livres no qual não está incluso qualquer efeito decorrente da discretização dos níveis de energia eletrônica, originada pela diminuição no tamanho (seção 2.2). Além disso, a constante dielétrica da NPM pode ser tomada como aquela de volume metálico (*bulk*) enquanto sua dimensão for superior ao livre caminho médio dos elétrons em volume. Este limite termina quando a redução de tamanho torna importante colisões dos elétrons com a superfície da NPM, sendo que a constante dielétrica deve ser modificada (maiores detalhes estarão na seção 2.3.6).

2.3.4 Absorbância de um conjunto de NPM

Quando um feixe de luz propaga-se na direção \hat{z} , através de um conjunto de NPM, uma quantidade infinitesimal dI' é extraída de sua intensidade através de absorção e espalhamento, de acordo com a relação [2]:

$$dI' = -\alpha I(z) dz \quad (2.29)$$

onde α é o **coeficiente de extinção** (positivo) do conjunto de NPM presentes entre z e $z + dz$, e onde $I(z)$ é a intensidade do feixe na posição z .

Entretanto, a quantidade dI' não é removida de forma plena do feixe de luz. Ao contrário da luz absorvida, a luz espalhada não é completamente retirada do sistema. Ou seja, espalhamento de luz pelas NPM em um certa posição z' , no mesmo sentido de propagação do feixe incidente, poderá realimentá-lo na posição z . Dito de outra forma, $I(z + dz) \neq I(z) - dI'$. Se essa relação fosse uma igualdade, (2.29) seria imediatamente integrável, isto é, $dI' = dI$.

Se o espalhamento for suficientemente pequeno, pode-se ignorar essa realimentação do feixe e, de fato, integrar (2.29), fornecendo a relação:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \quad (2.30)$$

onde L é a espessura da amostra contendo as NPM, I_0 e I são, respectivamente, as intensidades incidente e transmitida pela amostra (deve ficar claro que a contribuição

do espalhamento, apesar de pequena, ainda está sendo considerada).

Agora, introduz-se outra aproximação com relação ao espalhamento de luz pelas nanopartículas, o chamado **espalhamento único**, onde cada NPM espalha apenas a luz proveniente do feixe incidente, sendo que este campo espalhado não interage com mais nenhuma outra NPM (ou seja, este campo não é espalhado novamente). Esta aproximação, válida quando a concentração de NPM na amostra é pequena e a separação entre elas é grande, permite que a seção de choque de extinção **total** da amostra seja aproximada por uma simples soma algébrica sobre a contribuição de cada NPM isolada. Desse modo, o coeficiente de extinção, α , resulta em:

$$\alpha = C_{ext} N = \frac{18\pi NV}{\lambda} (\epsilon_m)^{3/2} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (2.31)$$

onde N é o número de NPM por unidade de volume.

Com estas aproximações feitas em relação ao espalhamento de luz pelas NPM, é habitual a utilização de uma nomenclatura que se refira apenas à contribuição predominante da absorção na extinção de luz. Define-se, então, uma grandeza adimensional denominada **Absorbância**, A , do sistema de NPM:

$$A = \frac{\alpha L}{\ln 10} = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (2.32)$$

2.3.5 Modelagem do espectro de Absorbância

Foi afirmado que a posição espectral da ressonância é razoavelmente determinada pela equação (2.28) quando ϵ_2 é pequeno ou fracamente dependente de frequência. Como pode ser visto na Figura 2.5, tais condições são aceitáveis para a prata em toda a região visível do espectro (energia dos fótons correspondentes entre 1,6 e 3,2 eV, aproximadamente). Além disso, observa-se uma ampla concordância entre o modelo de **Drude** (modelo de **elétrons livres**) e os valores experimentais da constante dielétrica para a prata nesta mesma região do espectro [16].

Agora, a Figura 2.6 mostra o **espectro de Absorbância** obtido experimentalmente [19] para uma amostra de nanopartículas de prata. Neste, observa-se um pico suave

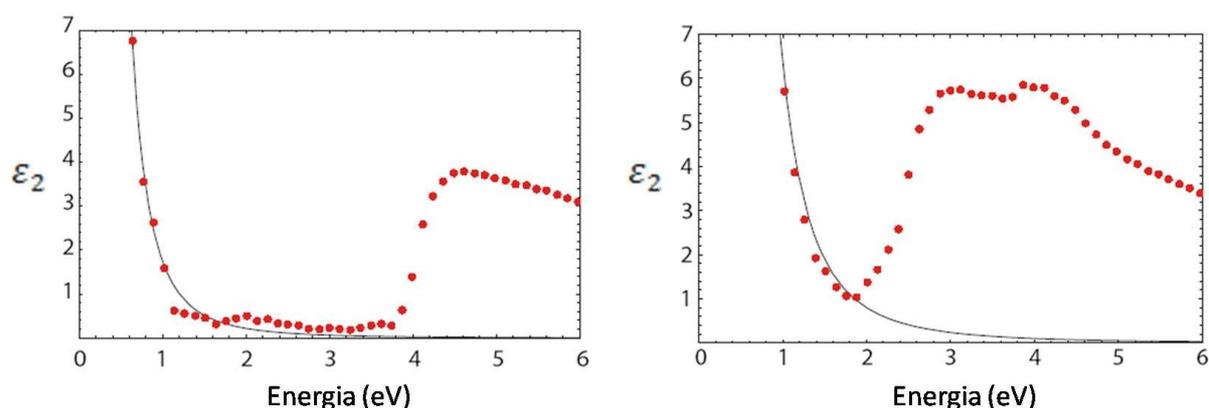


Fig. 2.5: Modelo de Drude (linha sólida) e parte imaginária da constante dielétrica (pontos experimentais) para prata (esquerda) e ouro (direita). Adaptado de [16].

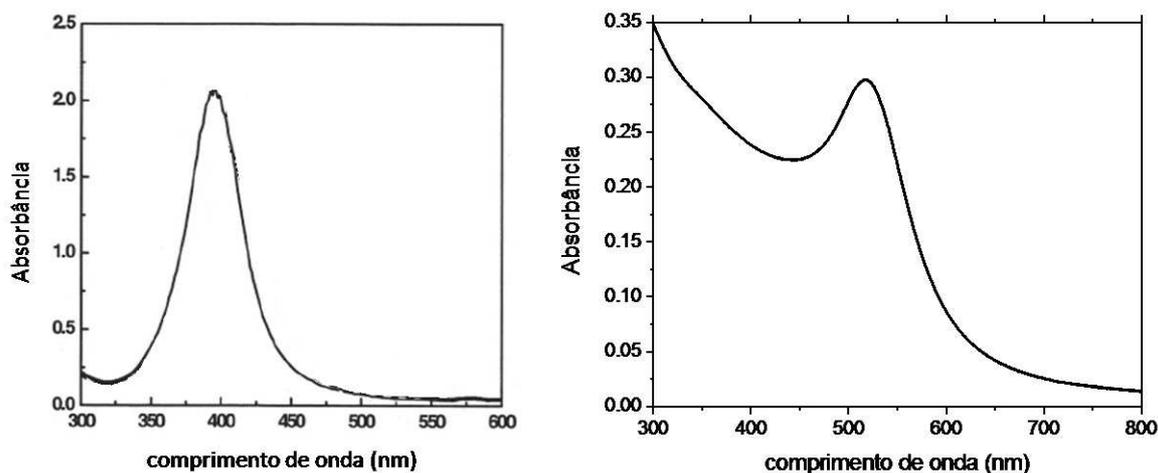


Fig. 2.6: Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de prata (esquerda, adaptado de [19]) e ouro (direita).

(uma banda, de fato) centrado em torno de 390 *nm*. O fato é que quando as expressões do modelo de Drude para ϵ_1 e ϵ_2 são utilizadas nas equações (2.28) e (2.31) (ação plenamente justificada no parágrafo anterior), esta amplificação espectralmente localizada na absorção de luz, a **banda de Plasmon**, é satisfatoriamente modelada. Portanto, este fenômeno (RPSL) é atribuído aos **elétrons livres** presentes na NPM.

O espectro de Absorbância para uma amostra de nanopartículas de ouro (Fig. 2.6) apresenta uma banda de Plasmon centrada em torno de 520 *nm*. A elevação à esquerda

do espectro corresponde à absorção realizada pelos elétrons da banda de valência. Estes absorvem luz em comprimentos de onda menores, realizando **transições interbanda**, isto é, são promovidos da banda de valência para a banda de condução.

Desse modo, a absorção de luz pelas nanopartículas metálicas apresenta, basicamente, duas contribuições: uma originária da **oscilação de Plasmon** (elétrons livres) e outra proveniente de transições interbanda (transições **intra**banda requerem a participação de um fônon; elas não contribuem significativamente na absorção de luz [20]). Nas nanopartículas de prata estas contribuições ocorrem em regimes de comprimento de onda separados, enquanto que para nanopartículas de ouro estas contribuições estão superpostas na mesma região do espectro, isto é, fótons com energias na região visível do espectro conseguem excitar tanto elétrons livres da banda de condução como elétrons da banda de valência.

A teoria eletromagnética permite que a constante dielétrica da NPM seja escrita como uma combinação linear muito simples [2]:

$$\epsilon_p = \epsilon_D + \epsilon_{IB} \quad (2.33)$$

onde ϵ_D e ϵ_{IB} são as constantes dielétricas contabilizando a resposta dos elétrons livres e dos elétrons da banda de valência (transições interbanda), respectivamente.

Em toda a região visível do espectro, a constante dielétrica da prata é dominada pela resposta dos elétrons livres ao campo eletromagnético externo, sendo que a resposta (transições interbanda) dos elétrons da banda de valência começa a contribuir no valor de ϵ_p apenas na região ultravioleta do espectro. É, portanto, o comportamento da constante dielétrica da prata que permite que a contribuição da RPSL no espectro de Absorbância possa ser tratada de forma completamente isolada da contribuição oriunda das transições interbanda (elas acontecem em regimes espectrais bem separados (Fig. 2.7)).

No caso de uma NPM de ouro, o efeito das transições interbanda, contabilizadas por ϵ_{IB} , existe na mesma região em que ocorre o efeito dos elétrons livres sobre a constante dielétrica total. Desse modo, a modelagem do espectro de Absorbância de nanopartículas de ouro não é assim tão simples como no caso da prata. Apesar de a constante dielétrica ser aditiva, fica evidente através da expressão (2.31) (ver também Fig. 2.8) que o coeficiente de extinção não é aditivo:

$$\alpha(\epsilon_p) = \alpha(\epsilon_D + \epsilon_{IB}) \neq \alpha(\epsilon_D) + \alpha(\epsilon_{IB}) \quad (2.34)$$

Além disso, a parte imaginária da constante dielétrica do ouro (Fig. 2.5) apresenta uma forte dependência em frequência. Assim, a posição em que ocorre a ressonância de Plasmon não pode ser definida com total exatidão pela expressão (2.28). Espera-se, de acordo com todas essas considerações, que a modelagem do espectro de Absorbância para nanopartículas de ouro é realizada com boa concordância quando a constante dielétrica total (não apenas a descrita pelo modelo de Drude) do ouro é utilizada diretamente na expressão (2.31).

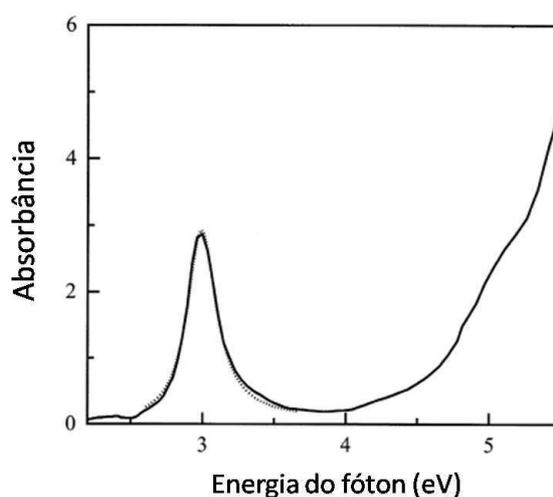


Fig. 2.7: *Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de prata. As transições interbanda começam a ocorrer em energias muito maiores em comparação ao ouro, sendo que a ressonância de Plasmon, decorrente da movimentação dos elétrons livres, torna-se mais destacada. Adaptado de [21].*

Em resumo, para NPM que tem suas constantes ópticas (leia-se ϵ_1 e ϵ_2) muito bem descritas pelo modelo de Drude (prata é o principal exemplo), a interpretação ou previsão da contribuição da RPSL nos espectros de Absorbância torna-se simplificada. Para nanopartículas que não apresentam tal comportamento (ouro e cobre são os exemplos mais importantes), o desvio das previsões do modelo de Drude em relação aos valores experimentais não será pequeno e, portanto, a absorção de Plasmon não pode ser tratada isoladamente (Fig. 2.8).

A partir dos espectros de Absorbância mostrados, fica evidente o motivo pelo qual os colóides metálicos de prata e ouro apresentam coloração característica: a RPSL provoca acentuada absorção de luz na região visível do espectro e faz com que o restante do espectro transmitido seja o responsável pela cor do colóide.

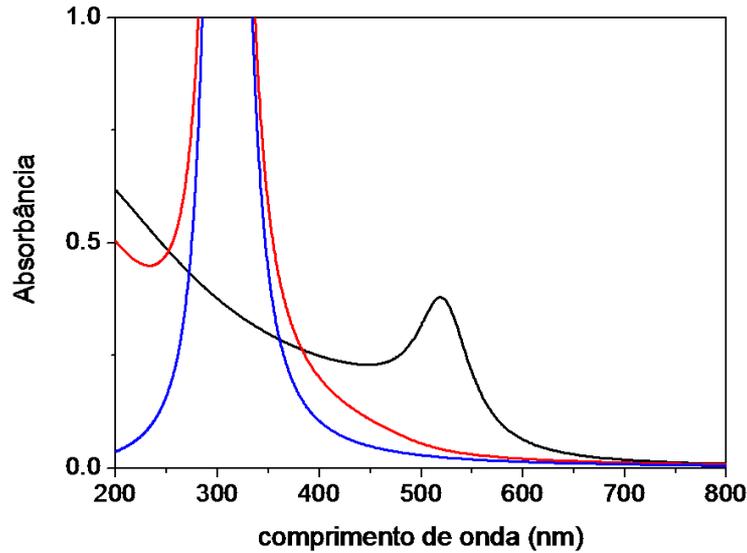


Fig. 2.8: *Espectros de Absorbância teóricos de nanopartículas esféricas ($R = 5 \text{ nm}$) de ouro. A curva em preto corresponde à Absorbância correta, $A(\epsilon_D + \epsilon_{IB})$, enquanto que as curvas em vermelho e azul representam, respectivamente, $A(\epsilon_D) + A(\epsilon_{IB})$ e $A(\epsilon_D)$.*

2.3.6 RPSL e o tamanho das NPM

A equação (2.31) apresenta uma dependência linear com o volume da NPM esférica, a qual afeta somente o valor da Absorbância da amostra. Verifica-se experimentalmente, entretanto, que o formato do espectro de Absorbância apresenta uma dependência com o tamanho da NPM.

Na região de validade da aproximação dipolar (para frequências ópticas, abaixo de 20 nm de diâmetro, em média [14, 17]), observa-se que a **Largura de Banda de Absorção de Plasmon** ($\Delta\lambda$) aumenta com o decréscimo do raio da NPM ($\Delta\lambda \sim R^{-1}$).

Esta observação é incorporada na teoria, costumeiramente, através de uma constante dielétrica $\epsilon_p(\lambda, R)$ dependente do raio da NPM.

No modelo de **Drude**, ou modelo de elétrons livres, a constante dielétrica (como função da frequência) é dada por:

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.35)$$

sendo $\omega_p = \sqrt{N_e e^2 / \epsilon_0 m_{ef}}$ a **frequência de Plasma** do material, onde N_e é a densidade de elétrons livres, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e m_{ef} é a massa efetiva do elétron; γ é a **constante de amortecimento** e ϵ_∞ é a chamada **constante dielétrica de alta frequência**, que contabiliza uma *polarização residual* dos elétrons ligados aos núcleos (íons positivos) que, de certa forma, influencia a resposta dos elétrons livres [16].

Os elétrons livres da NPM, postos a oscilar pela presença do campo elétrico externo, sofrem os chamados **processos de espalhamento** no interior da nanopartícula. Estes decorrem de colisões dos elétrons com outros elétrons ou defeitos no material (espalhamento elétron-elétron e elétron-defeito, respectivamente), além da troca de *momentum* entre elétrons e fônons da rede (espalhamento elétron-fônon). O resultado destes processos está englobado na constante de amortecimento [14].

Agora, quando o tamanho da NPM é inferior ao livre caminho médio dos elétrons (na prata e no ouro, por exemplo, este é da ordem de 40 e 50 *nm*, respectivamente [14]), espalhamento destes pela superfície da nanopartícula torna-se muito relevante. Assim, introduz-se em γ uma dependência com o raio R da NPM:

$$\gamma(R) = \gamma_0 + B \frac{v_f}{R} = \frac{v_f}{R_0} + B \frac{v_f}{R} \quad (2.36)$$

onde γ_0 é a **constante de amortecimento de volume metálico**, que contabiliza os processos de espalhamento elétron-elétron, elétron-defeito e elétron-fônon (típicos de volume metálico); v_f é a velocidade dos elétrons no nível de Fermi e R_0 é o livre caminho médio dos elétrons em volume metálico (*bulk*).

O segundo termo de (2.36) responde pelo espalhamento elétron-superfície [17], sendo B um parâmetro fenomenológico de ajuste. No ultravioleta e em grande parte da região visível do espectro, a aproximação $\gamma \ll \omega$ é válida [2]. Neste caso, a Largura de Banda de Absorção de Plasmon é igual à constante de amortecimento [14], fornecendo a relação $\Delta\lambda \sim R^{-1}$ verificada experimentalmente.

Na teoria de Mie, o campo eletromagnético é uma combinação linear de modos normais, levando também a uma expansão multipolar da seção de choque de extinção. Portanto, para NPM de maior tamanho, modos de ordem elevada passam a contribuir mais efetivamente na RPSL. A equação (2.31), válida apenas na aproximação dipolar, passaria a conter mais termos, estes agora dependentes explicitamente do raio R da NPM.

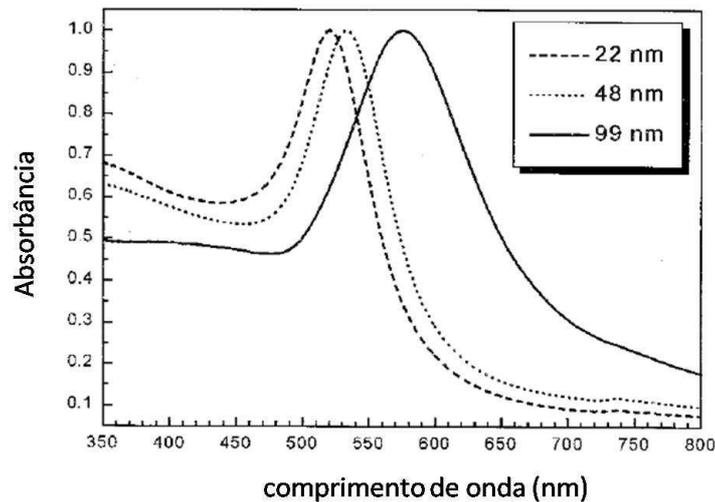


Fig. 2.9: *Espectro de Absorbância de nanopartículas esféricas de ouro com diferentes diâmetros. Adaptado de [17].*

Conforme o tamanho da NPM aumenta, o campo elétrico deixa de polarizar a nuvem eletrônica de forma homogênea, causando a excitação de outros modos multipolares. A ressonância destes modos ocorre em comprimentos de onda mais elevados [17], provocando um deslocamento para o vermelho e um alargamento da Banda de Absorção de Plasmon (Fig. 2.9).

Portanto, no regime quase-estático, a influência do tamanho da NPM sobre o espectro de Absorbância é introduzida diretamente na constante dielétrica da NPM e, assim, recebe a designação de **efeito de tamanho intrínseco**. Além deste regime,

a dimensão da NPM aparece explicitamente na expansão multipolar do coeficiente de extinção, sendo esta influência denominada **efeito de tamanho extrínseco**.

2.3.7 RPSL e a geometria das NPM

Nanopartículas metálicas esféricas (**nanoesferas**) apresentam, portanto, o fenômeno de RPSL. Contudo, este efeito está também presente em nanopartículas metálicas de diferentes formas, sendo que correções à equação (2.27) são obviamente necessárias.

A geometria regular e suave mais geral é o elipsóide, cuja superfície é especificada pela relação:

$$\frac{x^2}{(a_1)^2} + \frac{y^2}{(a_2)^2} + \frac{z^2}{(a_3)^2} = 1 \quad (2.37)$$

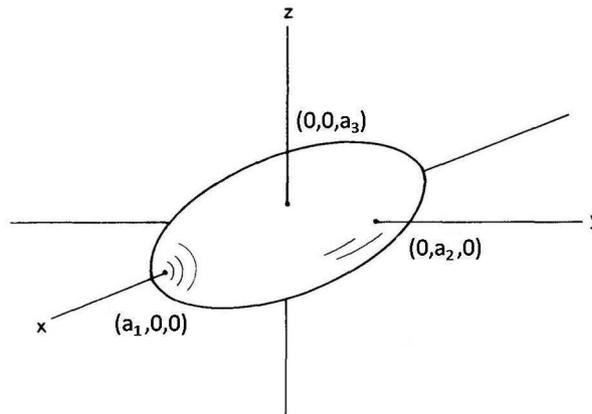


Fig. 2.10: *Partícula elipsoidal.*

Resolvendo o problema de uma partícula elipsoidal imersa em um campo elétrico uniforme e estático paralelo ao eixo a_i , obtém-se [2] a expressão para a seção de choque de absorção (no respectivo eixo):

$$C_{abs,i} = \frac{2\pi v}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m} \operatorname{Im} \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_p - \epsilon_m)} \right\} \quad (2.38)$$

onde v é o volume do elipsóide e L_i é o chamado **fator geométrico**, definido por:

$$L_i = \frac{a_1 a_2 a_3}{2} \int_0^\infty \frac{dq}{[(a_i)^2 + q] \sqrt{[q + (a_1)^2][q + (a_2)^2][q + (a_3)^2]}} \quad (2.39)$$

com $i = 1, 2, 3$.

A equação (2.38) é válida, portanto, na aproximação quase-estática, ou seja, o comprimento de onda da radiação incidente é muito maior que as dimensões características do elipsóide. Lembrando que $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, após uma manipulação algébrica, obtém-se:

$$Im \left\{ \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon_p - \epsilon_m)} \right\} = \frac{\epsilon_m \epsilon_2}{[L_i \epsilon_1 + (1 - L_i) \epsilon_m]^2 + [L_i \epsilon_2]^2} \quad (2.40)$$

A equação (2.38) torna-se:

$$C_{abs,i} = \frac{2\pi v}{\lambda} (\epsilon_m)^{3/2} \frac{\epsilon_2}{[L_i \epsilon_1 + (1 - L_i) \epsilon_m]^2 + [L_i \epsilon_2]^2} \quad (2.41)$$

Para uma esfera, $L_1 = L_2 = L_3 = \frac{1}{3}$. É fácil perceber que, partindo da equação (2.41), recupera-se a equação (2.27) neste caso limite (desde que o espalhamento seja desprezado frente à absorção). Agora, para os chamados esferóides, onde dois dos eixos são iguais ($a_i = a_j \neq a_k$), observa-se que existirão duas ressonâncias distintas para a absorção (extinção) do esferóide. Elas ocorrerão, com ϵ_2 desprezível ou independente de frequência, quando:

$$\epsilon_1(\Omega) = \left(1 - \frac{1}{L_i}\right) \epsilon_m \quad (2.42)$$

Novamente, no caso de uma esfera, facilmente obtém-se a equação (2.28) a partir desta última.

Os elétrons livres destes cilindros ou bastões nanométricos metálicos oscilarão nos dois eixos principais, produzindo dois modos de RPSL, um longitudinal e outro transversal ao eixo de maior dimensão. Surgem, desse modo, **duas bandas de extinção** (absorção) separadas espectralmente (Fig. 2.11). É possível, portanto, através da modificação da razão entre o comprimento e a largura (razão geométrica) do **nanobastão** alterar a posição das ressonâncias.

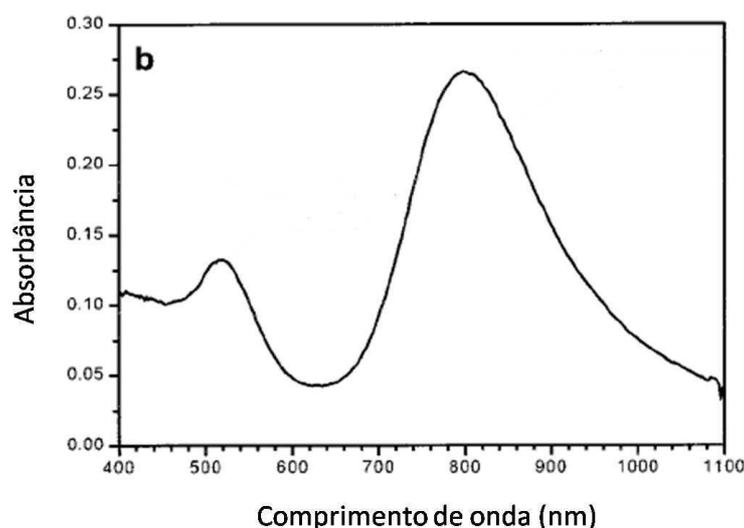


Fig. 2.11: RPSL em NPM de ouro de geometria cilíndrica (razão geométrica de 4.1). As bandas centradas em torno de 520 e 800 nm, respectivamente, correspondem à oscilação transversal e longitudinal dos elétrons livres. Adaptado de [14].

Nanopartículas de outras formas mais elaboradas, como prismas triangulares [18], apresentarão sua RPSL característica. Observa-se, no caso de NPM de prata [22], um deslocamento da banda de absorção de Plasmon (de 400 para 670 nm) com a mudança da geometria esférica para a de prisma triangular, ocorrida após irradiação da amostra original com luz visível. Esta transformação *fotoinduzida* resulta na mudança de cor do colóide: de amarelo para verde.

2.3.8 RPSL e o meio dielétrico

De acordo com o que foi explicado na seção 2.3.5, o comportamento da constante dielétrica da NPM determina se a modelagem da banda de Plasmon no espectro de Absorbância pode ser simplificada, levando-se em consideração apenas a resposta dos elétrons livres. Isto acontece no caso da prata e, rapidamente, pode-se obter expressões que descrevem o comportamento da RPSL com a modificação do meio dielétrico em torno da NPM.

A parte real da constante dielétrica da NPM, no modelo de Drude, é muito bem aproximada no limite $\gamma \ll \omega$ (válido no ultravioleta e em grande parte da região visível do espectro [2]) por:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.43)$$

Inserindo (2.43) em (2.28), obtém-se uma equação para a frequência Ω em que ocorre o máximo da absorção de Plasmon para NPM esféricas:

$$\Omega^2 = \omega_p^2 (\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)^{-1} \quad (2.44)$$

sendo comum encontrar na literatura [22, 23] a mesma expressão em termos do comprimento de onda:

$$\Lambda^2 = \Lambda_p^2 (\epsilon_\infty + 2\epsilon_m) \quad (2.45)$$

onde $\Lambda_p^2 = \frac{(2\pi c)^2}{\omega_p^2}$ é o **comprimento de onda de Plasma** e Λ é o comprimento de onda (no vácuo) em que ocorre o máximo da absorção de Plasmon.

Também no modelo de Drude e no limite $\gamma \ll \omega$, a parte imaginária da constante dielétrica da NPM é dada por:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3} \quad (2.46)$$

Na ressonância:

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c} (\epsilon_m)^{3/2} \frac{\Omega}{\epsilon_2(\Omega)} \quad (2.47)$$

Utilizando (2.44) e (2.46) em (2.47):

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c} n_m^3 \left(\frac{\omega_p^2}{\gamma(\epsilon_\infty + 2n_m^2)^2} \right) \quad (2.48)$$

onde substituiu-se a constante dielétrica do meio pelo índice de refração $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$.

A expressão (2.45) fornece a informação de que a posição da ressonância será deslocada para o vermelho com o aumento do índice de refração do solvente em torno da

NPM. Assim, suspensões coloidais de diferentes solventes apresentarão colorações também diferentes. Já (2.48) informa que a seção de choque de extinção (e , conseqüentemente, a Absorbância) na posição da ressonância deve aumentar com o aumento do índice de refração (Fig. 2.12).

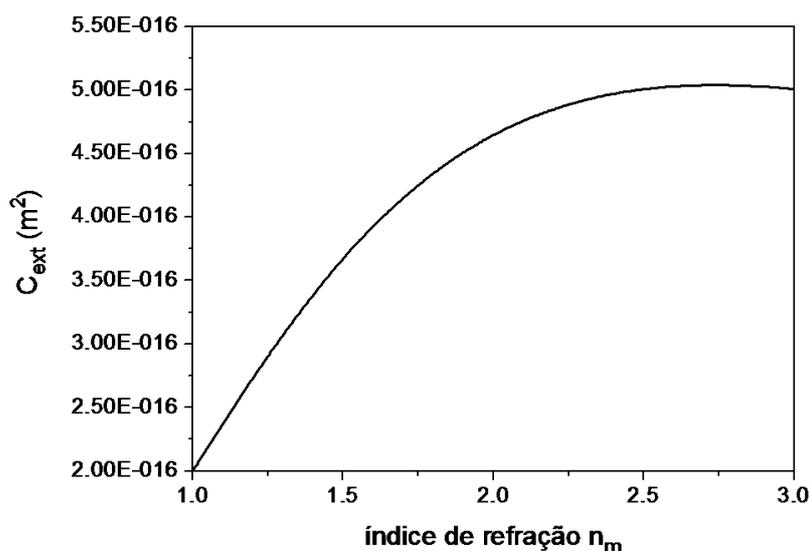


Fig. 2.12: Seção de choque de extinção de nanopartículas esféricas de prata ($R = 5$ nm) em função do índice de refração do solvente; equação (2.48), $\epsilon_\infty = 5$ [23].

Além do índice de refração do solvente em torno da nanopartícula ser responsável por modificações no espectro de Absorbância, existe a ocorrência, como é reportado na literatura [20], de transferência de carga entre a NPM e as moléculas do solvente em sua periferia. Lembrando que a frequência de Plasma é proporcional à densidade de elétrons livres, $\omega_p^2 \sim N_e$, a seção de choque de extinção (na posição da ressonância) será linearmente proporcional a este parâmetro eletrônico, conforme a equação (2.48) indica. Ainda, neste mesmo âmbito, (2.44) aponta um deslocamento para o azul do comprimento de onda em que ocorre o máximo da absorção de Plasmon caso a densidade de elétrons livres da NPM aumente.

Até o momento, foi mencionado apenas que o solvente hospedeiro da nanopartícula (e seu respectivo índice de refração) exerce influência sobre a RPSL. Isso é estritamente correto, de fato, quando as NPM ficam estabilizadas no colóide na ausência de agentes

surfactantes. Entretanto, na maior parte dos casos, se faz necessário a presença destes **ligantes** na solução, os quais passam a intervir nas propriedades ópticas do colóide.

As moléculas do surfactante formam uma **casca dielétrica** em torno da NPM. Muitas vezes, são longas cadeias poliméricas e considera-se que a camada em torno da nanopartícula possui sua própria constante dielétrica. A equação (2.44) é aperfeiçoada, levando este efeito em consideração [24]:

$$\Omega^2 = \omega_p^2 \left(\epsilon_\infty + 2\epsilon_m + \frac{2g(\epsilon_c - \epsilon_m)}{3} \right)^{-1} \quad (2.49)$$

onde ϵ_c é a constante dielétrica da casca em torno da NPM e $g = \frac{(R+S)^3 - R^3}{(R+S)^3}$ (com S designando a espessura da casca) é a fração volumétrica da camada dielétrica, ou seja, é a razão entre o volume da casca e o volume total (casca e NPM). Devido à dificuldade no conhecimento dos valores de ϵ_c e S , a influência do surfactante é comumente contabilizada pelo parâmetro B [19].

O surfactante e o solvente podem não apenas alterar o índice de refração, mas introduzir os chamados *estados de superfície*, decorrentes da interação direta entre os átomos metálicos e as moléculas ligadas (*adsorvidas*) à superfície da NPM. Esta influência do solvente ou do surfactante é também usualmente contabilizada pelo parâmetro B [25], com a interpretação de que a constante dielétrica da NPM é modificada.

Uma modelagem aceitável do espectro de Absorbância para NPM de ouro deve ser realizada com a inclusão da contribuição das transições interbanda. Uma expressão encontrada na literatura [26] para a constante dielétrica que contabiliza essa resposta dos elétrons da banda de valência é a seguinte:

$$\epsilon_{IB}(\omega) = Q \int_{\omega_g}^{\infty} \frac{\sqrt{x - \omega_g}}{x} [1 - F(x, T)] \frac{x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2 + i2\omega\gamma_b}{(x^2 - \omega^2 + \gamma_b^2)^2 + 4\omega^2\gamma_b^2} dx \quad (2.50)$$

onde $\hbar\omega_g$ é a energia do *gap*, ou seja, a diferença entre a energia correspondente ao topo da banda de valência e a energia de Fermi; $F(x, T)$ é função de distribuição de energia de Fermi, na temperatura T , para os elétrons da banda de condução com energia $\hbar x$; γ_b é a constante de amortecimento na transição interbanda e Q é um fator de proporcionalidade.

Desse modo, com (2.50), não é possível uma análise qualitativa simples e imediata (como no caso da prata) da seção de choque de extinção para nanopartículas de ouro.

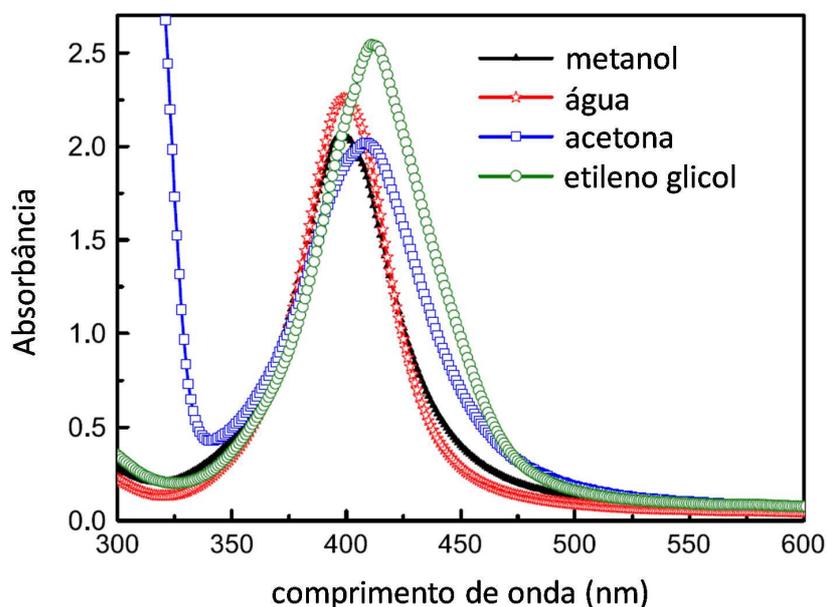


Fig. 2.13: *Espectros de Absorbância experimentais de nanopartículas esféricas de prata (estabilizadas com o surfactante PVP) em diferentes solventes. O parâmetro B é utilizado para contabilizar a modificação da constante dielétrica da NPM com a troca do solvente. Adaptado de [25].*

Capítulo 3

Água, DMSO e nanopartículas de ouro

Quando dois solventes diferentes são misturados em determinada proporção e não há troca de energia (sob a forma de calor) com o ambiente no ato da união dos solventes, a mistura é denominada **ideal** e ela apresenta **entalpia de mistura** nula. Em outra proporção dos solventes, caso ocorra calor envolvido após sua combinação, a mistura é dita não ideal e o valor da entalpia de mistura serve de parâmetro na determinação de quanto a mistura se afasta do caráter ideal.

Apesar da definição formal acima descrita, costuma-se considerar uma mistura ideal ou não ideal de acordo com a propriedade considerada. Parâmetros termodinâmicos (como o volume da mistura) ou propriedades de transporte (como a viscosidade) são utilizados [27]. Por exemplo, se o volume total da mistura não é a soma dos volumes individuais antes da combinação dos solventes, a mistura é não ideal na proporção considerada.

A mistura binária de água e Dimetil Sulfóxido (DMSO, solvente orgânico), miscível em todas as proporções em temperatura ambiente [28], apresenta um caráter altamente não ideal em muitas características. A entalpia de mistura e o **volume excessivo de mistura** (variação do volume total após a mistura dos solventes) são sempre negativos em todo o intervalo de variação da fração molar de DMSO, isto é, sempre ocorre liberação de calor e uma diminuição do volume total quando acontece a união dos solventes [27]. Além disso, a viscosidade desta mistura, na maior parte das proporções, apresenta um valor superior aos valores de viscosidade da água ou DMSO puros. Esta peculiaridade, como é reportada na literatura [27], é apenas um dos vários indícios da forte interação entre as moléculas destes solventes.

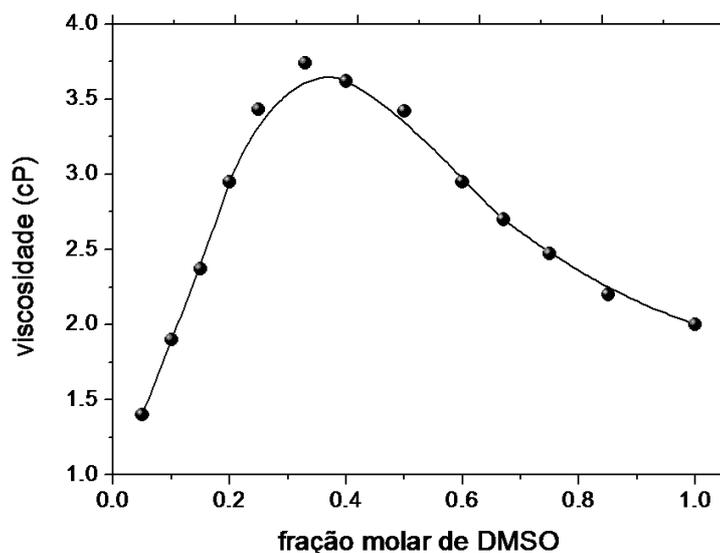


Fig. 3.1: A forte interação entre as moléculas de água e DMSO provoca uma maior viscosidade da mistura. Dados retirados de [28].

Como foi visto no capítulo anterior, a variação de parâmetros como o tamanho e a forma da NPM, bem como o meio dielétrico à sua volta, provocam modificações na interação da luz com estas entidades nanométricas. A mais clara manifestação está no espectro de Absorbância dos colóides, sendo que o fenômeno de RPSL de NPM apresenta grande potencial como ferramenta de caracterização destes. As qualidades incomuns apresentadas pela mistura de água e DMSO foram uma das motivações para a realização de um breve estudo sobre o comportamento da RPSL de nanopartículas metálicas de ouro hospedadas nesta mistura binária, alterando a fração volumétrica de DMSO.

3.1 Preparação das amostras e medidas de Absorbância

As amostras foram preparadas a partir de um colóide aquoso contendo nanopartículas de ouro funcionalizadas com o polímero PVP (polivinilpirrolidona). Os detalhes da síntese deste colóide, realizada no Laboratório de Biofísica da Universidade Federal

do Rio Grande do Sul, são encontrados em [29]. Mantendo-se a concentração de NPM constante, adicionou-se DMSO ao colóide original. Como de costume, a manipulação de volumes dos solventes foi utilizada neste processo. Porém, a varredura de quase todo o intervalo de variação da fração volumétrica de DMSO (Tab. 3.1 e Fig. 3.2) corresponde somente à metade do intervalo de variação da fração molar deste solvente na mistura binária. Todas as soluções preparadas apresentaram plena estabilidade.

fração volumétrica de DMSO	fração molar de DMSO
0,05	0,013
0,1	0,027
0,15	0,043
0,2	0,059
0,4	0,144
0,5	0,202
0,6	0,275
0,7	0,371
0,8	0,502

Tab. 3.1: Frações volumétricas (e respectivas frações molares) de DMSO utilizadas na preparação das amostras.

Utilizando um espectrômetro (*Cary 5000*, com erro para os valores de Absorbância na terceira casa decimal), as medidas de Absorbância para os colóides preparados foram realizadas entre 350 e 800 *nm*. Neste procedimento, foram utilizadas cubetas de sílica fundida com 10 *mm* de comprimento de propagação da luz no interior do líquido. As múltiplas reflexões nas interfaces ar-sílica, sílica-líquido, líquido-sílica e sílica-ar são descontadas ao se realizar uma medida de referência com o líquido puro, sem NPM. Desse modo, o espectro adquirido corresponde apenas à extinção de luz pelas nanopartículas na presença do solvente específico. Matematicamente, isso é descrito da seguinte forma:

$$\frac{I_{col}}{I_{ref}} = \frac{I_0 e^{-(\alpha+\beta)L}}{I_0 e^{-\beta L}} = e^{-\alpha L} \quad (3.1)$$

onde α e β são os respectivos coeficientes de extinção das NPM e do líquido puro, L é a distância de propagação no interior do líquido, I_0 é a intensidade de luz incidente e, finalmente, I_{col} e I_{ref} são as intensidades transmitidas pelo colóide e pelo líquido puro, respectivamente.

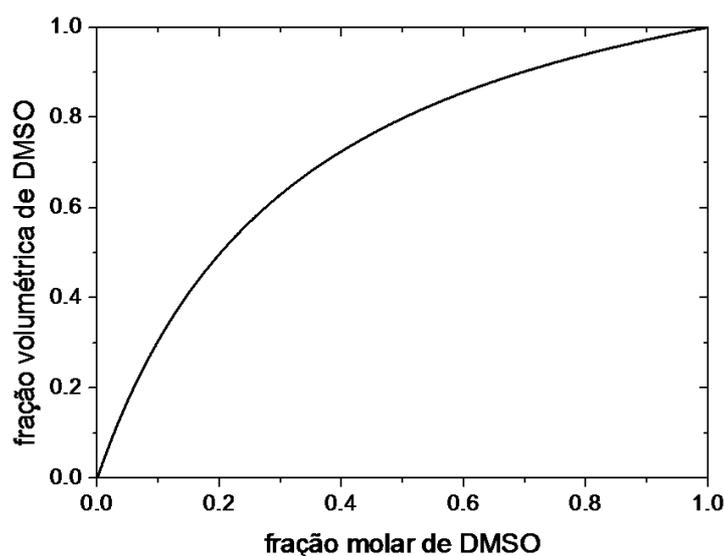


Fig. 3.2: Fração volumétrica em função da fração molar de DMSO.

Os espectros de Absorbância medidos são apresentados a seguir. Para clareza de visualização e comparação, eles são mostrados em grupos, conforme a variação da fração volumétrica de DMSO, χ_{DMSO} , sendo rotulados por tal valor. Assim, por exemplo, os espectros correspondentes à $\chi_{DMSO} = 0,05$ e $\chi_{DMSO} = 0,8$ serão denominados apenas de A005 e A08, respectivamente, enquanto que o espectro correspondente à água ($\chi_{DMSO} = 0$) será denominado A0.

Uma característica observada, inicialmente, foi a de que os espectros A005, A01 e A015 estão completamente sobrepostos. Desse modo, apenas A01 será mostrado nas figuras. Porém, a modelagem foi feita para todos os espectros medidos.

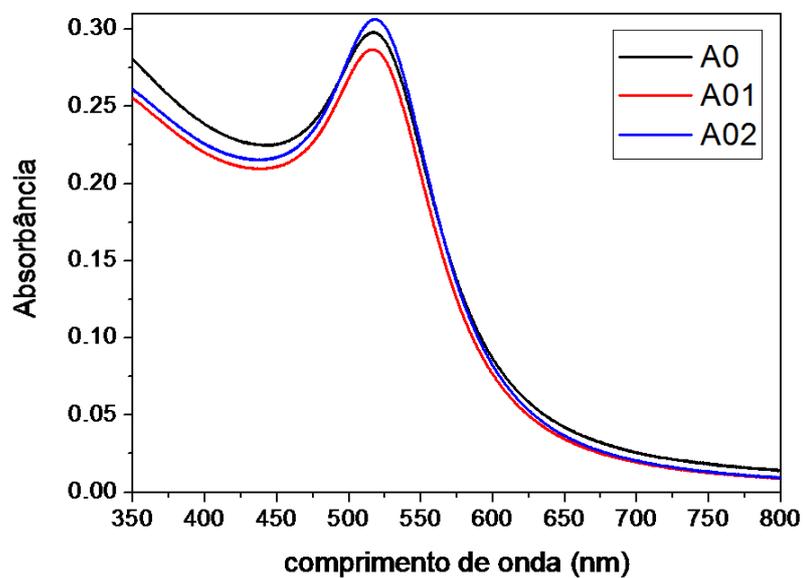


Fig. 3.3: Espectros de Absorbância A0 , A01 e A02.

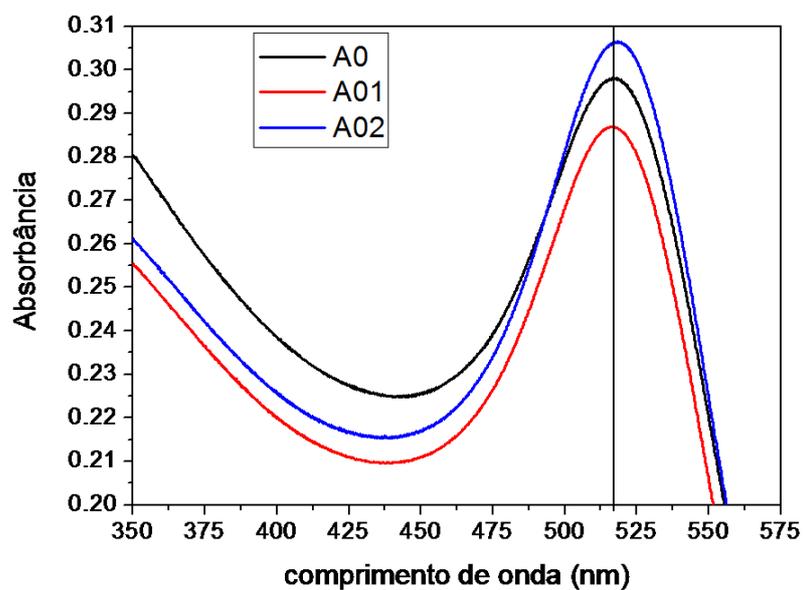


Fig. 3.4: Detalhe de A0 , A01 e A02.

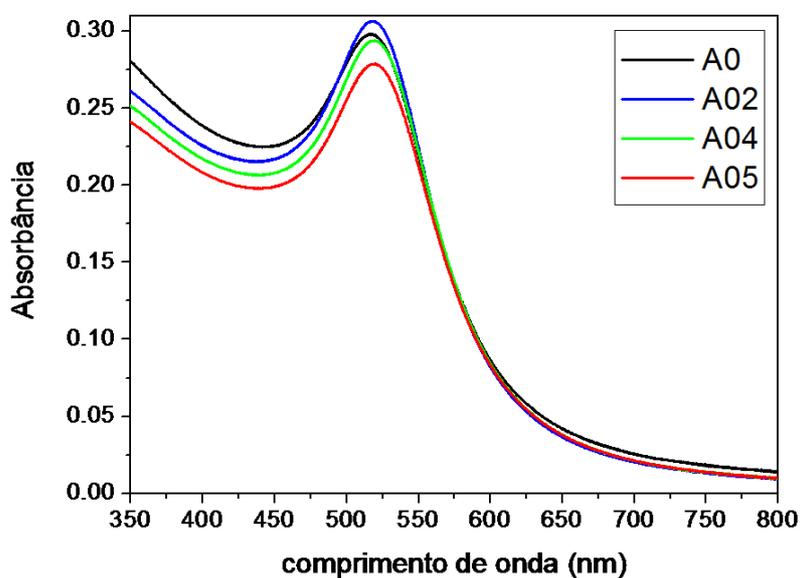


Fig. 3.5: Espectros de Absorbância A0 , A02 , A04 e A05.

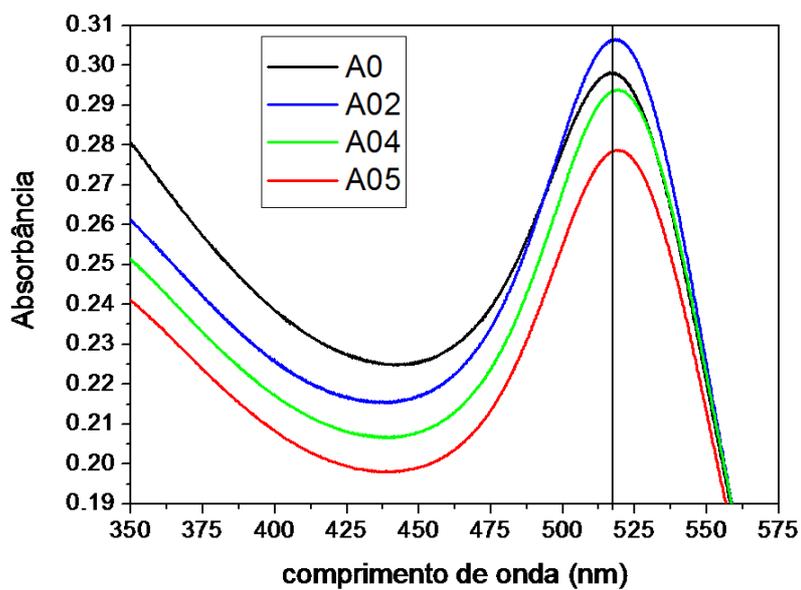


Fig. 3.6: Detalhe de A0 , A02 , A04 e A05.

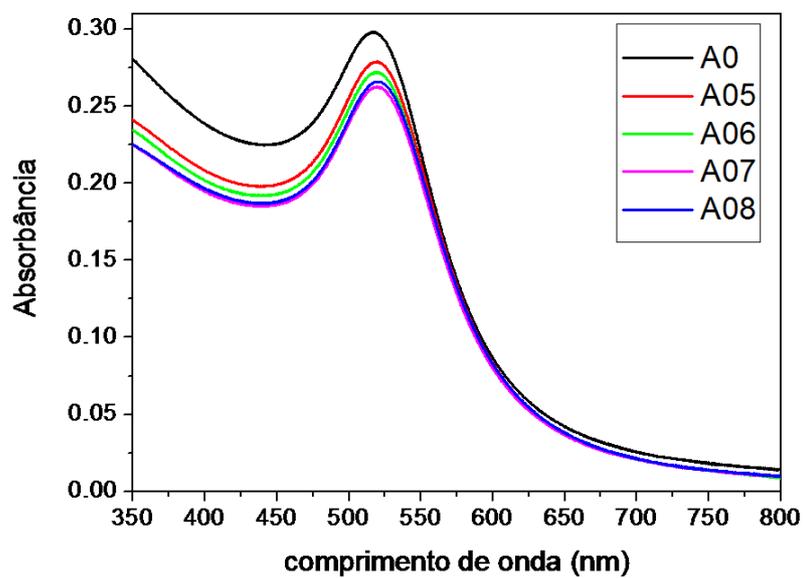


Fig. 3.7: *Espectros de Absorbância A0 , A05 , A06 , A07 e A08.*

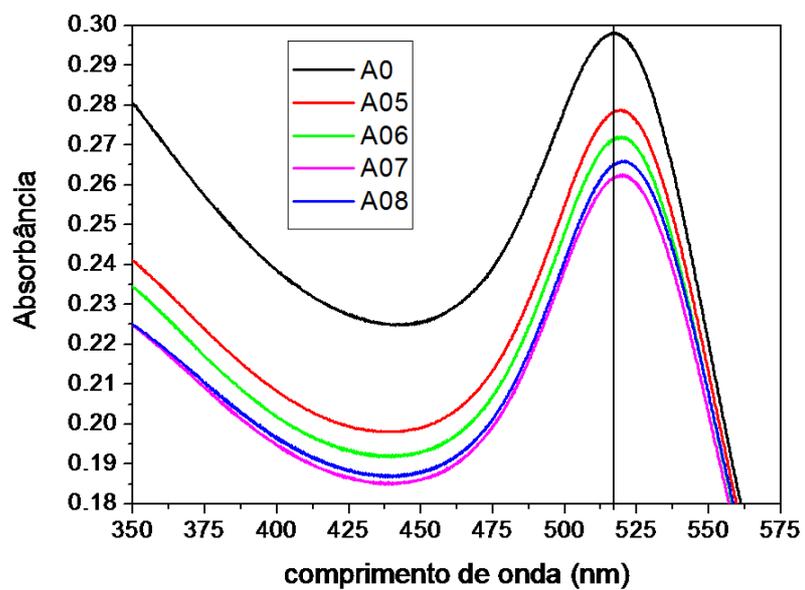


Fig. 3.8: *Detalhe de A0 , A05 , A06 , A07 e A08.*

3.2 Modelagem

Nas seções 2.3.3 e 2.3.4, foram apresentadas as expressões para a seção de choque de extinção (2.27) e para o coeficiente de extinção (2.31), sendo que algumas hipóteses físicas são feitas em relação às mesmas. Deve-se, portanto, justificar a utilização destas expressões na modelagem dos espectros de Absorbância dos colóides utilizados neste trabalho.

Realizou-se uma **Microscopia de Transmissão Eletrônica**, demonstrando que as nanopartículas são esféricas e com diâmetro aproximado de 8 nm (Fig. 3.9). Desse modo, a aproximação $R \ll \lambda$ é válida, sendo que a contribuição do espalhamento na extinção de luz pode ser considerada desprezível. Os solventes utilizados (água e DMSO) são praticamente transparentes (transmitância medida superior a 90%) na região do espectro usado nas medidas e, assim, o meio pode ser considerado não absorptivo. As nanopartículas de ouro, a água e o DMSO são não magnéticos em frequências ópticas e, portanto, a igualdade entre a permeabilidade magnética da partícula e do meio está assegurada. Além disso, a concentração de nanopartículas foi bastante reduzida, de forma que a soma da contribuição individual de cada NPM na extinção de luz (equação (2.31)) fica justificada.

Como foi apontado na seção 2.3.5, quando se trata de nanopartículas de ouro, as

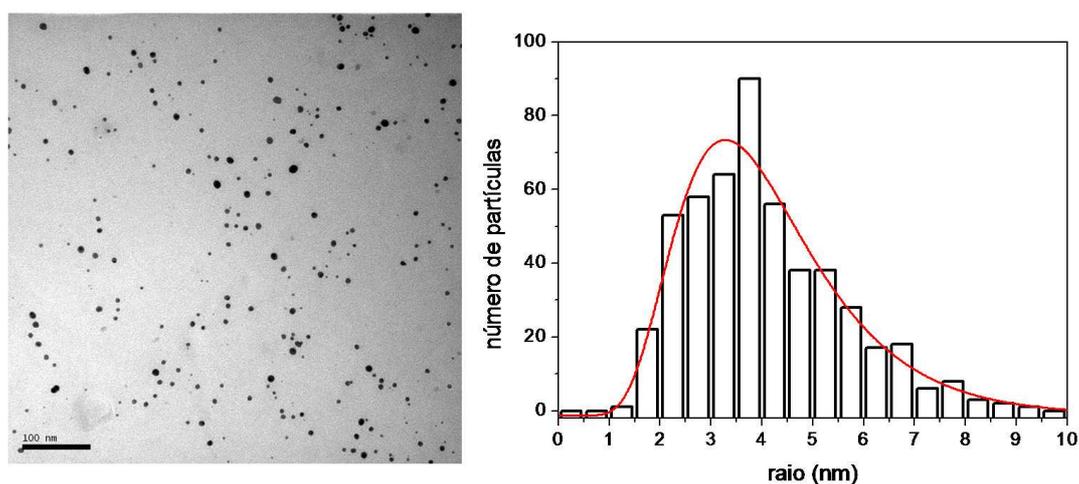


Fig. 3.9: Imagem de Microscopia de Transmissão Eletrônica e distribuição de tamanho das nanopartículas de ouro do colóide aquoso original. O raio médio foi estimado em $R = 3,85 \text{ nm}$.

transições interbanda dos elétrons contribuem significativamente na extinção de luz pelo colóide metálico. Desse modo, a modelagem dos espectros de Absorbância deve incluir, além da resposta dos elétrons livres (representada pelo modelo de Drude), a resposta (transições interbanda) dos elétrons da banda de valência. Esta pode ser representada pela expressão (2.50), que é calculada considerando as transições da *banda-d* (de valência) para a *banda-sp* (de condução) do ouro [26].

Na literatura consultada [26], os parâmetros (Tab. 3.2) da equação (2.50) são calculados ajustando-se a constante dielétrica teórica, $\epsilon(\omega) = \epsilon_{IB}(\omega) + \epsilon_D(\omega, \epsilon_\infty = 1)$, aos valores experimentais da constante dielétrica de volume metálico (*bulk*). Ainda nesta referência mencionada, através do ajuste de espectros de Absorbância de NPM de ouro de tamanhos diferentes, evidencia-se que ϵ_{IB} é independente do raio da nanopartícula para $R \gtrsim 1 \text{ nm}$. Portanto, no ajuste dos espectros de nosso trabalho, apenas o modelo de Drude sofre a correção referente ao tamanho da NPM (seção 2.3.6).

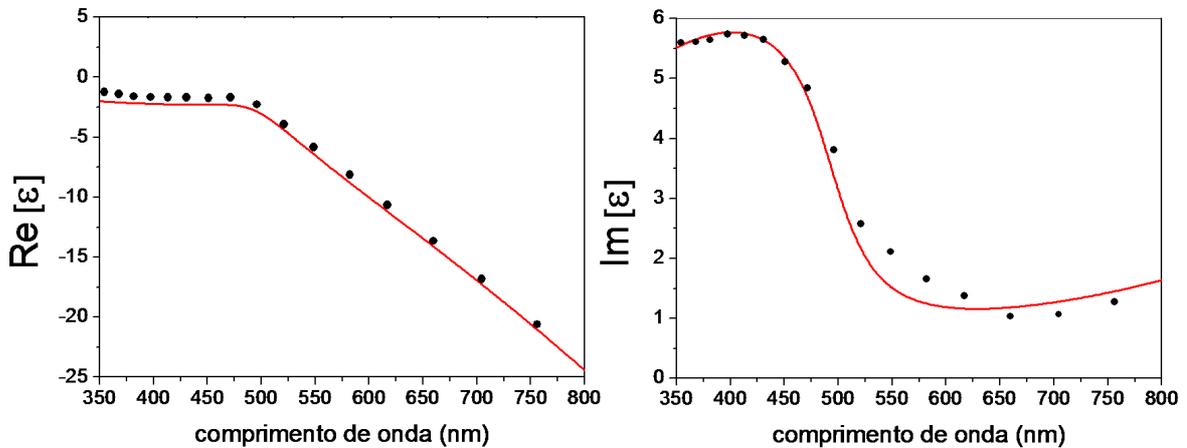


Fig. 3.10: Constante dielétrica teórica (equações (2.35) e (2.50)) ajustada aos valores experimentais (pontos) da constante dielétrica (*bulk*) do ouro [30].

Uma característica das bandas de energia do ouro é a superposição entre as bandas *d* e *sp* [31]. Em [26] a energia de Fermi é determinada a partir do topo da *banda-d*, sendo que o valor obtido é de $2,5 \text{ eV}$ e, portanto, expresso diferentemente do valor de $5,5 \text{ eV}$ encontrado usualmente na literatura, definido a partir do início da *banda-sp*.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Fator de proporcionalidade	Q	$2,3 \times 10^{24} \text{ s}^{-3/2}$
Energia do <i>gap</i>	$\hbar\omega_g$	$2,1 \text{ eV}$
Energia de Fermi	E_F	$2,5 \text{ eV}$
Constante de amortecimento para elétrons de valência	γ_b	$0,24 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Constante de amortecimento para elétrons de condução (<i>bulk</i>)	γ_0	$0,11 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$
Frequência de Plasma	ω_p	$13 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$

Tab. 3.2: Parâmetros utilizados (γ_0 , γ_b e ω_p) e obtidos (Q , ω_g e E_F) no ajuste das equações (2.35) e (2.50) aos valores experimentais da constante dielétrica de volume metálico (*bulk*) do ouro [26].

3.2.1 Índice de refração do solvente

Realizamos medidas do índice de refração (em um refratômetro de Abbe, 590 nm) da mistura binária de água e DMSO (Fig. 3.11). À princípio, o índice de refração desta mistura segue uma equação linearmente dependente da fração volumétrica de DMSO:

$$n_m = (1 - \chi_{DMSO}) n_{H_2O} + \chi_{DMSO} n_{DMSO} \quad (3.2)$$

onde n_{H_2O} e n_{DMSO} são os índices de refração dos líquidos puros.

Para uma análise qualitativa, definimos o parâmetro $B = 1$ na constante de amortecimento (2.36). Verifica-se que apenas a variação do índice de refração do solvente (3.2) não descreve o comportamento apresentado pelos espectros de Absorbância medidos nas amostras. Teoricamente, o aumento do índice de refração provoca um deslocamento para o vermelho da posição de ressonância, bem como um aumento da amplitude da extinção em todo o espectro (Fig. 3.12). No caso da amplitude, esse comportamento não é observado experimentalmente: a amplitude de A01 (como também de A005 e A015) é inferior à de A0 em todo o espectro (Fig. 3.3); A02 tem comportamento semelhante ao de A01, exceto na proximidade da ressonância, onde apresenta amplitude maior (Fig. 3.4); a amplitude torna a diminuir com A04, A05, A06 e A07. Em A08 esse comportamento parece se inverter, com um leve aumento da amplitude. Já a posição da ressonância segue o comportamento teórico, apesar de o deslocamento para o vermelho ser menos expressivo.

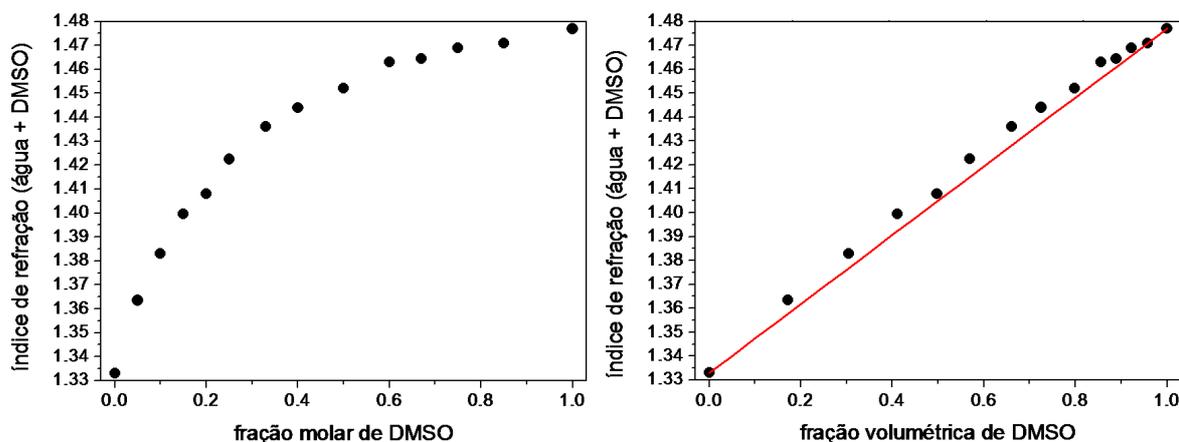


Fig. 3.11: Índice de refração da mistura binária de água e DMSO medido experimentalmente. A linha sólida, em vermelho, corresponde à equação (3.2).

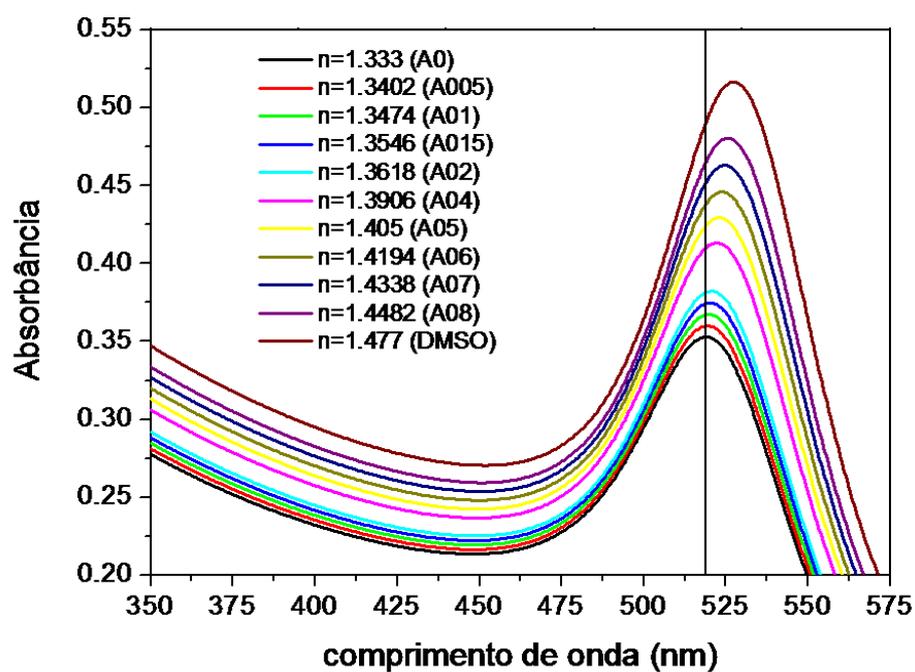


Fig. 3.12: Espectros de Absorbância teóricos considerando apenas a variação do índice de refração do solvente.

3.2.2 Parâmetro B

A constante dielétrica do modelo de Drude é modificada, através da constante de amortecimento $\gamma(R)$, para levar em consideração o espalhamento dos elétrons livres pela superfície da NPM quando a dimensão desta é inferior ao livre caminho médio do elétron em volume metálico. O segundo termo de (2.36), contendo um parâmetro fenomenológico de ajuste, B , é utilizado para contabilizar este tipo de espalhamento eletrônico.

Encontra-se na literatura [25] a utilização do parâmetro B no ajuste de espectros de Absorbância de nanopartículas de prata (estabilizadas pelo surfactante PVP) em solventes distintos (água, metanol, acetona e etileno glicol). Nesta referência, são obtidos diferentes valores para o parâmetro, agora complexo, $B = B_1 + iB_2$, sendo que B_1 e B_2 estão associados, respectivamente, com a largura de banda de Plasmon (ao alterar a parte imaginária de ϵ_D) e com a posição da ressonância (ao alterar a parte real de ϵ_D). Desse modo, o meio dielétrico em torno da NPM altera não somente o índice de refração, mas também a resposta dos elétrons livres. Quando essa interação adicional entre solvente e NPM é desconsiderada, o parâmetro assume o valor $B = 1$.

Seguindo essa linha de raciocínio (e mantendo ϵ_{IB} inalterado), realizamos inicialmente o ajuste de A_0 , o qual fornece os valores de B_1 e B_2 em água e a concentração de nanopartículas $N = 3,66 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$. Sendo f o fator de preenchimento, ou seja, a razão entre o volume total de NPM e o volume total de solução, tal concentração é equivalente à $f = 1,15 \times 10^{-6}$. O ajuste do restante dos espectros seguiu-se com o valor de N constante. A seguir (Fig. 3.13), são mostrados alguns dos espectros e suas respectivas curvas de ajuste. Claramente se percebe que a variação do índice de refração e do parâmetro B não são capazes de reproduzir as curvas experimentais, sendo que a discrepância entre a teoria e o experimento aumenta com a fração volumétrica de DMSO.

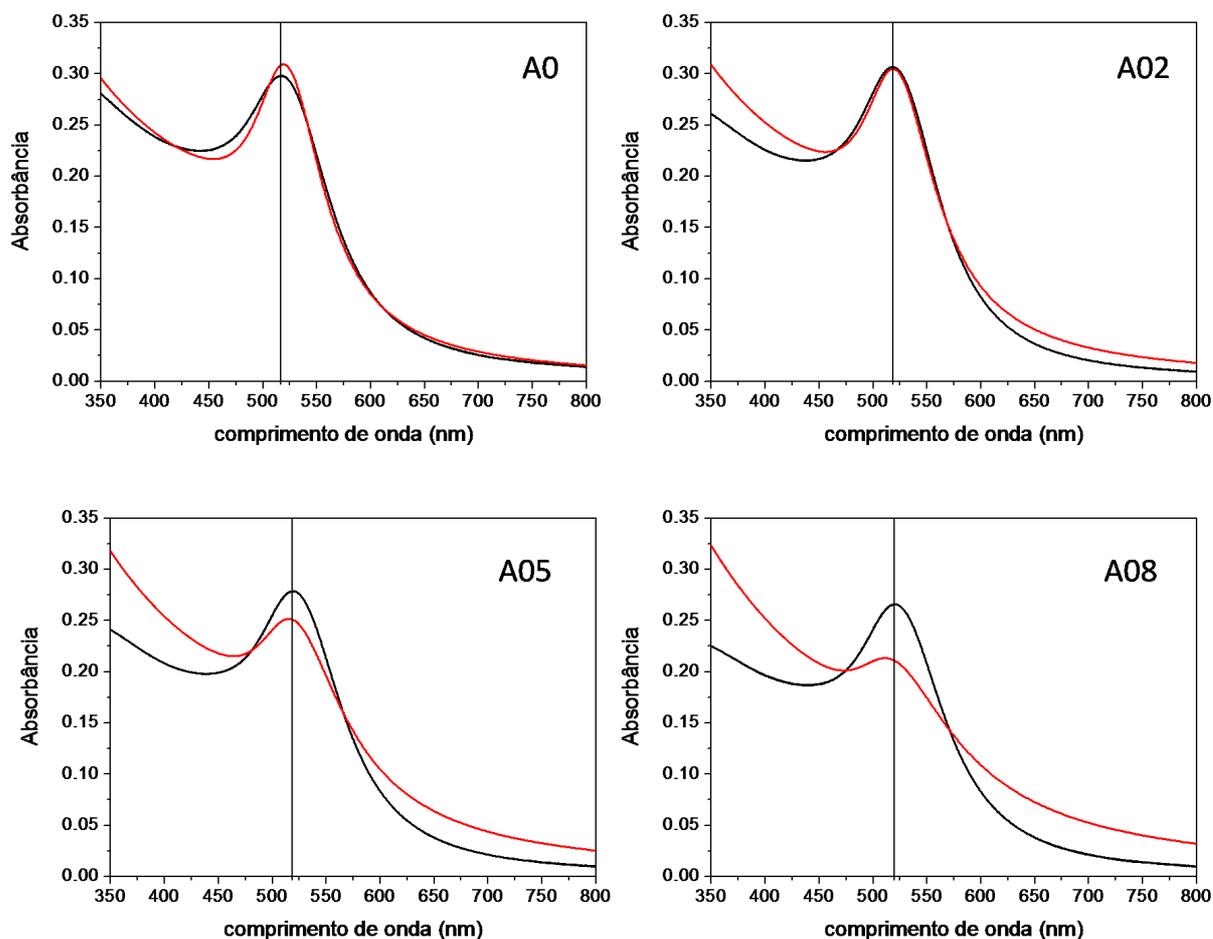


Fig. 3.13: *Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando o parâmetro B .*

3.2.3 Alteração de ϵ_{IB}

Juntamente com a variação do parâmetro B , o novo recurso utilizado foi a alteração da constante dielétrica que contabiliza as transições interbanda, ϵ_{IB} . Como tentativa inicial, apenas γ_b , a constante de amortecimento para os elétrons de valência, foi utilizada no ajuste. Não muito diferente da tentativa anterior, a concentração de nanopartículas obtida foi de $N = 3,37 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ (ou $f = 1,06 \times 10^{-6}$). Novamente, porém, as curvas de ajuste não reproduzem os espectros medidos (Fig. 3.14), com exceção de A0, que tem a concentração N como parâmetro adicional de ajuste.

Se a concentração N é colocada como parâmetro livre, juntamente com os parâ-

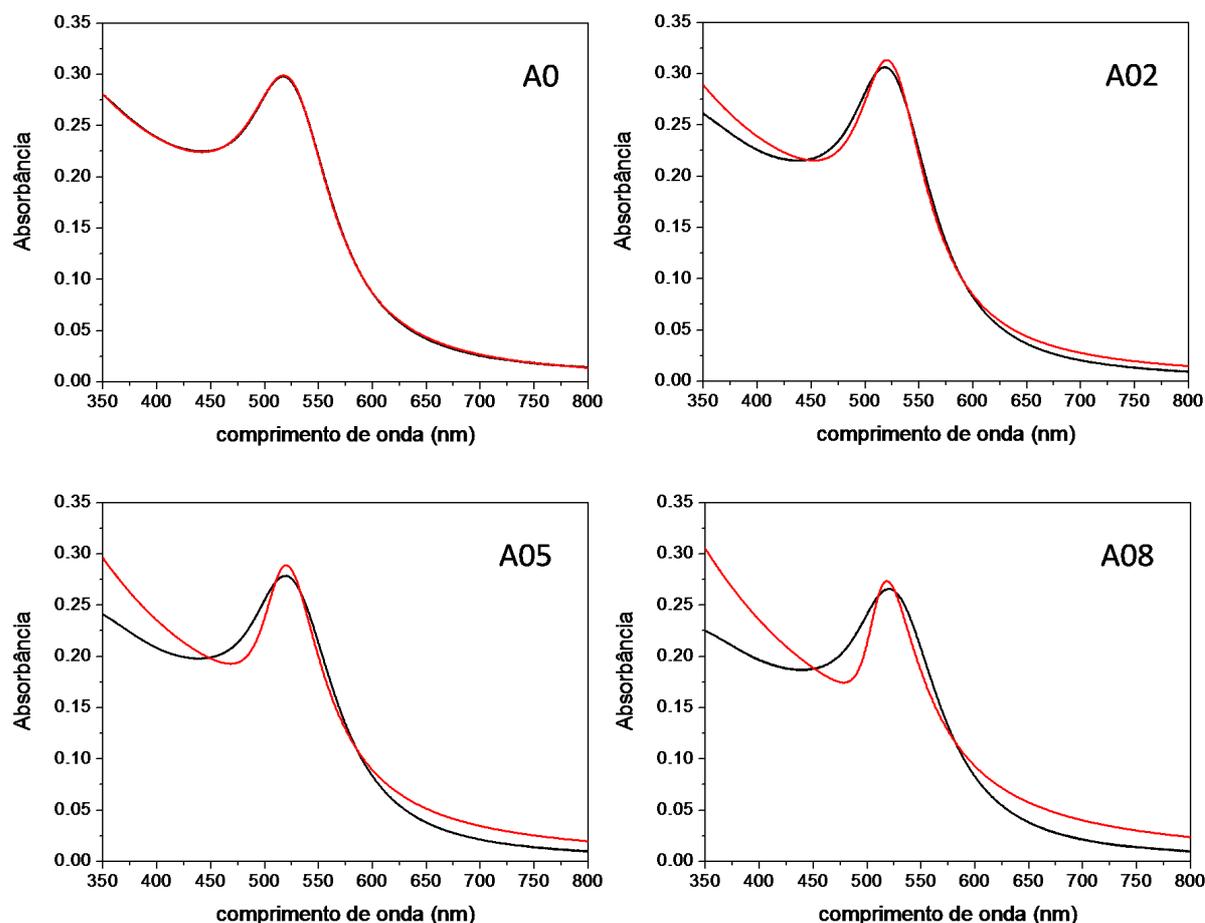


Fig. 3.14: *Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando os parâmetros B e γ_b .*

metros B e γ_b , as curvas experimentais correspondentes às outras frações volumétricas de DMSO são muito bem modeladas. Entretanto, os valores de concentração obtidos apresentam-se reduzidos em até metade do valor obtido no ajuste de A0. Porém, a variação da concentração não é cogitada, pois a inalterabilidade deste parâmetro foi muito bem controlada na preparação dos colóides.

No coeficiente de extinção (2.31), N é um fator multiplicativo. Desse modo, a sensibilidade dos ajustes, aparentemente devida à concentração, poderia estar, de fato, em outro parâmetro multiplicativo desta equação. Assim, incluiu-se no ajuste a dispersão (dependência em comprimento de onda) do índice de refração do meio, já que a constante dielétrica do meio, ϵ_m , também é um fator multiplicativo em (2.31). Porém, verificou-se

que os ajustes são praticamente inafetados pela inclusão da dispersão de n_m .

Desse modo, a frequência correspondente à energia do *gap*, ω_g , e a energia de Fermi, E_f , foram incluídos no ajuste. As curvas teóricas de ajuste são muito satisfatórias para todos os espectros medidos (Fig. 3.15). A concentração de nanopartículas obtida foi de $N = 3,39 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ (ou $f=1,07 \times 10^{-6}$), valor novamente muito próximo dos valores obtidos nos ajustes anteriores. Entretanto, o valor de ω_g sofre uma variação exagerada (Tab. 3.3), além de se tornar negativo a partir de A06, fato fisicamente sem sentido dentro deste modelo.

espectro	B_1	B_2	$\gamma_b (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	$\omega_g (\times 10^{15} \text{ s}^{-1})$	$E_f \text{ (eV)}$
A0	1.468	-0.455	0.387	3.11	2.498
A005	0.85	0.35	0.514	2.04	2.546
A01	0.83	0.48	0.522	1.92	2.547
A015	0.848	0.532	0.527	1.82	2.55
A02	0.814	0.368	0.521	1.92	2.555
A04	0.799	1.065	0.561	0.98	2.574
A05	0.796	1.59	0.585	0.16	2.584
A06	0.767	2.03	0.593	-0.61	2.593
A07	0.74	2.457	0.614	-1.66	2.602
A08	0.73	2.566	0.631	-2.09	2.607

Tab. 3.3: Valores obtidos para os parâmetros utilizados no ajuste dos espectros de Absorbância.

A equação (2.50) resulta de um modelo simplificado para as transições interbanda dos elétrons de valência do metal, onde qualquer estrutura (curvatura) da *banda-d* é desconsiderada em sua dedução [26]. Além disso, a transição sempre ocorre do topo da banda de valência para a banda de condução, não sendo contabilizadas possíveis transições do restante da *banda-d*. Imaginamos, assim, que os valores de ω_g obtidos na modelagem baseada nesta expressão não estejam refletindo as reais alterações físicas que ocorrem no sistema (troca do dielétrico em torno da NPM) justamente pela simplicidade do modelo. Possivelmente, uma dependência em frequência dos parâmetros γ_b e ω_g contidos na integral

(2.50) poderia conferir maior realidade ao modelo das transições interbanda. Entretanto, na ignorância imediata de informações adicionais, não prosseguimos com a modelagem dos espectros.

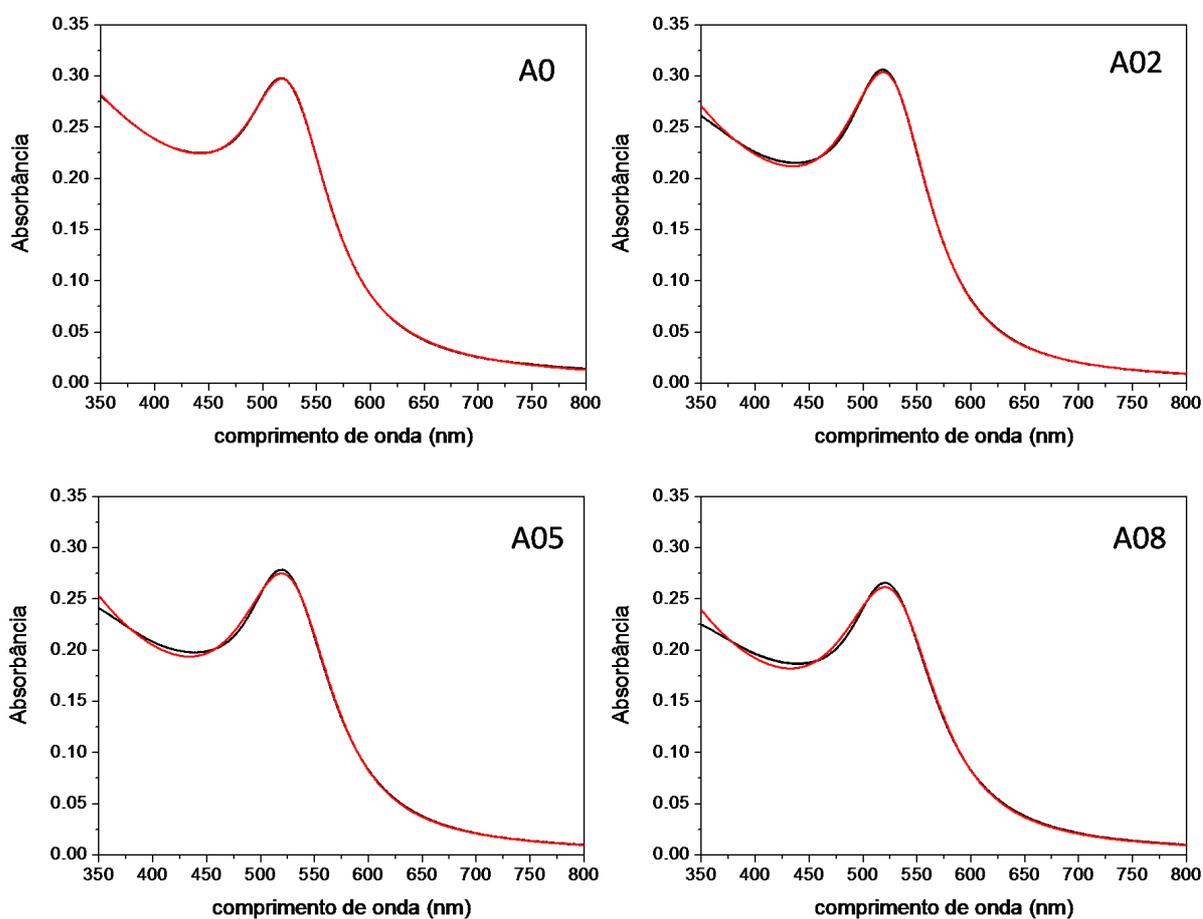


Fig. 3.15: *Espectro de Absorbância medido e respectivo ajuste teórico (em vermelho) utilizando os parâmetros B , γ_b , ω_g e E_F .*

Capítulo 4

Espalhamento Raman

Em um meio, absorção e espalhamento são os processos básicos de interação entre a luz e os átomos e moléculas ali presentes. No processo de absorção, as moléculas realizam transições entre estados eletrônicos, rotacionais ou vibracionais *estacionários* ao interagirem com fótons de energia correspondente a estas transições (**interação ressonante**). Já no processo de espalhamento, moléculas interagem com fótons de qualquer energia (frequência), não sendo necessária uma interação ressonante. Os fótons são ditos espalhados porque uma fração do feixe de luz pode ser detectada em todas as direções, além da direção de propagação.

Neste capítulo, será apresentado um fenômeno óptico não linear denominado Espalhamento Raman. A abordagem será concisa, mas necessária na discussão da segunda parte deste trabalho, a tentativa de geração de Espalhamento Raman Estimulado em um colóide metálico orgânico (nanopartículas de ouro em Dimetil Sulfoxido).

4.1 Espalhamento Raman Espontâneo

No processo denominado **Espalhamento Rayleigh**, ao interagir com um fóton de qualquer energia, a molécula reemite um fóton com a mesma energia (espalhamento **elástico**). Diz-se que ela retorna ao seu estado original ao existir (instantaneamente) em um estado denominado **virtual**. No processo denominado **Espalhamento Raman**, a molécula realiza uma transição entre seu estado original e um estado excitado "passando" por um estado intermediário virtual, estando este associado a outro estado excitado real (estacionário) [32]. O fóton emitido neste processo possui menor energia que o fóton

original (espalhamento **inelástico**), sendo que a diferença entre suas energias corresponde à energia da transição (geralmente vibracional) realizada pela molécula.

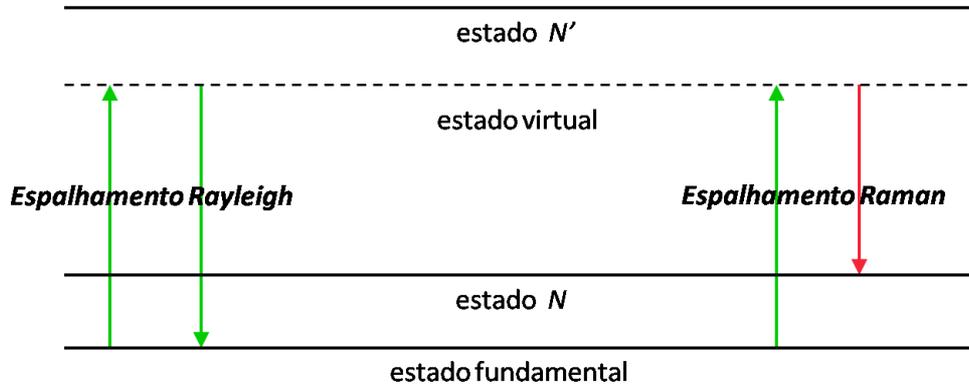


Fig. 4.1: Diagrama de níveis de energia para os espalhamentos Rayleigh e Raman.

Quando o processo de espalhamento ocorre com baixas intensidades de luz incidente, denomina-se **espalhamento espontâneo** [32]. Neste sentido, sempre que a luz interage com a matéria ocorre espalhamento Raman espontâneo, apesar de a eficiência do processo ser muito pequena. Em princípio, qualquer frequência de *bombeamento* ou *excitação* (frequência da luz incidente), ω_L , pode provocar a geração de uma frequência menor, ω_S , chamada Stokes, embora a eficiência de espalhamento dependa da proximidade entre o estado virtual e seu estado real associado (no chamado *Raman ressonante*, a eficiência é maior quando $\hbar\omega_L$ é próximo de uma transição eletrônica da molécula [5]). Caso a molécula já se encontre em um estado excitado, pode ocorrer (com menor eficiência) a geração de uma frequência maior, ω_{aS} , chamada anti-Stokes, sendo que o estado final da molécula tem menor energia que o estado original em que ela se encontrava (Fig. 4.2).

De forma quantitativa, a descrição quântica do espalhamento Raman [33], através de operadores de **criação** e **aniquilação** de fótons, fornece uma expressão para a taxa de variação espacial (temporal) do número médio de fótons Stokes,

$$\frac{dm_S}{dz} = \frac{n(\omega_S)}{c} \frac{dm_S}{dt} = \frac{n(\omega_S)}{c} D[P_f m_L (m_S + 1) - P_e m_S (m_L + 1)] \quad (4.1)$$

sendo (relacionados com a propagação dos fótons Stokes) $n(\omega_S)$ o índice de refração do

meio na frequência Stokes, c a velocidade da luz no vácuo, t a coordenada temporal e z a coordenada espacial de propagação; D é uma constante de proporcionalidade relacionada com a seção de choque de espalhamento Raman [33]; m_S e m_L são, respectivamente, o número médio de fótons Stokes e de fótons do laser de bombeamento; P_f e P_e são as respectivas probabilidades de encontrar a molécula nos estados fundamental e excitado.

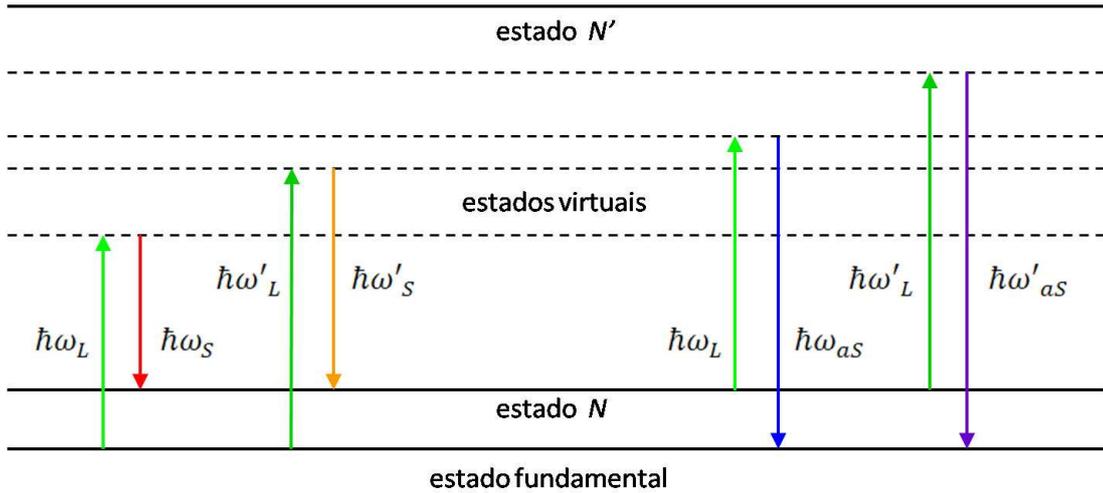


Fig. 4.2: Diagrama de níveis de energia no Espalhamento Raman: frequências Stokes e anti-Stokes geradas por diferentes frequências de bombeamento.

Eventualmente, quando a molécula se encontra em um estado excitado, o processo inverso de conversão de um fóton Stokes em um fóton de bombeamento pode ocorrer. O segundo termo da equação (4.1), proporcional a P_e , contabiliza este processo.

No regime de espalhamento espontâneo, quando $m_S \ll 1$, tem-se, aproximadamente:

$$\frac{dm_S}{dz} = \frac{n(\omega_S)}{c} DP_f m_L \quad (4.2)$$

Supondo que a intensidade do laser de bombeamento seja pouco afetada, isto é, que m_L seja independente de z (regime de **não depleção** do laser), a solução de (4.2) é dada por:

$$m_S(z) = m_S(0) + \left[\frac{n(\omega_S)}{c} DP_f m_L \right] z \quad (4.3)$$

onde $m_S(0)$ é o número médio de fótons Stokes em uma posição inicial arbitrária.

Assim, de forma aproximada, o número médio de fótons Stokes (e, portanto, a intensidade do sinal Raman) cresce linearmente com a distância de propagação no processo espontâneo.

4.2 Espalhamento Raman Estimulado

Como já foi apontado, a eficiência do espalhamento Raman espontâneo é muito pequena (em 1 *cm* de propagação através do meio, aproximadamente 1 de 10^6 fótons será convertido em um fóton Stokes [32]). Na modelagem do espalhamento Raman, de forma qualitativa, quando a intensidade de luz incidente é ampliada consideravelmente, ocorre um aumento da população excitada nos estados virtuais e uma maior quantidade de fótons Stokes é gerada espontaneamente. Estes primeiros fótons (produzidos pelo processo espontâneo) passam a estimular a geração coerente (mesma fase, direção e sentido) de mais fótons Stokes a partir daquela maior população excitada. Este processo é denominado **Espalhamento Raman Estimulado** (ERE).

Neste regime estimulado, quando o número médio de fótons Stokes é elevado ($m_S \gg 1$), a equação (4.1) é aproximada por:

$$\frac{dm_S}{dz} = \frac{n(\omega_S)}{c} D(P_f - P_e) m_L m_S \quad (4.4)$$

cuja solução (no regime de não depleção do laser) é:

$$m_S(z) = m_S(0) e^{Gz} \quad (4.5)$$

onde $G = \frac{n(\omega_S)}{c} D(P_f - P_e) m_L$ é o **coeficiente de ganho Raman**.

Desse modo, de forma aproximada, o número médio de fótons Stokes cresce exponencialmente com a distância de propagação no processo estimulado.

4.3 Descrição macroscópica e óptica não linear

A abordagem quântica, baseada em número de fótons e taxas de transição, pode ser substituída por uma descrição eletromagnética macroscópica clássica, já que na maior parte dos casos de interesse o número de fótons é muito grande. Assim, pode-se revelar as informações de fase e amplitude da onda propagada no meio e incorporar outros fenômenos não lineares a esta descrição.

Considera-se que o meio apresenta uma **polarização macroscópica**, ou momento de dipolo por unidade de volume, expressa como uma expansão em série de potências do campo elétrico:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) \quad (4.6)$$

onde $\chi^{(j)}$ é o tensor **susceptibilidade** de ordem j e ϵ_0 é a permissividade do vácuo.

Definindo a polarização linear,

$$\vec{P}^{(1)} = \epsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} \quad (4.7)$$

e a polarização não linear,

$$\vec{P}^{(NL)} = \epsilon_0(\chi^{(2)} : \vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)} : \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots) = \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad (4.8)$$

o **vetor deslocamento elétrico** pode ser expresso como:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)} = \vec{D}^{(1)} + \vec{P}^{(NL)} \quad (4.9)$$

A partir das equações de Maxwell, obtém-se [32] a equação da onda *não homogênea* para a propagação do campo elétrico:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{D}^{(1)}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{(NL)}}{\partial t^2} \quad (4.10)$$

Quando a intensidade de luz incidente (proporcional ao quadrado do campo elétrico) é baixa, os termos não lineares da expansão (4.6) podem ser desprezados. Assim, recupera-se a equação da onda homogênea que descreve a propagação do campo elétrico em um meio linear. Para altas intensidades, obtidas com luz de um laser, a resposta não linear do meio torna-se relevante, sendo que a polarização não linear, $\vec{P}^{(NL)}$, atua como fonte de novas frequências (e.g., geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequências) além de provocar modificações na propagação da luz (e.g., autofocalização). Desse modo, a descrição de um fenômeno não linear se resume, basicamente, no conhecimento das susceptibilidades não lineares para o meio estudado.

Um exemplo clássico de fenômeno não linear descrito pela susceptibilidade de segunda ordem, $\chi^{(2)}$, é a geração de segundo harmônico, isto é, geração de luz com o dobro da frequência original do laser de excitação. É necessário um laser de bombeamento intenso para a observação de intensidades apreciáveis do segundo harmônico. Entretanto, meios **centro-simétricos** (que apresentam simetria de inversão), como gases, líquidos, sólidos amorfos (vidro), possuem necessariamente $\chi^{(2)} = 0$ e não geram, portanto, segundo harmônico. De forma geral, estes meios não apresentam qualquer interação de segunda ordem.

O índice de refração $n^{(1)} = n_0$ em um meio linear (de fato, em um regime linear, com baixas intensidades de luz incidente) é dado por:

$$n_0 = \sqrt{\epsilon^{(1)}} = \sqrt{1 + \chi^{(1)}} \quad (4.11)$$

onde $\epsilon^{(1)}$ é a constante dielétrica linear.

Supondo, por simplicidade, um meio isotrópico e possuindo $\chi^{(j)} \neq 0$ apenas para $j = 1$ e $j = 3$, tem-se que:

$$\vec{P} = \epsilon_0(\chi^{(1)} + \chi^{(3)}|\vec{E}|^2)\vec{E} \quad (4.12)$$

Em analogia à polarização linear (4.7), define-se (em determinada frequência) uma susceptibilidade efetiva do meio $\chi_{ef} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|\vec{E}|^2$, e o índice de refração passa a ser:

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{1 + \chi_{ef}} = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|\vec{E}|^2} \quad (4.13)$$

Como a intensidade da luz é proporcional ao quadrado do campo elétrico, o índice de refração do meio passa a ser também dependente da intensidade. É neste sentido que se justifica a afirmação de que a presença da luz em altas intensidades provoca a modificação das propriedades ópticas do meio. O exemplo clássico é o fenômeno de autofocalização de um feixe gaussiano. A intensidade, sendo maior na parte central do feixe, faz com que o índice de refração também seja maior nesta região. A borda do feixe, por sua vez, respondendo a um índice de refração menor, propaga-se com maior velocidade. O efeito global é a focalização do feixe de luz. O meio não linear atua como uma lente convergente (ou divergente, caso $\chi^{(3)}$ seja um número negativo).

4.3.1 Susceptibilidade de terceira ordem: ERE

Uma abordagem macroscópica clássica (encontrada com detalhes em [32, 33]) é considerar o meio formado por moléculas idênticas não interagentes, existindo N moléculas por unidade de volume. O movimento nuclear relativo em cada molécula é representado por um oscilador harmônico, com frequência de ressonância ω_0 , constante de amortecimento γ e massa nuclear reduzida μ .

Por simplicidade, supõe-se que a vibração molecular ocorre na mesma direção de oscilação do campo elétrico (uma descrição rigorosa exigiria o uso do cálculo vetorial e tensorial, além de uma estatística para considerar a orientação das moléculas). Introduce-se uma coordenada normal $q(t)$, representando o desvio (em função do tempo) da separação internuclear de equilíbrio q_0 . Considera-se que a **polarizabilidade** da molécula é dependente deste deslocamento:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 q(t) \quad (4.14)$$

O momento de dipolo induzido em uma molécula é $p = \alpha E$. A polarização (momento de dipolo por unidade de volume) do meio será, portanto:

$$\begin{aligned}
 P &= Np = N\alpha E = N \left(\alpha_0 + \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 q \right) E \\
 &= N\alpha_0 E + N \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 q E \equiv P^{(1)} + P^{(NL)}
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Supondo que o campo óptico total presente no meio (laser e Stokes) possa ser descrito como uma combinação de ondas planas cujas amplitudes dependam da posição ao longo do meio,

$$E(z, t) = \frac{1}{2} [E_L(z)e^{i(k_L z - \omega_L t)} + E_S(z)e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c.] \tag{4.16}$$

(sendo z a coordenada de propagação, ω_S e ω_L , respectivamente, a frequência Stokes e a frequência do laser de bombeamento) a força que atua sobre uma molécula [32] será:

$$\begin{aligned}
 F(z, t) &= \frac{1}{4} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 (E_L E_S^* e^{i(Kz - \Omega t)} + c.c.) \\
 &= \mu \frac{\partial^2 q(z, t)}{\partial t^2} + 2\mu\gamma \frac{\partial q(z, t)}{\partial t} + \mu\omega_0^2 q(z, t)
 \end{aligned} \tag{4.17}$$

onde $K = k_L - k_S$ e $\Omega = \omega_L - \omega_S$.

A solução desta equação de movimento para a coordenada normal é:

$$q(z, t) = \frac{1}{2} [q(\Omega)e^{i(Kz - \Omega t)} + c.c.] \tag{4.18}$$

sendo a amplitude da oscilação molecular expressa por:

$$q(\Omega) = \frac{\frac{1}{2\mu} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 E_L E_S^*}{\omega_0^2 - \Omega^2 - 2i\gamma\Omega} \tag{4.19}$$

A polarização não linear torna-se:

$$P^{(NL)} = \frac{N}{4} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 [q(\Omega)e^{i(Kz-\Omega t)} + c.c.] [E_L(z)e^{i(k_L z - \omega_L t)} + E_S(z)e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c.] \quad (4.20)$$

Após uma manipulação algébrica, obtém-se a componente desta polarização não linear que oscila na frequência Stokes:

$$\begin{aligned} P_S^{(NL)}(z, t) &= \frac{N}{4} \left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 q^*(\Omega) E_L(z) e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c. \\ &= \frac{1}{2} [P(\omega_S) e^{i(k_S z - \omega_S t)} + c.c.] \end{aligned} \quad (4.21)$$

Utilizando (4.19), a amplitude desta polarização será:

$$P(\omega_S) = \frac{\frac{N}{4\mu} \left(\left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 \right)^2 |E_L|^2 E_S}{\omega_0^2 - \Omega^2 + 2i\gamma\Omega} \quad (4.22)$$

Formalmente, esta amplitude de polarização, dependente de três amplitudes de campo elétrico, é escrita como:

$$P(\omega_S) = P(\omega_S + \omega_L - \omega_L) = \frac{6}{4} \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega_S) E_S(\omega_S) E_L(\omega_L) E_L^*(\omega_L) \quad (4.23)$$

E, assim:

$$\chi^{(3)}(\omega_S) = \frac{\frac{N}{6\epsilon_0\mu} \left(\left[\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right]_0 \right)^2}{\omega_0^2 - (\omega_L - \omega_S)^2 + 2i\gamma(\omega_L - \omega_S)} \quad (4.24)$$

Caso a amplitude do campo Stokes, $E_S(z)$, seja uma função lentamente variável no espaço (quando comparada à variação espacial $e^{ik_S z}$), mostra-se [32], utilizando a polarização não linear $P_S^{(NL)}$ na equação da onda (4.10), que:

$$\frac{dE_S(z)}{dz} = \psi E_S(z) \quad (4.25)$$

onde

$$\psi = \frac{3i}{4c} \frac{\omega_S}{n(\omega_S)} \chi^{(3)}(\omega_S) |E_L(z)|^2 \quad (4.26)$$

sendo $n(\omega_S)$ o índice de refração (linear) do meio na frequência Stokes.

Utilizando $\chi^{(3)}(\omega_S) = \chi_{real}^{(3)}(\omega_S) + i\chi_{imag}^{(3)}(\omega_S)$ e supondo um regime de não depleção do laser ao longo da propagação, isto é, E_L praticamente independente de z , (4.25) é facilmente integrada, fornecendo:

$$E_S(z) = E_S(0)e^{\psi z} = E_S(0)e^{Gz} e^{i(k_{NL})z} \quad (4.27)$$

onde

$$k_{NL} = \frac{3}{4c} \frac{\omega_S}{n(\omega_S)} \chi_{real}^{(3)}(\omega_S) |E_L|^2 \quad (4.28)$$

$$G = -\frac{3}{4c} \frac{\omega_S}{n(\omega_S)} \chi_{imag}^{(3)}(\omega_S) |E_L|^2 \quad (4.29)$$

O campo elétrico total na frequência Stokes será, portanto:

$$E_S(z, t) = \frac{1}{2} [E_S(0)e^{Gz} e^{i(k_S+k_{NL})z} e^{-i\omega_S t} + c.c.] \quad (4.30)$$

Em nenhum momento foi feita qualquer consideração sobre a ordem de grandeza do campo E_L , sendo que a equação (4.30) poderia ser usada em um regime de baixa intensidade do laser (prevendo ingenuamente uma variação exponencial de E_S no espalhamento espontâneo). Entretanto, neste regime, $e^{Gz} \simeq 1 + Gz$, pois $G \ll 1$ quando a intensidade do laser ($\sim |E_L|^2$) é baixa, recuperando-se, então, o espalhamento Raman espontâneo. Assim, fica implícito um regime de altas intensidades do laser de bombeamento na previsão de uma variação exponencial do sinal Stokes. Através de (4.24), verifica-se que a parte imaginária da susceptibilidade Raman é negativa. Desse modo, o fator de ganho Raman, G , será positivo e ocorrerá um *aumento exponencial* da amplitude da

frequência Stokes ao longo da propagação. Portanto, uma susceptibilidade de terceira ordem é responsável pelo chamado espalhamento Raman estimulado.

Ainda, percebe-se que a constante de propagação será modificada pela parte real da susceptibilidade Raman:

$$\begin{aligned} k'_S &= k_S + k_{NL} = k_S + \frac{3}{4c} \frac{\omega_S}{n(\omega_S)} \chi_{real}^{(3)}(\omega_S) |E_L|^2 \\ &= k_S \left(1 + \frac{3}{4[n(\omega_S)]^2} \chi_{real}^{(3)}(\omega_S) |E_L|^2 \right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

recuperando-se a *propagação linear* ($k'_S \simeq k_S$) quando a intensidade do laser de excitação for muito baixa.

O ponto chave deste modelo simplificado está na polarizabilidade molecular (4.14) não constante, que torna as susceptibilidades de terceira ordem (para o laser e Stokes) não nulas. Independentemente do tipo de mecanismo físico responsável pela susceptibilidade (e.g., origem eletrônica, vibracional, rotacional), a revisão de literatura realizada nesta seção teve como objetivo didático evidenciar a característica básica do ERE: crescimento exponencial proveniente de uma susceptibilidade não linear de terceira ordem.

A alta intensidade do laser de bombeamento ($\sim |E_L|^2$) faz com que $P_S^{(NL)}$ tenha contribuição relevante na polarização total do meio. Por sua vez, $\chi^{(3)}(\omega_S)$ influencia não somente a geração estimulada (parte imaginária) como também a propagação (parte real) da frequência Stokes. Ainda, através da equação (4.20), percebe-se que existirá também uma componente da polarização não linear oscilando na frequência do laser que, por sua vez, influenciará este mesmo campo no interior do meio.

4.4 Pulsos ópticos

4.4.1 Equação de propagação

Longe da relativa facilidade na descrição do ERE com campos ópticos monocromáticos (ondas planas) está a análise na propagação de pulsos ópticos. Estes são temporal-

mente limitados e, conseqüentemente, apresentam um espectro de frequências (propriedade da transformada de Fourier). No interior de um meio, a chamada **Dispersão da Velocidade de Grupo** (DVG) pode ocasionar um alargamento temporal do pulso e, por conseguinte, uma diminuição de sua intensidade de pico. A DVG é um efeito linear presente em todos os meios transparentes. No regime não linear, mais fenômenos surgem (como a Automodulação de Fase [34]) e tornam a análise dos resultados de um experimento ainda mais complexa.

A interação colinear entre dois pulsos é possível com a utilização de fibras ópticas. A propagação de luz em seu interior introduz a complicação adicional dos chamados **modos guiados** ou **modos de aceitação** da fibra. Para cada frequência do campo elétrico existe um número finito de modos, cada um correspondendo a uma distribuição espacial de campo no interior (e exterior, através de campos evanescentes) da fibra. Todo guia de onda possui tais modos, os quais são obtidos através da resolução das equações de Maxwell utilizando condições de contorno adequadas para o problema em consideração.

Fibras com simetria cilíndrica são as mais comuns, consistindo de um núcleo e uma envoltória com índices de refração n_1 e n_2 , respectivamente. Estes devem satisfazer a condição $n_1 > n_2$, necessária para a chamada reflexão interna total, a qual permite que a luz fique confinada no interior do guia de onda. Em determinada frequência, o número de modos permitidos por uma fibra cilíndrica depende do raio R do núcleo e da diferença entre os índices de refração [34].

Nesta seção, através de uma série de hipóteses e aproximações, obtém-se uma equação para a evolução do campo elétrico ao longo do tempo e da distância de propagação z . Esta abordagem (encontrada em [34]), além de considerar uma fibra monomodo, supõe que a não-linearidade atua de forma perturbativa, não modificando essencialmente o modo de propagação do campo ao longo da fibra. Desse modo, o perfil transversal do campo pode ser ignorado.

Para pulsos que apresentam largura espectral, $\Delta\omega$, muito pequena quando comparada à frequência central, ω_0 , utiliza-se a chamada *aproximação quase-monocromática*, onde o campo elétrico é escrito como o produto de duas funções: uma exponencial complexa na frequência central, $e^{-i\omega_0 t}$, representando a parte rapidamente variável do campo, denominada função **portadora**; e uma função lentamente variável em uma escala de tempo da

ordem de ω_0^{-1} , a chamada função **envoltória**, sendo expressa através de sua transformada de Fourier:

$$E(\vec{r}, t) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad (4.32)$$

onde $\vec{r} = (x, y, z)$. Para pulsos ópticos, onde $\omega_0 \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$, esta aproximação é razoável para pulsos com duração acima ou da ordem de 100 fs ($\Delta\omega \lesssim 10^{13} \text{ s}^{-1}$), pois $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1$. Nesta aproximação, um pulso presente em um meio é escrito como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = |\vec{E}(\vec{r}, t)| \hat{x} = \frac{1}{2} [E(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c.] \hat{x} \quad (4.33)$$

onde \hat{x} é vetor unitário de polarização da luz, supondo que ela é linearmente polarizada ao longo da direção x .

Com a hipótese de que o campo elétrico mantenha-se linearmente polarizado ao longo da propagação e que o meio seja isotrópico, pode-se expressar:

$$\vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [P^{(1)}(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c.] \hat{x} \quad (4.34)$$

$$\vec{P}^{(NL)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} [P^{(NL)}(\vec{r}, t) e^{-i\omega_0 t} + c.c.] \hat{x} \quad (4.35)$$

onde

$$P^{(1)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) \tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0)t} d\omega \quad (4.36)$$

$$P^{(NL)}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} |\vec{E}(\vec{r}, t)|^3 \quad (4.37)$$

Em (4.37), por questão de simplicidade, supõe-se uma resposta não linear instantânea no interior do meio e, portanto, $\chi^{(3)}$ é independente de frequência [32].

Utilizando (4.33) em (4.37), obtêm-se duas componentes da polarização não linear oscilando em ω_0 e $3\omega_0$. Esta última, responsável pela geração de terceiro harmônico, é

desconsiderada, pois uma razoável eficiência de geração requer o chamado *casamento de fase*, dificilmente obtido em meios isotrópicos. Assim:

$$P^{(NL)}(\vec{r}, t; \omega_0) = \epsilon_0 \left(\frac{3}{4} \chi^{(3)} |E(\vec{r}, t)|^2 \right) E(\vec{r}, t) \equiv \epsilon_0 \epsilon^{(NL)} E(\vec{r}, t) \quad (4.38)$$

sendo $\epsilon^{(NL)}$ a constante dielétrica não linear. Embora ela possua uma dependência temporal, na dedução que se segue, supõe-se que ela seja constante em vista da lenta variação temporal da envoltória $E(\vec{r}, t)$.

A equação da onda (4.10), considerando apenas a envoltória, pode ser reescrita como:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (P^{(1)} + P^{(NL)}) \quad (4.39)$$

Utilizando a definição (4.32), verifica-se que:

$$\nabla^2 \tilde{E} + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + \epsilon^{(NL)}) \tilde{E} = 0 \quad (4.40)$$

Define-se a constante dielétrica total do meio como:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \tilde{\chi}^{(1)}(\omega) + \epsilon^{(NL)} = \epsilon^{(1)} + \epsilon^{(NL)} \quad (4.41)$$

Escrevendo $E(\vec{r}, t) = A(z, t)e^{ik_0 z}$, sendo $k_0 = k^{(1)}(\omega_0) = \frac{\omega_0}{c} n_0(\omega_0)$, tem-se que $\tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) = \tilde{A}(z, \omega - \omega_0)e^{ik_0 z}$, onde agora \tilde{A} é considerada uma função lentamente variável ao longo de z . Desse modo, (4.40) torna-se:

$$2ik_0 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} + \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) - k_0^2 \right) \tilde{A} = 0 \quad (4.42)$$

onde desprezou-se um termo proporcional à $\frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial z^2}$ ($\ll 2ik_0 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z}$) em razão da aproximação de amplitude lentamente variável.

Propõe-se uma pequena perturbação $\Delta n(\omega)$ para o índice de refração linear do meio, ou seja, o índice de refração total será:

$$\sqrt{\epsilon(\omega)} = n_0(\omega) + \Delta n(\omega) \quad (4.43)$$

Assim:

$$\epsilon(\omega) = [n_0(\omega) + \Delta n(\omega)]^2 \simeq [n_0(\omega)]^2 + 2n_0(\omega)\Delta n(\omega) \quad (4.44)$$

Utilizando $\Delta n(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} - n_0(\omega)$, obtém-se:

$$\epsilon(\omega) - [n_0(\omega_0)]^2 \simeq 2n_0(\omega_0) \left[\sqrt{\epsilon(\omega)} - n_0(\omega_0) \right] \quad (4.45)$$

Novamente usando (4.43), tem-se finalmente:

$$\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) - k_0^2 \simeq 2k_0 \left[k^{(1)}(\omega) + \Delta k(\omega_0) - k_0 \right] \quad (4.46)$$

O vetor de onda $k^{(1)}(\omega) \equiv k(\omega)$ é tradicionalmente escrito como uma expansão em série de Taylor:

$$k(\omega) = k_0 + k_1(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}k_2(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\omega - \omega_0)^3 + \dots \quad (4.47)$$

onde

$$k_j = \left[\frac{d^j k}{d\omega^j} \right]_{\omega=\omega_0} \quad (4.48)$$

Lembrando que $\frac{\Delta\omega}{\omega_0} \ll 1$, os termos de ordem $j > 2$ são desprezados. Desse modo, (4.42) torna-se:

$$\frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} - \left[ik_1(\omega - \omega_0) + \frac{i}{2}k_2(\omega - \omega_0)^2 \Delta k(\omega_0) \right] \tilde{A} = 0 \quad (4.49)$$

Aplicando a Transformada de Fourier, onde $i(\omega - \omega_0)$ é substituído por $-\frac{\partial}{\partial t}$, obtém-se a equação de propagação para a amplitude do campo elétrico (correta até primeira ordem nesta teoria de perturbação):

$$\frac{\partial A}{\partial z} + k_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{2} k_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = iA \frac{\omega_0}{c} \Delta n(\omega_0) \quad (4.50)$$

Costuma-se definir o índice de refração total do meio como:

$$n = n^{(1)} + n^{(NL)} |E|^2 = n_0 + n_2 |E|^2 \quad (4.51)$$

De forma análoga, define-se o coeficiente de absorção do meio:

$$\alpha = \alpha^{(1)} + \alpha^{(NL)} |E|^2 = \alpha_0 + \alpha_2 |E|^2 \quad (4.52)$$

onde n_0 e α_0 são, respectivamente, o índice de refração e o coeficiente de absorção lineares.

Em um meio linear, a constante dielétrica é definida como:

$$\epsilon^{(1)} = \left[n_0 + i \frac{c\alpha_0}{2\omega} \right]^2 \quad (4.53)$$

Em analogia, define-se:

$$\epsilon = \left[n + i \frac{c\alpha}{2\omega} \right]^2 = \left[n_0 + n_2 |E|^2 + i \frac{c(\alpha_0 + \alpha_2 |E|^2)}{2\omega} \right]^2 \quad (4.54)$$

De acordo com (4.44):

$$\Delta n(\omega) = n_2 |E|^2 + i \frac{c(\alpha_0 + \alpha_2 |E|^2)}{2\omega} \quad (4.55)$$

Finalmente, (4.50) é escrita como:

$$\frac{\partial A}{\partial z} + k_1 \frac{\partial A}{\partial t} + \frac{i}{2} k_2 \frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = i \frac{\omega_0}{c} n_2 |A|^2 A - \frac{1}{2} (\alpha_0 + \alpha_2 |A|^2) A \quad (4.56)$$

A equação (4.56) descreve a evolução espaço-temporal apenas de uma amplitude $A(z, t)$. Entretanto, formalmente, o campo elétrico deve ser escrito como:

$$\tilde{E}(\vec{r}, \omega - \omega_0) = F(x, y) \tilde{A}(z, \omega - \omega_0) e^{ik_0 z} \quad (4.57)$$

sendo que o perfil transversal do campo elétrico, $F(x, y)$, foi fatorado. A partir da equação (4.40) se obtém:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + \left[\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) - C^2 \right] F = 0 \quad (4.58)$$

$$2ik_0 \frac{\partial \tilde{A}}{\partial z} + ik_0 z \frac{\partial^2 \tilde{A}}{\partial z^2} + (C^2 - k_0^2) \tilde{A} = 0 \quad (4.59)$$

onde C é uma constante que surge com o método de separação de variáveis utilizado.

Nestas equações, a ideia de perturbação em primeira ordem fornece o mesmo resultado (4.56) [34], porém, com:

$$i \frac{\omega_0}{c} n_2 |A|^2 A \rightarrow i \frac{\omega_0}{c} \frac{n_2}{A_{ef}} |A|^2 A \quad (4.60)$$

onde A_{ef} é a chamada área efetiva, definida por:

$$A_{ef} = \frac{\left(\int \int_{-\infty}^{\infty} |F(x, y)|^2 dx dy \right)^2}{\int \int_{-\infty}^{\infty} |F(x, y)|^4 dx dy} \quad (4.61)$$

Entretanto, como já foi mencionado no início desta seção, considera-se que a não-linearidade do meio não provoca alterações profundas no modo (suposto único) propagante, ficando a atenção voltada apenas para a evolução da amplitude do campo elétrico ao longo da propagação, $A(z, t)$.

A equação (4.56) contém os principais elementos da propagação de um pulso no interior de um meio (ou guia de onda). O grau de contribuição de cada termo depende das condições experimentais ou das características intrínsecas ao meio. A obtenção de uma solução analítica torna-se demasiadamente complicada (talvez impossível) quando todos os termos contribuem significativamente nesta propagação. Ainda, fica dificultada uma análise qualitativa a respeito do efeito total do meio sobre o pulso. Para facilitar a compreensão, a contribuição dispersiva (k_2 ou DVG), a não-linearidade (n_2) e o caráter absoritivo do meio (α) serão separadamente discutidos, fornecendo uma ideia do papel desempenhado por cada termo da equação (4.56).

Um pequeno grupo de frequências centrado em ω_0 possui, por definição, uma **velocidade de grupo**:

$$v_g(\omega_0) = \left[\frac{d\omega}{dk} \right]_{\omega_0} \quad (4.62)$$

Lembrando que $k_j = \left[\frac{d^j k}{d\omega^j} \right]_{\omega_0}$, têm-se as seguintes expressões:

$$k_1 = \left[\frac{dk}{d\omega} \right]_{\omega_0} = \frac{1}{v_g(\omega_0)} \quad (4.63)$$

$$k_2 = \left[\frac{d^2 k}{d\omega^2} \right]_{\omega_0} = \left[\frac{d}{d\omega} \left(\frac{1}{v_g} \right) \right]_{\omega_0} = \left[-\frac{1}{v_g^2} \frac{dv_g}{d\omega} \right]_{\omega_0} \quad (4.64)$$

Pode-se dizer que um pulso é formado por vários pequenos grupos de frequência, cada qual centrado em ω' (o pulso como um todo está centrado em ω_0). Se estes grupos possuem velocidades de propagação diferentes, ou seja, se $\frac{dv_g}{d\omega} \neq 0$, ocorre a chamada **Dispersão da Velocidade de Grupo** (DVG). Desse modo, as diferentes componentes de frequência se separam espacialmente conforme o pulso se propaga e a relação de *fase temporal* inicial entre estas frequências (que determinava o perfil temporal inicial do pulso) acaba se modificando e, de acordo com isso, o perfil temporal do pulso não pode ser mantido.

A chamada **dispersão normal** ocorre quando $k_2 > 0$ e, assim, $\frac{dv_g}{d\omega} < 0$, indicando que as componentes de frequência mais elevada (azuis) se propagam mais lentamente que as componentes de menor frequência (vermelhas). Neste regime, o início (frente) do pulso torna-se "vermelho" e o final (cauda) "azul". A chamada **dispersão anômala** ocorre quando $k_2 < 0$, e o efeito se inverte. Em ambos os casos, diz-se que o pulso apresenta *varredura de frequências*. Sendo ϕ a fase total do campo $E(\vec{r}, t) = f(\vec{r}, t)e^{i\phi}$, a frequência instantânea do pulso é definida como $\omega(t) = \frac{\partial \phi}{\partial t}$. Matematicamente, a DVG ($k_2 \neq 0$) introduz uma fase temporal quadrática e $\omega(t)$ passa a conter um termo linear, o qual ocasiona a *varredura linear de frequências* (em inglês, *linear chirp*) do pulso (Fig. 4.3).

Deve-se destacar que, independentemente do sinal de k_2 , o efeito isolado da DVG provoca um alargamento temporal do pulso. A DVG não modifica a *largura espectral* do

pulso e, portanto, exclui-se a possibilidade de compressão temporal, que pode acontecer somente com um alargamento espectral (propriedade da Transformada de Fourier).

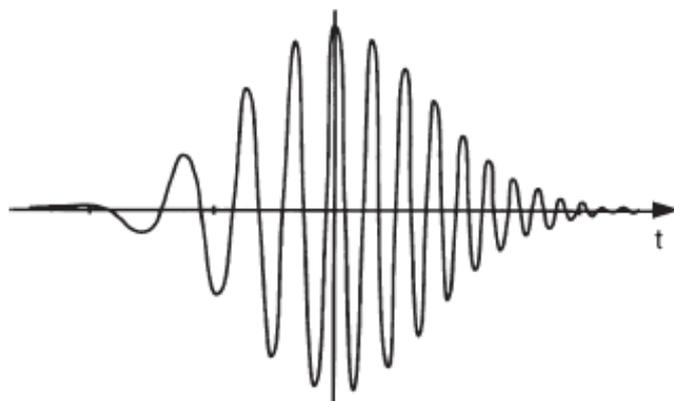


Fig. 4.3: *Evolução temporal do campo elétrico em um pulso gaussiano que apresenta uma dependência temporal quadrática em sua fase ϕ .*

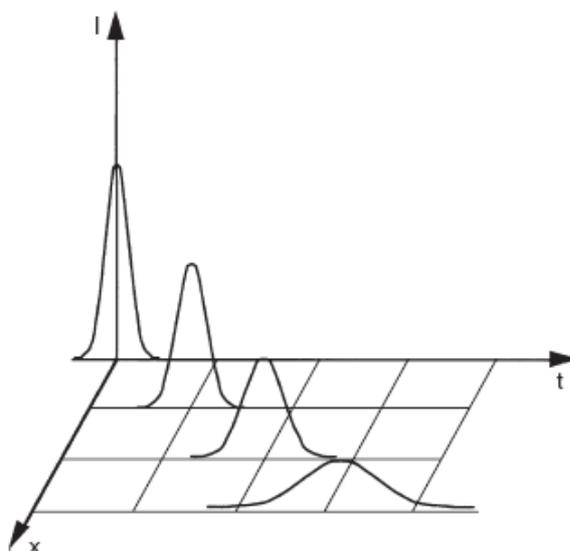


Fig. 4.4: *Pulso gaussiano propagando-se ao longo do eixo x em um meio não absoritivo. A DVG provoca um alargamento temporal do pulso, porém, por conservação de energia, a intensidade integrada no tempo permanece constante.*

O índice de refração não linear é responsável pela chamada **Automodulação de Fase**. A fase do pulso, na presença da não-linearidade, é dada por:

$$\phi = \omega_0 t - kz = \omega_0 t - \frac{\omega_0}{c}(n_0 + n_2|E(z, t)|^2)z \quad (4.65)$$

e a frequência instantânea será:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \omega(t) = \omega_0 - \frac{\omega_0}{c} n_2 \left[\frac{\partial |E(z, t)|^2}{\partial t} \right] z \quad (4.66)$$

A variação temporal da intensidade do pulso ($I(t) \sim |E(t)|^2$), ao introduzir uma dependência temporal na frequência instantânea do pulso, faz com que este apresente *varredura de frequências* (em inglês, *chirp*). Agora, como este efeito aumenta com a distância propagada, novas componentes de frequência devem ser continuamente geradas conforme ocorre a propagação do pulso. Esta modulação da fase pela intensidade do próprio pulso, portanto, provoca seu alargamento espectral.

Através da mudança de variável $T = t - z/v_g = t - k_1 z$, o tempo passa a ser medido em um referencial que se move junto ao pulso. Assim, (4.56) torna-se:

$$\frac{\partial A}{\partial z} + \frac{i}{2}k_2 \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} = i\frac{\omega_0}{c}n_2|A|^2A - \frac{1}{2}(\alpha_0 + \alpha_2|A|^2)A \quad (4.67)$$

Com $k_2 = n_2 = 0$ e supondo que $\alpha_2|A|^2$ seja praticamente constante (aproximação de amplitude lentamente variável), a contribuição isolada da absorção, α , na equação (4.56) é trivial:

$$\frac{\partial A}{\partial z} = -\frac{1}{2}\alpha A \quad (4.68)$$

A qual fornece:

$$A(z) = A(0)e^{-\frac{1}{2}\alpha z} \quad (4.69)$$

4.4.2 Pulsos copropagantes

Dois pulsos copropagantes no interior de uma fibra podem ser representados por

$$\vec{E}(z, t) = \frac{1}{2} [E_1(z, t)e^{-i\omega_1 t} + E_2(z, t)e^{-i\omega_2 t} + c.c.] \hat{x} \quad (4.70)$$

onde ω_j e $E_j(z, t)$ são, respectivamente, a frequência central e a amplitude (envoltória) do pulso $j = 1, 2$.

Utilizando (4.70) na definição da polarização não linear (4.37), obtêm-se componentes desta polarização oscilando em ω_1 , ω_2 , $3\omega_1$, $3\omega_2$, $2\omega_1 - \omega_2$, $2\omega_2 - \omega_1$, $2\omega_1 + \omega_2$ e $2\omega_2 + \omega_1$. Apenas as duas primeiras componentes são consideradas, supondo que o casamento de fase (necessário para uma geração eficiente) para as outras frequências não ocorra.

Através das ideias da seção anterior, obtêm-se [34] as equações de propagação para cada pulso:

$$\frac{\partial A_1}{\partial z} + \frac{1}{v_{g1}} \frac{\partial A_1}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_1 \frac{\partial^2 A_1}{\partial t^2} + \frac{1}{2} \alpha_1 A_1 = i\gamma_1 [|A_1|^2 + 2|A_2|^2] A_1 \quad (4.71)$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial z} + \frac{1}{v_{g2}} \frac{\partial A_2}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_2 \frac{\partial^2 A_2}{\partial t^2} + \frac{1}{2} \alpha_2 A_2 = i\gamma_2 [|A_2|^2 + 2|A_1|^2] A_2 \quad (4.72)$$

onde:

$$\alpha_j = \alpha_0(\omega_j) + \alpha_2(\omega_j)|A_j|^2 \quad (4.73)$$

$$\gamma_j = \frac{\omega_j}{c} \frac{n_2(\omega_j)}{A_{ef}} \quad (4.74)$$

$$\beta_j = k_2(\omega_j) \quad (4.75)$$

A expressão (4.55) representa a perturbação ao índice de refração linear percebido por um pulso. Na presença de dois pulsos, ela se apresenta modificada:

$$Re[\Delta n(\omega_j)] = n_2(\omega_j) [|E_j|^2 + 2|E_{3-j}|^2] \quad (4.76)$$

onde $j = 1, 2$ representa cada um dos pulsos.

À fase total de cada pulso será adicionada uma fase não linear, dada por:

$$\phi_j^{(NL)} = z \frac{\omega_j}{c} Re[\Delta n(\omega_j)] = z \frac{\omega_j}{c} n_2(\omega_j) [|E_j|^2 + 2|E_{3-j}|^2] \quad (4.77)$$

A expressão anterior mostra que um pulso modifica sua própria propagação através da automodulação de fase, (termo $\sim |E_j|^2$), como também exerce influência sobre o outro pulso, (termo $\sim 2|E_{3-j}|^2$). Este fenômeno não linear é denominado **Modulação de Fase Cruzada**, estando vinculado, portanto, à superposição espacial dos dois pulsos. Ele está incluso no lado direito das equações de propagação (4.71) e (4.72), contribuindo para o alargamento espectral dos pulsos.

Quando uma molécula se apresenta em um estado vibracional e interage com um campo elétrico, o intervalo de tempo necessário para que ela faça uma transição a outro estado é muito superior ao período de oscilação do campo elétrico. Desse modo, a suposição de que a resposta da polarização não linear é instantânea, contida na dedução de (4.71) e (4.72), impediria a utilização destas equações na descrição do ERE de origem vibracional. Para pulsos longos, entretanto, o tempo de resposta das vibrações moleculares pode ser considerado menor que a largura temporal do pulso. Decorrida a transição de estados no início do pulso, a hipótese de resposta instantânea é aproximadamente válida no restante (e maior parte) da duração do pulso.

Sendo assim, as equações (4.71) e (4.72) podem ser interpretadas como a evolução de um pulso de bombeamento (laser) e de um pulso Stokes gerado por espalhamento Raman de origem vibracional. Trocando os índices $1 \rightarrow L$ e $2 \rightarrow S$, modifica-se apenas os coeficientes de absorção (4.73) [34]:

$$\alpha_L = \alpha_0(\omega_L) + \alpha_2(\omega_L)|A_L|^2 + \frac{\omega_L}{\omega_S} g_S |A_S|^2 A_L = \alpha'_L + \frac{\omega_L}{\omega_S} g_S |A_S|^2 A_L \quad (4.78)$$

$$\alpha_S = \alpha_0(\omega_S) + \alpha_2(\omega_S)|A_S|^2 - g_S |A_L|^2 A_S = \alpha'_S - g_S |A_L|^2 A_S \quad (4.79)$$

onde g_S é o coeficiente de ganho Raman para o pulso Stokes.

Através das equações de propagação,

$$\frac{\partial A_L}{\partial z} + \frac{1}{v_{gL}} \frac{\partial A_L}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_L \frac{\partial^2 A_L}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \alpha'_L A_L + i \gamma_L [|A_L|^2 + 2|A_S|^2] A_L - \frac{1}{2} \frac{\omega_L}{\omega_S} g_S |A_S|^2 A_L \quad (4.80)$$

$$\frac{\partial A_S}{\partial z} + \frac{1}{v_{gS}} \frac{\partial A_S}{\partial t} + \frac{i}{2} \beta_S \frac{\partial^2 A_S}{\partial t^2} = -\frac{1}{2} \alpha'_S A_S + i \gamma_S [|A_S|^2 + 2|A_L|^2] A_S + \frac{1}{2} g_S |A_L|^2 A_S \quad (4.81)$$

torna-se mais claro o motivo da inclusão dos novos termos: com $g_S |A_L|^2 A_S$ o sinal Stokes é amplificado ao longo de z proporcionalmente à intensidade do laser presente, enquanto que $-\frac{\omega_L}{\omega_S} g_S |A_S|^2 A_L$ reflete a conservação de energia.

Os pulsos de bombeamento e Stokes, com espectro centrado em ω_L e ω_S , respectivamente, podem se separar espacialmente caso apresentem velocidades de propagação diferentes e a distância de propagação seja suficientemente grande. Na ausência do pulso do laser, a amplificação exponencial do pulso Stokes deixaria de existir. Se o pulso do laser propaga-se a distância $d_w = v_{gL} \Delta t$ e o pulso Stokes propaga-se a mesma distância $d_w = v_{gS} (\Delta t + T_0)$, a separação temporal entre os pulsos será $T_0 = d_w |v_{gL}^{-1} - v_{gS}^{-1}|$. Se T_0 for da ordem do tempo de duração do pulso do laser, os dois pulsos estarão separados temporalmente após percorrerem espacialmente:

$$d_w = \frac{T_0}{|v_{gL}^{-1} - v_{gS}^{-1}|} = \frac{T_0}{|v|} \quad (4.82)$$

Este é o chamado **comprimento para afastamento** entre os pulsos. O parâmetro $|v|$ é o chamado parâmetro GVM (da sigla em inglês, *Group Velocity Mismatch*), que determina o quanto dois pulsos se separam temporalmente após percorrerem uma certa distância, devido à diferença entre suas velocidades de grupo. Se $d_w \gg d_f$, onde d_f é o comprimento da fibra, pode-se afirmar que os pulsos praticamente não se separam ao longo da propagação e, neste caso, pode-se utilizar a aproximação de **regime quase-contínuo**, ignorando as derivadas temporais em (4.80) e (4.81). O regime contínuo (em inglês, *continuous wave regime*, ou *CW-regime*) corresponde, de fato, ao laser operando em regime não pulsado ou contínuo (ondas monocromáticas).

Para pulsos curtos, pode ocorrer que $d_w \leq d_f$ e o ERE estará limitado a distâncias $z \sim d_w$. Neste caso, o regime quase-contínuo deixa de ser uma boa aproximação. Através da mudança de variável $T = t - z/v_{gL}$, o tempo passa a ser medido em um referencial que se move junto ao pulso do laser. Assim, (4.80) e (4.81) são dadas por:

$$\frac{\partial A_L}{\partial z} + \frac{i}{2}\beta_L \frac{\partial^2 A_L}{\partial T^2} = -\frac{1}{2}\alpha'_L A_L + i\gamma_L [|A_L|^2 + 2|A_S|^2] A_L - \frac{1}{2}\frac{\omega_L}{\omega_S} g_S |A_S|^2 A_L \quad (4.83)$$

$$\frac{\partial A_S}{\partial z} - v \frac{\partial A_S}{\partial T} + \frac{i}{2}\frac{\omega_S}{\omega_L} \beta_L \frac{\partial^2 A_S}{\partial T^2} = -\frac{1}{2}\alpha'_S A_S + i\frac{\omega_S}{\omega_L} \gamma_L [|A_S|^2 + 2|A_L|^2] A_S + \frac{1}{2}g_S |A_L|^2 A_S \quad (4.84)$$

Assim como o parâmetro d_w determina se a aproximação de regime quase-contínuo é adequada às características do sistema (ou no mínimo define a escala de comprimento em que os pulsos propagam-se juntos), novos parâmetros são introduzidos com a finalidade de estabelecer a relevância dos termos nas equações (4.83) e (4.84). Com T_0 e P_0 , respectivamente, sendo a largura temporal e a potência de pico do pulso do laser de bombeamento, define-se:

$$d_d = \frac{T_0^2}{|\beta_L|} \quad , \quad d_{NL} = \frac{1}{\gamma_L P_0} \quad , \quad d_g = \frac{\omega_S}{\omega_L g_S P_0} \quad (4.85)$$

onde d_d é o **comprimento de dispersão**, d_{NL} é o **comprimento não linear** e d_g é o **comprimento de ganho Raman**. Estes definem escalas de comprimento no qual os efeitos dispersivo, não linear e de ganho são importantes.

Capítulo 5

Espalhamento Raman, DMSO e nanopartículas de ouro

O objetivo principal deste trabalho foi a geração de Espalhamento Raman Estimulado (ERE) durante a propagação de um laser de bombeamento (ou excitação) ao longo de um capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro. A água, solvente que continha inicialmente as NPM, apresenta uma baixa seção de choque Raman e, sendo assim, a transferência das nanopartículas para um solvente com maior eficiência Raman foi a etapa inicial realizada. A escolha do DMSO foi devida a dois fatores: seção de choque Raman consideravelmente superior à da água e capacidade de hospedar as nanopartículas de ouro. A transferência das nanopartículas de ouro (detalhada na próxima seção) foi obtida com êxito.

Visando explorar o efeito da Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (RPSL) de NPM na geração de Espalhamento Raman Estimulado, o segundo harmônico (532 nm) gerado por um laser de Nd:YAG pulsado (*Quantel YG800*, com taxa de repetição de 20 Hz e pulsos de 20 ns de duração), por apresentar comprimento de onda próximo à RPSL das nanopartículas de ouro (em torno de 520 nm), foi utilizado como laser de bombeamento. A potência mínima deste laser observada para a geração de ERE em DMSO puro era suficiente para promover a fotofragmentação das nanopartículas, fato especulado pela mudança (desaparecimento) da coloração do colóide e corroborado pelo espectro de Absorbância deste.

Portanto, era preciso reduzir a potência limiar do laser de excitação necessária para a geração de ERE. Foi observado que uma quantidade não desprezível do laser

de bombeamento era eliminada do sistema através de espalhamento Rayleigh (mesmo na ausência de NPM). Luz no comprimento de onda do sinal Stokes também podia ser observada lateralmente à célula (5 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento) contendo o colóide orgânico. Desse modo, uma opção para a diminuição da energia de excitação estaria no confinamento de luz no interior do meio, principalmente do sinal Stokes, o qual funcionaria como *semente* para a geração de mais sinal Raman. Assim, substituiu-se a célula por um capilar de diâmetro interno reduzido (50 μm), sendo que o confinamento de luz pôde ser viabilizado devido ao contraste de índice de refração entre o núcleo (DMSO) e a envoltória (sílica fundida) do capilar. Entretanto, o sinal Raman não foi observado na presença das nanopartículas de ouro para uma potência de excitação mais baixa. Quando a potência de bombeamento era aumentada, a entrada do capilar era danificada, impedindo o acoplamento de luz em seu interior.

Optou-se pelo emprego de um laser de Ti:Safira, o qual, além de apresentar uma elevada potência de pico em seus pulsos curtos, possui comprimento de onda (780 nm) não ressonante com o Plasmon de Superfície Localizado das nanopartículas de ouro, não causando sua fotofragmentação. Embora a RPSL tenha deixado de ser o fenômeno central de nosso estudo sobre a modificação do ERE, a abordagem do problema ficou na possível alteração da não-linearidade do meio pelas inclusões metálicas.

5.1 Preparação do colóide

Nanopartículas de ouro sintetizadas em meio aquoso foram transferidas para DMSO através de um simples processo físico de evaporação da água, utilizando-se uma bomba mecânica de vácuo. Uma mistura de água, DMSO e nanopartículas é submetida ao processo de vácuo, mantendo-se pressões entre 25 e 50 dPa. Sempre era utilizada uma maior quantidade de DMSO, pois estes valores de pressão são menores que a pressão de vapor do DMSO, ocasionando a também evaporação deste. Porém, entre 20 °C e 30 °C, a pressão de vapor da água é sempre maior que a do DMSO em todo o intervalo de variação da fração molar deste último [35]. Desse modo, a taxa de evaporação da água é sempre maior e, assim, ao final do processo, obtém-se uma solução com quase 100% de DMSO (a pureza jamais é adquirida, característica do próprio solvente). O colóide orgânico assim

adquirido apresentou plena estabilidade, mantendo-se em suspensão por mais de 3 meses.

As nanopartículas de ouro no colóide original (aquoso) estavam funcionalizadas com o polímero PVP (polivinilpirrolidona). Não sabemos se esta envoltória polimérica em torno das NPM se manteve presente após o processo de vácuo. DMSO é um bom solvente para PVP, além de ser conhecido na literatura [8] que ele é capaz de estabilizar NPM sem a presença de qualquer agente surfactante, o que traz como possibilidade a substituição do polímero pelas moléculas de DMSO na superfície da NPM.

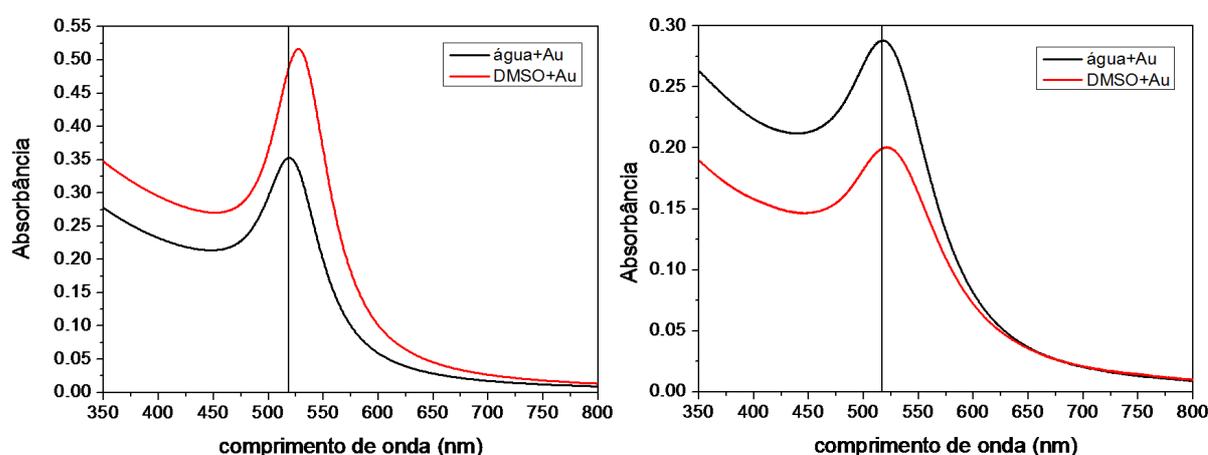


Fig. 5.1: *Espectros de Absorbância teóricos (esquerda) de colóide aquoso e orgânico (DMSO); espectros de Absorbância experimentais (direita) do colóide aquoso inicial e do colóide orgânico obtido após o processo de vácuo.*

A Figura 5.1 mostra os espectros de Absorbância medidos para o colóide antes e após o processo de vácuo. Teoricamente, o aumento do índice de refração com a substituição de água por DMSO deveria produzir um efeito diferente sobre os espectros, também mostrado nesta figura. Uma possível redução do número de nanopartículas poderia explicar a anomalia encontrada experimentalmente. Entretanto, a ausência de aglomerados ou precipitados de NPM no colóide final era um dos indícios para descartarmos esta hipótese. Além disso, os resultados experimentais apresentados no Capítulo 3 mostram que esta aparente irregularidade nos espectros não é exclusividade do processo de vácuo utilizado, pois também surge com a adição controlada de DMSO ao colóide aquoso, mantendo-se a concentração de NPM constante. Assim sendo, tomamos como suposição que a concen-

tração de NPM foi mantida após o processo de vácuo. Os ajustes realizados no Cap. 3 para o colóide aquoso, para qualquer conjunto dos parâmetros utilizados, fornecem um resultado próximo do valor $N = 3,5 \times 10^{-9} \text{ mol/l}$ ou $f = 1.1 \times 10^{-6}$. Portanto, esta foi a concentração suposta também presente no colóide orgânico (DMSO).

5.2 Montagem experimental

Um laser de Ti:Safira (*Mira 900*), bombeado pelo segundo harmônico (532 nm, 5 W) de outro laser de Nd:YVO (*Verdi 5*), foi utilizado como laser de bombeamento para a geração de Raman no experimento. Este laser dispõe do chamado **travamento de modos** (em inglês, *Mode-locking*) que permite seu funcionamento no regime pulsado, fornecendo pulsos curtos de centenas de femtosegundos de duração e com elevada potência de pico, em um comprimento de onda em torno de 780 nm (infravermelho próximo).

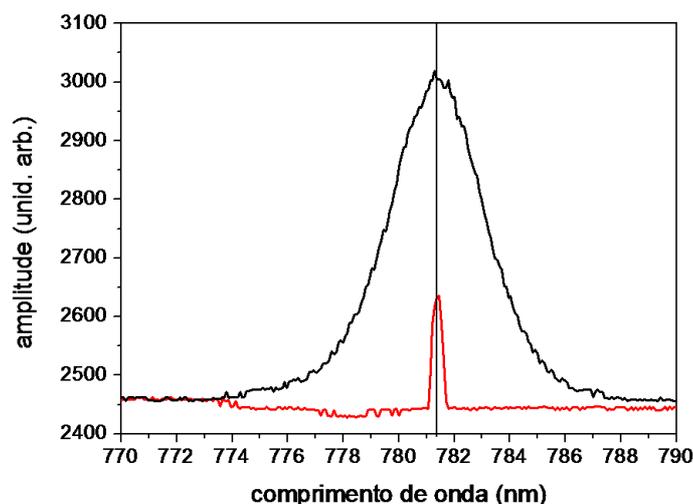


Fig. 5.2: Espectro do laser de bombeamento operando nos regimes contínuo (vermelho) e pulsado (preto).

Foi utilizado um capilar de sílica fundida (índice de refração: 1,45) de 1 m de comprimento e com um diâmetro interno (núcleo) de 50 μm . Para a introdução do colóide em seu interior, foram adaptados reservatórios com janelas ópticas em torno de suas extremidades de entrada e de saída, sendo que o líquido colocado no primeiro reservatório

preenche o núcleo do capilar devido à diferença de pressão atmosférica estabelecida no segundo reservatório. O reservatório de entrada está acoplado a um conjunto de transladores espaciais, contando ainda com um ajuste angular, permitindo a busca pelo melhor acoplamento de luz possível. A janela óptica neste reservatório apresenta um detalhe adicional: possui uma inclinação de cerca de 5° em relação ao plano xy (plano perpendicular à direção de propagação) para evitar que a reflexão do laser volte para o interior da cavidade deste e, assim, impossibilite seu funcionamento em regime pulsado.

Logo após a extremidade de saída do capilar, um espelho dicróico dielétrico (posicionado à 45° em relação à direção de propagação do feixe de luz) envia quase todo o laser de bombeamento para um medidor de energia, ao possuir transmitância muito pequena (0,15%) neste comprimento de onda. A região espectral de maior comprimento de onda (onde aparece o sinal Stokes gerado em DMSO) é transmitida por tal espelho, sendo este sinal coletado em uma segunda fibra e detectado em um analisador óptico multicanal (*Optical Multichannel Analyser* (OMA), CVI modelo SM240). O laser de bombeamento, após deixar o capilar, também foi conduzido até um cristal gerador de segundo harmônico com a intenção de caracterizar seu pulso após a passagem pelo capilar, utilizando para isso a *técnica de autocorrelação* denominada **GRENOUILLE** [36].

5.3 Resultados

Na técnica de autocorrelação chamada de GRENOUILLE, um pulso de laser passa por um divisor de feixe produzindo dois pulsos de igual intensidade. Estes tornam a se encontrar no interior de um cristal gerador de segundo harmônico, agora superpostos (cruzados) em um ângulo específico que permite seu casamento de fase e consequente geração de um pulso possuindo uma frequência central com o dobro do valor da frequência central do pulso original. O pulso de segundo harmônico é projetado sobre uma câmera CMOS (*WebCam*), sendo que a informação relacionada com as larguras espectral e temporal deste pulso está presente, respectivamente, nos eixos vertical e horizontal da imagem de autocorrelação. As larguras espectral e temporal do pulso de segundo harmônico, por sua vez, estão relacionadas com estas mesmas características do pulso original, sendo obtidas através de um algoritmo evolutivo que tenta reproduzir o pulso original a partir da imagem

de autocorrelação.

A seguir, são mostradas imagens do sinal de segundo harmônico obtidas a partir do laser de bombeamento (780 nm) usado no experimento. Qualitativamente, percebe-se que o pulso do laser é modificado ao passar pelo capilar, na ausência ou na presença das NPM.

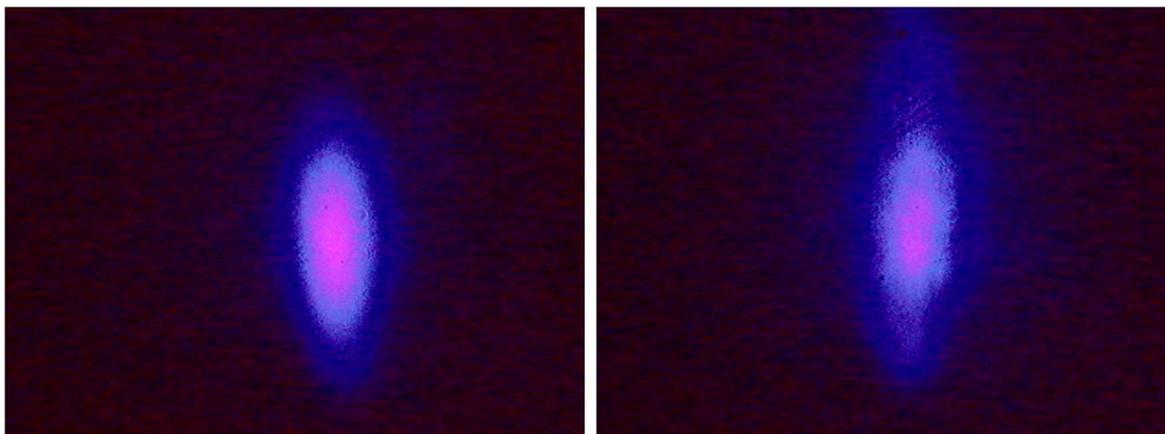


Fig. 5.3: Imagem de autocorrelação do laser de bombeamento após sua saída da cavidade (esquerda) e após passagem pelo capilar contendo DMSO (direita).

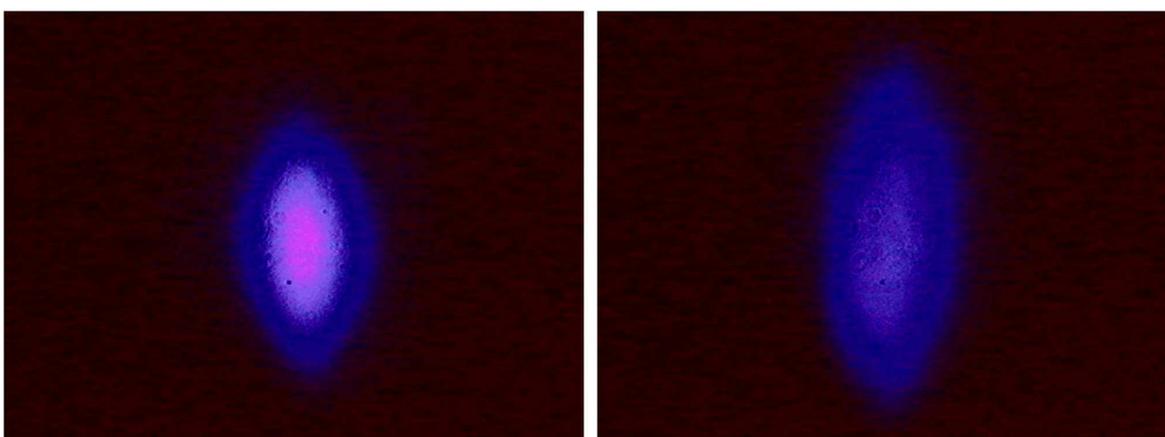


Fig. 5.4: Imagem de autocorrelação do laser de bombeamento após sua saída da cavidade (esquerda) e após passagem pelo capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro (direita).

Infelizmente, essas imagens não puderam fornecer informação quantitativa pois descobriu-se, após a realização das medidas, que a escala de cor utilizada pela câmera na aquisição das imagens provoca uma falsificação do sinal, introduzindo patamares fisicamente inexistentes. Estes aparecem mais destacados na imagem (menos intensa) do segundo harmônico gerado pelo laser de bombeamento após sua passagem pelo capilar. Tais patamares são menos expressivos na imagem (mais intensa) do segundo harmônico gerado pelo laser de excitação após sua saída da cavidade, sendo que pôde-se estimar a largura temporal do pulso, da ordem de 180 fs .

5.3.1 Espectros Raman: DMSO puro

Os espectros Raman foram medidos nos regimes de operação contínuo e pulsado do laser de bombeamento. Em ambos os casos, o sinal Raman era muito fraco e pôde ser detectado somente após um aumento exagerado do *tempo de integração* do detector. Como o espelho dicróico dielétrico da montagem experimental apresenta transmitância muito pequena, porém não nula, no comprimento de onda do laser de bombeamento, este sinal não só aparece nos espectros como também se apresenta *saturado*, isto é, ultrapassa o máximo valor da escala do espectrômetro. Infelizmente, portanto, não pudemos obter informação à respeito da intensidade relativa entre o sinal Raman e o laser de excitação.

Na Figura 5.5, é mostrado um espectro obtido para DMSO puro em uma escala de comprimento de onda e sua respectiva correspondência na escala de **Deslocamento Raman**, definida a partir do comprimento de onda do laser de excitação, λ_L , como:

$$\Delta\bar{\nu} = (\lambda_L^{-1} - \lambda_S^{-1}) \times 10^7 \text{ cm}^{-1} \quad (5.1)$$

onde λ_S é o comprimento de onda do sinal Stokes, em nanômetros.

Quatro dos vários modos vibracionais presentes na molécula de DMSO [37] podem ser identificados. Eles estão relacionados com o radical metil, CH_3 . O primeiro deles corresponde ao **modo de balanço** (conhecido, em inglês, por *HCH rocking*), em 953 cm^{-1} . O segundo corresponde ao **modo de deformação**, em 1426 cm^{-1} . Por último, são observados dois **modos de estiramento** (em inglês, *CH stretching*), um *simétrico* e outro *antisimétrico*, em 2913 cm^{-1} e 2994 cm^{-1} , respectivamente.

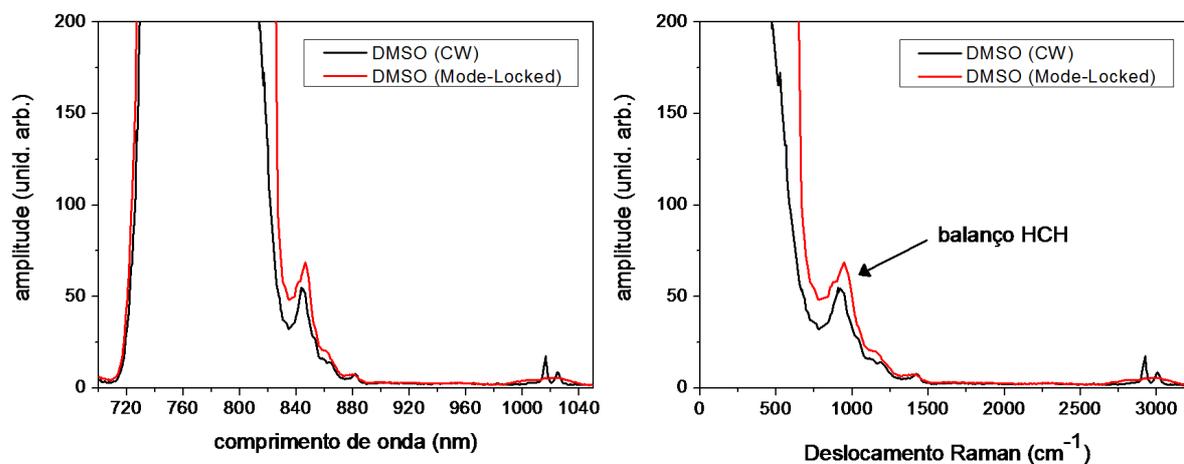


Fig. 5.5: Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro, nos dois regimes de operação do laser de bombeamento: regime contínuo (CW) e regime pulsado (Mode-Locked). A banda em torno de 950 cm^{-1} corresponde a um modo vibracional da molécula de DMSO.

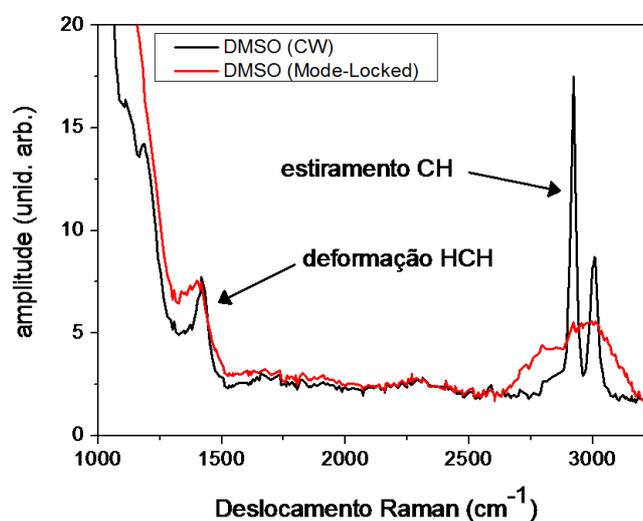


Fig. 5.6: Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. O alargamento das linhas Stokes é devido ao alargamento espectral do laser de bombeamento no regime pulsado.

À primeira vista, se destaca o modo de balanço HCH em torno de 950 cm^{-1} . Uma ampliação deste espectro (Fig. 5.6) permite a melhor observação dos outros modos vibracionais. Verifica-se que as duas bandas correspondentes aos modos de estiramento CH, centradas em torno de 2920 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , aparecendo no regime contínuo com pequena largura espectral, passam a se superpor em uma única banda no regime pulsado. Isto é ocasionado pelo alargamento espectral do laser de bombeamento, pois são geradas novas frequências Stokes correspondentes às novas frequências que surgem em torno da frequência central do pulso de bombeamento. Um alargamento mais discreto pode ser visto para a banda em torno de 1420 cm^{-1} (deformação HCH).

Quando o regime pulsado do laser de bombeamento era ativado (*Mode-Locking*), percebeu-se que o capilar apresentava uma coloração amarelada, indicando o desacoplamento de luz de seu interior. Uma nova medida foi realizada em uma região de menor comprimento de onda em relação ao laser de excitação (Fig. 5.7). Observa-se o surgimento de uma banda espectral larga em torno de 565 nm , sendo esta, portanto, inferida à cor amarela vista lateralmente à fibra quando o regime pulsado era usado.

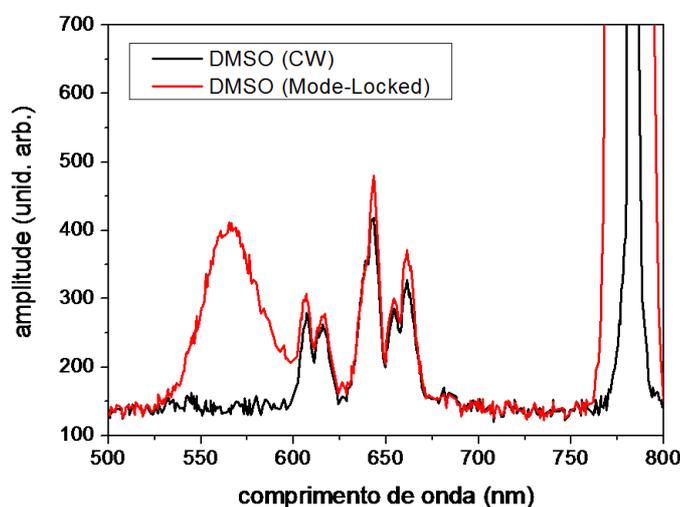


Fig. 5.7: Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. No regime pulsado, ocorre o surgimento de uma banda larga centrada em torno de 565 nm .

Em ambos os regimes contínuo e pulsado, ocorre também a presença de algumas bandas pequenas centradas em comprimentos de onda maiores (porém ainda menores que

o comprimento de onda do laser de bombeamento). Estas, juntamente com a banda larga mencionada, poderiam ser provenientes de frequências anti-Stokes geradas em DMSO. Entretanto, acima de 3010 cm^{-1} , as moléculas de DMSO não apresentam mais nenhum modo vibracional [37]. Assim, a banda larga (4930 cm^{-1}) e mais duas bandas centradas em 3720 cm^{-1} e 3475 cm^{-1} (Fig. 5.8) não podem ser atribuídas a nenhuma frequência anti-Stokes. Ainda, duas bandas (2350 cm^{-1} e 2520 cm^{-1}) não condizem com nenhum modo vibracional citado na literatura. Finalmente, uma banda centrada em torno de 2840 cm^{-1} muito provavelmente corresponda à superposição de 4 modos citados na referência [37], todos atribuídos ao estiramento CH simétrico. Esta banda, portanto, evidenciaria a geração de sinal anti-Stokes no sistema.

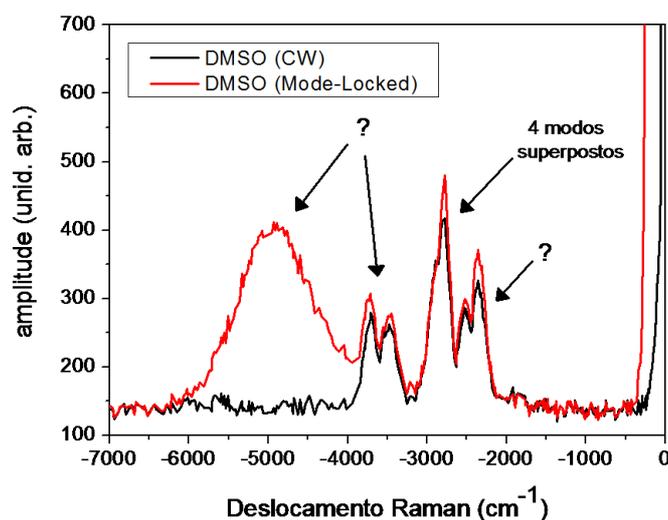


Fig. 5.8: Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO puro. No regime pulsado, ocorre o surgimento de uma banda larga centrada em torno de -4930 cm^{-1} .

Um detalhe a ser mencionado é a presença, nesta medida, de um filtro espectral com transmitância nula acima de 700 nm , colocado na montagem com a intenção de bloquear o laser de bombeamento (embora ele ainda apareça no espectro devido à saturação da absorção do filtro). Desse modo, a região espectral entre 700 e 750 nm , correspondendo aproximadamente à região entre 500 e 1470 cm^{-1} que apresenta modos vibracionais do DMSO, fica impossibilitada de mostrar alguma possível frequência anti-Stokes gerada.

5.3.2 Espectros Raman: DMSO e nanopartículas de ouro

Os espectros medidos para o capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro são mostrados a seguir. Nesta situação, não ocorre variação significativa nos modos de balanço e deformação HCH na mudança de regime contínuo para pulsado. Para os modos de estiramento CH, uma pequena modificação pode ser percebida: uma redução da amplitude das linhas e pequeno alargamento espectral.

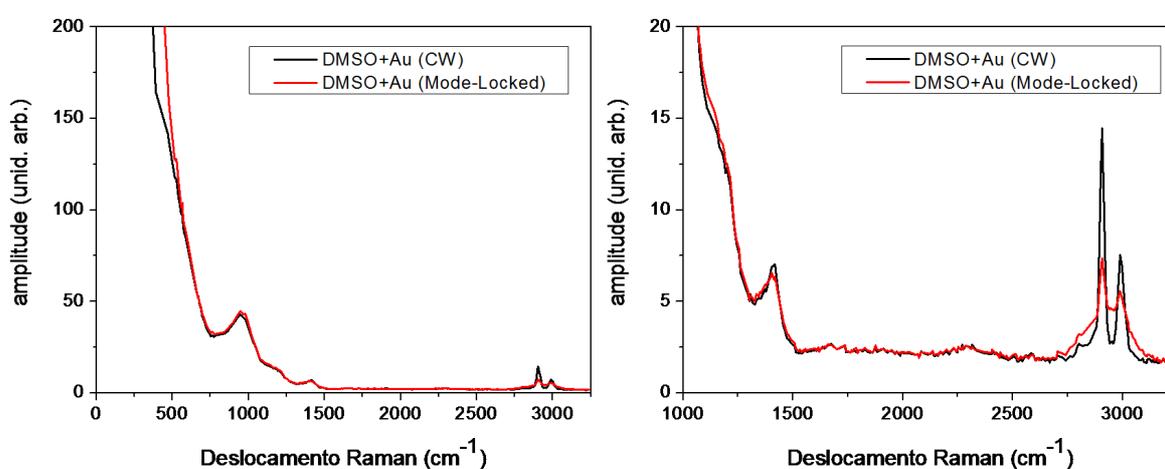


Fig. 5.9: *Espectro medido após a saída do capilar contendo DMSO e nanopartículas de ouro. Praticamente não ocorre variação para os modos vibracionais de balanço e deformação HCH. O modo de estiramento CH sofre uma pequena alteração.*

Quando são comparados os espectros medidos para DMSO puro e para DMSO contendo nanopartículas de ouro (Fig. 5.10) é percebida uma modificação (maior no regime pulsado) na amplitude do modo de balanço HCH, sem alteração espectral evidente. No regime contínuo, não são percebidas mudanças nos modos de deformação HCH e estiramento CH, exceto por um deslocamento espectral de cerca de 20 cm^{-1} (Fig. 5.11). Já no regime pulsado (Fig. 5.12), a amplitude do sinal na presença das NPM é pouco menor que a amplitude medida para DMSO puro.

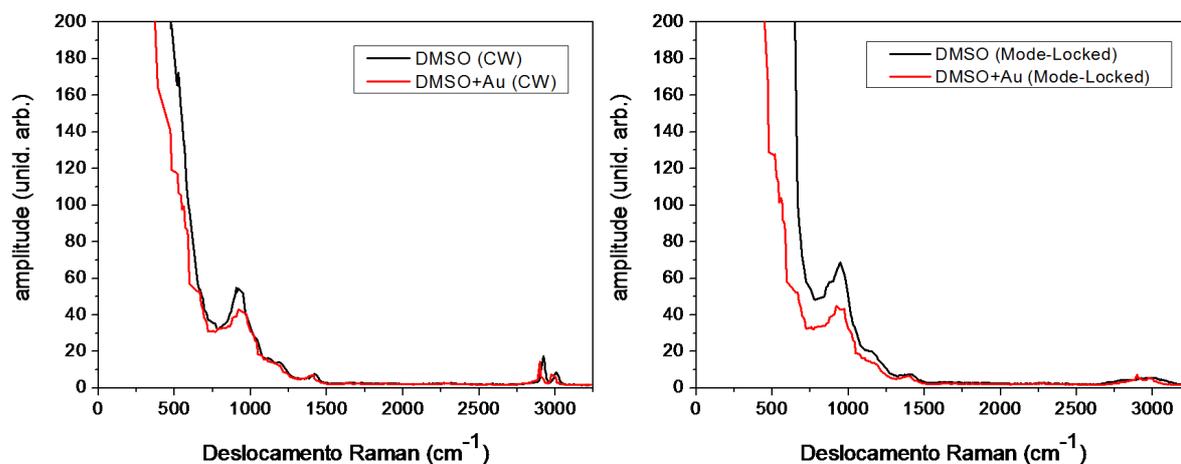


Fig. 5.10: Comparação entre os espectros medidos para DMSO puro e para DMSO contendo nanopartículas de ouro.

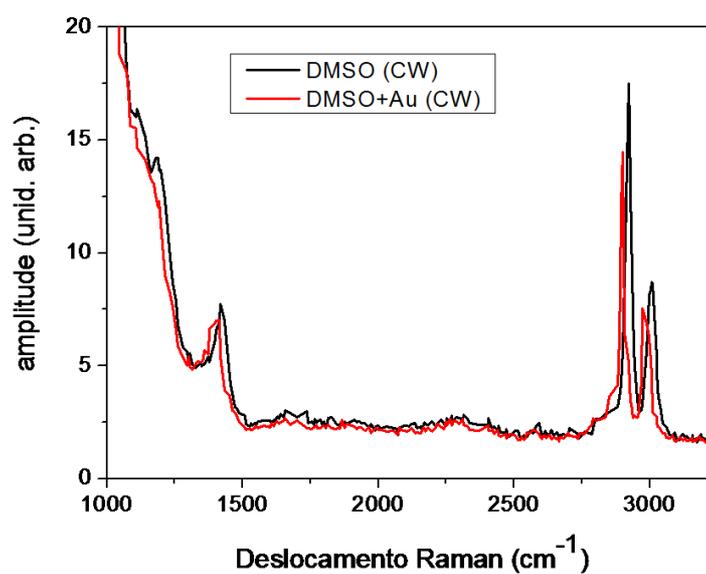


Fig. 5.11: Ampliação da Fig. 5.10, destacando outros modos vibracionais da molécula de DMSO no regime contínuo (CW).

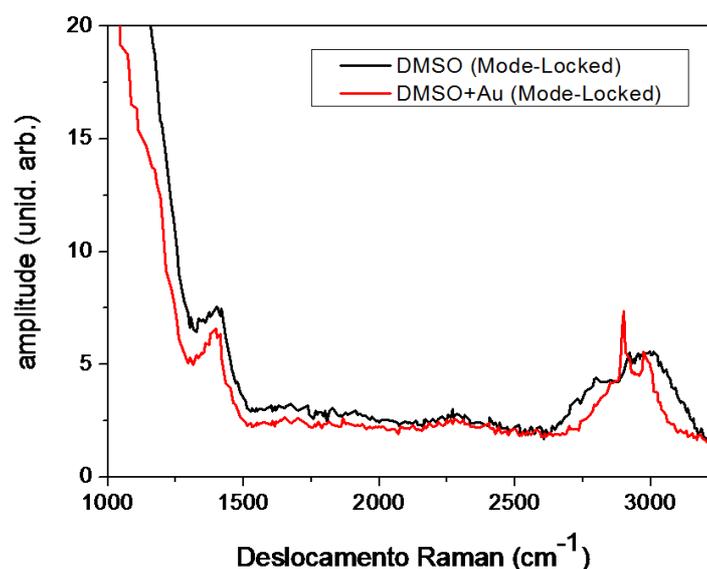


Fig. 5.12: Ampliação da Fig. 5.10, destacando outros modos vibracionais da molécula de DMSO no regime pulsado (*Mode-Locked*).

Como não se percebe alteração significativa nos espectros na presença das NPM, a comparação entre os dois sistemas (DMSO puro e DMSO+Au) torna-se pouco confiável, principalmente, pelo fato de que a condição de acoplamento de luz no capilar ou na fibra coletora do sinal Raman é modificada pela inclusão das nanopartículas.

Na presença das NPM, observou-se a geração de bolhas na entrada do capilar, as quais espalham luz e dificultam seu acoplamento. Este fato pode ser devido a uma pequena absorção de luz pelas NPM e consequente aquecimento do meio. Além disso, a modificação da não-linearidade do meio pelas inclusões metálicas pode alterar a condição de acoplamento de luz ao modificar a convergência do feixe do laser de bombeamento na entrada do capilar. Outro fato é a alteração da divergência do feixe na saída do capilar, experimentalmente observada, que exigiu um novo ajuste do acoplamento do sinal na fibra do espectrômetro.

Assim, as diferenças entre os espectros podem ser devidas apenas às características de acoplamento de luz específicas de cada situação.

5.4 Análise dos resultados e considerações finais

Para que uma fibra cilíndrica apresente um único modo propagante na frequência ω , deve-se satisfazer a relação [34]:

$$\frac{\omega}{c} R \sqrt{n_1^2 - n_2^2} < 2,405 \quad (5.2)$$

onde R é o raio do núcleo de índice de refração n_1 . Com $n_1 = 1.477$ (DMSO) e $n_2 = 1.45$ (sílica fundida), para um comprimento de onda de 780 nm , $R < 1,06 \text{ }\mu\text{m}$. Desse modo, o capilar usado em nosso experimento, com um núcleo de $25 \text{ }\mu\text{m}$ de raio, está longe de satisfazer essa condição.

A equação de evolução espaço-temporal (4.56) é estritamente válida para fibras monomodais. Em fibras multimodais, o campo elétrico total é resultante da soma dos campos de cada um dos vários modos propagantes no interior do guia de onda. Isso não significa, porém, que cada modo se propagará independentemente do outro. Em outras palavras, o campo elétrico total não será a soma das evoluções espaço-temporais de cada modo individual descrito por uma equação semelhante à (4.56). Uma nova equação deveria ser deduzida, contendo termos que refletissem a interação entre os modos. Entretanto, principalmente por ter sido realizado em nosso experimento o ajuste do acoplamento de luz sempre na tentativa de favorecer o modo fundamental, espera-se que o comportamento de um pulso no interior do capilar multimodal usado no experimento não seja radicalmente diferente do comportamento descrito por (4.56). De forma aproximada, o pulso como um todo sofreria os mesmos efeitos proporcionados por cada um dos termos desta equação.

Na seção 4.4.2, definiu-se parâmetros que determinam escalas de comprimento características da propagação, como o **comprimento de dispersão** que, quando comparado ao comprimento da fibra, informa o quão importante será o efeito de dispersão da velocidade de grupo sobre o pulso.

Assim, utilizando a relação de Sellmeier para o índice de refração do DMSO [38],

$$n(\lambda) = \left(1 + \frac{0,04419\lambda^2}{\lambda^2 - 46390,67309} + \frac{1,09101\lambda^2}{\lambda^2 - 12215,43949} \right)^{0,5} \quad (5.3)$$

pode-se calcular os coeficientes

$$k_1(\lambda) = \frac{1}{v_g(\lambda)} = \frac{1}{c} \left(n(\lambda) - \lambda \frac{dn(\lambda)}{d\lambda} \right) \quad (5.4)$$

$$k_2(\lambda) = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 n(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (5.5)$$

Desse modo, $\beta_L = k_2(780 \text{ nm}) = 78 \text{ fs}^2/\text{mm}$ é o valor obtido para o parâmetro de DVG para o laser de bombeamento.

O laser de Ti:Safira empregado no experimento, operando no regime pulsado, fornece pulsos a uma taxa de 76 MHz . A energia média, medida antes da entrada do capilar, era cerca de 500 mW . A largura temporal (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) do pulso do laser foi estimada (GRENOUILLE) em torno de 180 fs . Desse modo, a energia total e a potência de pico de cada pulso eram aproximadamente de $6,6 \text{ nJ}$ e 32 kW , respectivamente.

O **comprimento de dispersão** será, portanto, dado por:

$$d_d = \frac{T_0^2}{|\beta_L|} = \frac{180^2 \text{ fs}^2}{78 \text{ fs}^2/\text{mm}} = 415,4 \text{ mm} \quad (5.6)$$

Como este valor é da ordem de grandeza do comprimento do capilar, o efeito dispersivo pode ser considerado relevante no experimento. Assim, este efeito linear terá uma contribuição não desprezível na redução da potência de pico do pulso ao longo de sua propagação.

O índice de refração não linear do DMSO puro ou na presença de NPM pode ser devidamente caracterizado através da técnica denominada **Z-Scan** [39]. Porém, o aparato experimental necessário para as medidas não estava montado em nosso laboratório e recorreu-se à referência [40], a qual fornece o valor $n_2 = 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}$ para o índice de refração não linear do DMSO puro, determinado com pulsos de nanosegundos para o comprimento de onda de 532 nm . Nesta referência, também se observa que DMSO apresenta absorção não linear desprezível para pulsos com estas características. Acredita-se, portanto, que uma *ressonância* da absorção não linear do DMSO esteja muito afastada de 532 nm . Por este motivo, é de se esperar que a não-linearidade absorptiva também possa

ser desprezada para maiores comprimentos de onda e, provavelmente, a não-linearidade refrativa terá uma fraca dependência em comprimento de onda em regiões espectrais ainda mais afastadas. Além disso, se um pulso de nanosegundos não possui absorção não linear, um pulso mais curto, de femtosegundos, também não possuirá.

Ainda em [40], medidas com uma *técnica de excitação-prova resolvida no tempo*, com pulsos de picosegundos, evidenciam que as moléculas de DMSO não apresentam uma dinâmica de relaxação lenta, como por exemplo, a dinâmica orientacional demonstrada por moléculas de CS_2 (disulfeto de carbono). Desse modo, a não-linearidade do meio para um pulso de picosegundos é puramente eletrônica, sendo da mesma forma para pulsos ainda mais curtos. Assim sendo, o valor citado para n_2 foi adotado em nosso trabalho como uma boa estimativa do seu valor correto.

Portanto, o **comprimento não linear** será dado por:

$$d_{NL} = \frac{1}{\gamma_L P_0} = \frac{\lambda_L A_{ef}}{2\pi n_2 P_0} = \frac{(780 \text{ nm}) \times \pi (25 \text{ } \mu\text{m})^2}{2\pi \times (6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{GW}) \times (32 \text{ kW})} = 127 \text{ mm} \quad (5.7)$$

onde a área efetiva, A_{ef} , foi tomada como sendo a área da seção transversal do capilar. Desse modo, o efeito de Automodulação de Fase, ocasionado pelo índice de refração não linear, também se torna importante.

A confirmação definitiva da modificação prevista, de acordo com os parâmetros calculados, nas características do pulso de excitação, isto é, alargamento temporal (devido à DVG) e alargamento espectral (devido à automodulação de fase), seria fornecida pela análise das imagens de autocorrelação obtidas através da técnica GRENOUILLE. Porém, como foi mencionado anteriormente, a câmera utilizada no registro das imagens introduz falsos patamares nas mesmas, impossibilitando a recuperação da informação sobre o pulso do laser de bombeamento após sua passagem pelo capilar.

O parâmetro GVM pode ser expresso por:

$$|v| = GVM = \left| \frac{1}{v_g(\lambda_L)} - \frac{1}{v_g(\lambda_S)} \right| = k_1(\lambda_L) - k_1(\lambda_S) \quad (5.8)$$

Considerando o sinal Stokes em 845 nm, observado em nosso experimento, cujo

comprimento de onda é o mais próximo do comprimento de onda do laser de bombeamento, tem-se que $|v|_{845} = 13,8 \text{ fs/mm}$. O **comprimento para afastamento** entre os pulsos de excitação e Stokes, portanto, será dado por:

$$d_w(845) = \frac{T_0}{|v|_{845}} = \frac{180 \text{ fs}}{13,8 \text{ fs/mm}} = 13,04 \text{ mm} \quad (5.9)$$

Isto significa que o pulso Stokes gerado em 845 nm , em DMSO puro, propaga-se junto ao pulso de excitação em pouco mais de 1% do comprimento total do capilar. O pulso Stokes, desse modo, é *amplificado* apenas neste comprimento inicial muito curto, apresentando um *ganho* muito pequeno. De fato, o laser de bombeamento continua a gerar sinal Stokes enquanto se propaga e, como o pulso gerado inicialmente (que se propaga ligeiramente mais rápido) não se mantém espacialmente superposto ao pulso de excitação, o efeito total é a geração de um pulso Stokes muito largo temporalmente, mas não amplificado consideravelmente. Este fato explicaria a razão pela qual o sinal Raman gerado em DMSO puro apresentou-se extremamente fraco.

Os sinais Stokes gerados em comprimentos de onda mais afastados do comprimento de onda do laser de bombeamento apresentam um valor maior para o parâmetro GVM. Por exemplo, o sinal Stokes gerado em 1016 nm possui $|v|_{1016} = 38 \text{ fs/mm}$ e, assim, $d_w(1016) = 4,74 \text{ mm}$, propagando-se junto ao pulso de bombeamento uma distância ainda menor. Desse modo, é muito provável que não houve geração de ERE, ficando o sistema limitado ao espalhamento espontâneo.

Por se tratar de um capilar multimodal, o sinal de origem desconhecida, medido na região de comprimento de onda inferior ao do laser de bombeamento (Fig. 5.7), incluindo a banda larga em torno de 565 nm , pode ser proveniente do casamento de fase entre componentes de frequência geradas em diferentes modos. Este processo de *mistura de ondas* é também decorrente de outros efeitos não lineares.

Agora, considerando a inclusão das NPM em DMSO, o **modelo de Maxwell Garnett** [41] fornece uma expressão para a *constante dielétrica linear efetiva* do colóide:

$$\epsilon_{ef} = \epsilon_m \frac{(1 + 2f)\epsilon_p + 2(1 - f)\epsilon_m}{(1 - f)\epsilon_p + (2 + f)\epsilon_m} \quad (5.10)$$

onde ϵ_m e ϵ_p são, respectivamente, as constantes dielétricas do meio e da NPM; f é a fração volumétrica de nanopartículas (fator de preenchimento).

Apesar de a constante dielétrica das nanopartículas de ouro em DMSO não ter sido modelada, consideramos como estimativa $\epsilon_p = \epsilon_D + \epsilon_{IB}$, com ϵ_D dado por (2.35) ($\epsilon_\infty = 1, \gamma(R = 3,85 \text{ nm}, B = 1)$) e ϵ_{IB} dado por (2.50) (com parâmetros de *bulk*). A relação de Sellmeier (5.3) fornece $\epsilon_{DMSO} = n_{DMSO}^2$. Utilizando $f = 10^{-6}$ (seção 5.1), calculou-se o índice de refração linear efetivo $n_{ef} = Re[\sqrt{\epsilon_{ef}}]$ do colóide. Através de (5.4) e (5.8), obtém-se praticamente o mesmo valor do parâmetro GVM para os sinais Stokes em 845 nm ou 1016 nm gerados no interior do DMSO contendo as NPM.

De acordo com isso, a inclusão das nanopartículas metálicas, na concentração utilizada, não induz modificação na propagação dos pulsos, no sentido de favorecer uma amplificação do sinal Raman através de um novo valor de GVM. Teoricamente, o aumento da concentração de NPM provoca um aumento no valor de GVM, desfavorecendo ainda mais o processo de amplificação do sinal Stokes.

Ainda no modelo de Maxwell Garnett, para $f \ll 1$, se deduz uma *susceptibilidade de terceira ordem efetiva* do colóide:

$$\chi_{ef}^{(3)} = f \left(\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right)^2 \left| \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right|^2 \chi_p^{(3)} + \chi_m^{(3)} \quad (5.11)$$

onde $\chi_p^{(3)}$ e $\chi_m^{(3)}$ são, respectivamente, as susceptibilidades da NPM e do meio.

Desse modo, a presença das NPM modifica a não-linearidade do meio. Por se tratar de um capilar longo, por menor que fosse tal alteração, esperávamos que o sistema fosse sensível a essa modificação, que seria acumulada ao longo da propagação. Acreditávamos, ainda, que a simples presença das NPM pudesse produzir uma grande modificação nas susceptibilidades $\chi_m^{(3)}(\omega_S)$ e $\chi_m^{(3)}(\omega_L)$, devido à alta não-linearidade das inclusões metálicas. Esta hipótese, pelos resultados apresentados, não pôde ser confirmada.

A escolha correta do fator de preenchimento, f , e a consequente manipulação de parâmetros não lineares do *sistema composto* (DMSO e nanopartículas de ouro) é, portanto, de crucial importância na preparação de um meio propício para a amplificação exponencial do espalhamento Raman.

Capítulo 6

Conclusões

Com o objetivo de produzir Espalhamento Raman Estimulado em um líquido na presença de nanopartículas metálicas, realizou-se a transferência de nanopartículas de ouro, inicialmente dispersas em água, para o solvente orgânico Dimetil Sulfóxido, através de um simples processo físico de evaporação do solvente original na presença do novo solvente desejado. Esta transferência foi considerada bem sucedida.

Foi verificado que a resposta óptica linear de extinção de luz pelo colóide foi modificada, porém de forma não correspondente à previsão da troca da constante dielétrica do solvente na expressão da seção de choque de extinção, obtida no modelo de Mie. A partir deste modelo teórico, a simulação feita para se modelar a constante dielétrica da nanopartícula, incluindo um formato específico para a constante dielétrica interbanda, além do tradicional modelo de Drude para elétrons livres, não é capaz de reproduzir as modificações observadas experimentalmente ao se realizar a troca controlada do solvente. Uma investigação mais profunda sobre o efeito dos estados de superfície (introduzidos pela mudança da matriz dielétrica em torno da NPM) nas transições interbanda é a perspectiva para esclarecer as questões levantadas em nosso trabalho realizado.

O sinal de espalhamento Raman observado no sistema utilizado em nosso trabalho, constituído por um guia de onda de núcleo líquido (Dimetil Sulfóxido) com ou sem a presença de uma dispersão de nanopartículas de ouro, não apresentou modificações que fossem claramente devidas às inclusões metálicas, sendo este sistema tanto bombeado por um laser contínuo ou pulsado. Entretanto, a tentativa de caracterização do pulso de excitação após sua propagação pelo capilar mostra claramente uma alteração qualitativa deste pulso na presença das NPM. Porém, os dados devem ser novamente adquiridos para

se obter informações quantitativas referentes às modificações do pulso, provenientes não somente da não-linearidade imposta pelas NPM, mas também procedente dos aspectos do solvente.

Além disso, o sinal Raman gerado no capilar correspondeu somente a um processo de espalhamento espontâneo. As características lineares do solvente, principalmente o parâmetro GVM, foram relevantes no desfavorecimento de uma amplificação considerável deste tipo de sinal. A atuação das nanopartículas metálicas no meio não foi suficiente para promover uma alteração na susceptibilidade Raman, $\chi_R^{(3)}(\omega_S)$, a ponto de favorecer um aumento exponencial do sinal, ou seja, geração de Espalhamento Raman Estimulado.

A dificuldade imposta pelo parâmetro GVM promove a ideia da troca de solvente. As NPM trazem consigo uma diversidade de possibilidades. Por exemplo, a Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado de nanopartículas de prata (em torno de 400 *nm*) pode ser explorada conjuntamente com o processo de absorção de dois fótons, pela própria nanopartícula, no comprimento de onda do laser de Ti:Safira (780 *nm*). Desse modo, a manipulação dos aspectos do sistema composto (solvente e nanopartículas) corresponde à perspectiva de trabalho para a produção de Espalhamento Raman Estimulado na presença de nanopartículas metálicas.

Referências Bibliográficas

- [1] Liz-Marzán, L. M.
Materials Today, Vol. 7, pág. 26 (2004)
- [2] Bohren, C. F.; Huffman, D. R.
Absorption and Scattering of Light by Small Particles; Wiley, 1983
- [3] Henglein, A.
Chemical Reviews, Vol. 89, pág. 1861 (1989)
- [4] Sperling, R. A.; Gil, P. R.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W. J.
Chemical Society Reviews, Vol. 37, pág. 1896 (2008)
- [5] Kneipp, K.
Physics Today, Vol. 60, pág. 40 (2007)
- [6] Falcão-Filho, E. L.; de Araújo, C. B.; Galembeck, A.; Oliveira, M. M.; Zarbin, A. J.
Journal of the Optical Society of America B, Vol. 22, pág. 2444 (2005)
- [7] Wilcoxon, J. P.; Abrams, B. L.
Chemical Society Reviews, Vol. 35, pág. 1162 (2006)
- [8] Lin, S.; Franklin, M. T.; Klabunde, K. J.
Langmuir, Vol. 2, pág. 259 (1986)
- [9] Amendola, V.; Polizzi, S.; Meneghetti, M.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 110, pág. 7232 (2006)
- [10] Amendola, V.; Polizzi, S.; Meneghetti, M.
Langmuir, Vol. 23, pág. 6766 (2007)

- [11] Alivisatos, A. P.
Journal of Physical Chemistry, Vol. 100, pág. 13226 (1996)
- [12] Zhang, J. Z.
Accounts of Chemical Research, Vol. 30, pág. 423 (1997)
- [13] Kerker, M.
The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation; Academic Press, 1969
- [14] Link, S.; El-Sayed, M. A.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 103, pág. 8410 (1999)
- [15] Griffiths, D. J.
Introduction to Electrodynamics; Prentice Hall, 1999
- [16] Maier, S. A.
Plasmonics: Fundamentals and Applications; Springer, 2007
- [17] Link, S.; El-Sayed, M. A.
International Reviews in Physical Chemistry, Vol. 19, pág. 409 (2000)
- [18] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, pág. 668 (2003)
- [19] Gómez, L. A.; de Araújo, C. B.; Brito-Silva, A. M.; Galembeck, A.
Journal of the Optical Society of America B, Vol. 24, pág. 2136 (2007)
- [20] Henglein, A.
Journal of Physical Chemistry, Vol. 97, pág. 5457 (1993)
- [21] Del Fatti, N.; Vallée, F.; Flytzanis, C.; Hamanaka, Y.; Nakamura, A.
Chemical Physics, Vol. 251, pág. 215 (2000)
- [22] Kamat, P. V.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 106, pág. 7729 (2002)
- [23] Mulvaney, P.
Langmuir, Vol. 12, pág. 788 (1996)

- [24] Templeton, A. C.; Pietron, J. J.; Murray, R. W.; Mulvaney, P.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 104, pág. 564 (2000)
- [25] Gómez, L. A.; de Araújo, C. B.; Brito-Silva, A. M.; Galembeck, A.
Applied Physics B, Vol. 92, pág. 61 (2008)
- [26] Scaffardi, L. B.; Tocho, J. O.
Nanotechnology, Vol. 17, pág. 1309 (2006)
- [27] Geerke, D. P.; Oostenbrink, C.; van der Vegt, N. F. A.; van Gunsteren, W. F.
Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, pág. 1436 (2004)
- [28] Wiewiór, P. P.; Shirota, H.; Castner, E. W.
Journal of Chemical Physics, Vol. 116, pág. 4643 (2002)
- [29] Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J.
Discussions of the Faraday Society, Vol. 11, pág. 55 (1951)
- [30] Johnson, P. B.; Christy, R. W.
Physical Review B, Vol. 6, pág. 4370 (1972)
- [31] Bréchnignac, C.; Houdy, P.; Lahmani, M.
Nanomaterials and Nanochemistry; Springer, 2007
- [32] Boyd, R. W.
Nonlinear Optics; Academic Press, 2003
- [33] Amnon Y.
Quantum Electronics; John Wiley and Sons, 1988
- [34] Agrawal, G. P.
Nonlinear Fiber Optics; Academic Press, 1995
- [35] Qian, X.; Han, B.; Liu, Y.; Yan, H.; Liu, R.
Journal of Solution Chemistry, Vol. 24, pág. 1183 (1995)
- [36] Heisler, I. A.; Correia, R. R. B.; Cunha, S. L. S.
Applied Optics, Vol. 44, pág. 3377 (2005)

-
- [37] Martens, W. N.; Frost, R. L.; Kristof, J.; Kloprogge, J. T.
Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 33, pág. 84 (2002)
- [38] Kozma, I. Z.; Krok, P.; Riedle, E.
Journal of the Optical Society of America B, Vol. 22, pág. 1479 (2005)
- [39] Sheik-Bahae, M.; Said, A. A.; Wei, T. H.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.
IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 26, pág. 760 (1990)
- [40] Shi, G.; He, C.; Li, Y.; R. Zou, R.; Zhang, X.; Wang, Y.; Song, Y.; Wang, C. H.
Journal of the Optical Society of America B, Vol. 26, pág. 754 (2009)
- [41] Peiponen, K.; Mäkinen, M. O. A.; Saarinen, J. J.; Asakura, T.
Optical Review, Vol. 8, pág. 9 (2001)