



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

OSCAR ALBERTO BRAVO BOLAÑOS

AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL EM UM METAL-COLOIDE

Recife
2017

OSCAR ALBERTO BRAVO BOLAÑOS

AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL EM UM METAL-COLOIDE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB4-1758

B826a Bravo Bolaños, Oscar Alberto.
Auto-modulação de fase espacial em um metal-coloide / Oscar Alberto
Bravo Bolaños. – 2017.
88 f., fig.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Física. Recife, 2017.
Inclui referências e apêndices.

1. Óptica não-linear. 2. Difração. 3. Coloides metálicos. 4.
Susceptibilidade. I. Araújo, Cid Bartolomeu de. (Orientador) II. Título.

535.2 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-29

OSCAR ALBERTO BRAVO BOLAÑOS

AUTO-MODULAÇÃO DE FASE ESPACIAL EM UM METAL-COLOIDE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Física.

Data da Defesa: 10/11/2017.

Data da Aprovação: 08/02/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Roberto Rios Leite
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Luis Arturo Gómez Malagón
Examinador Externo
Universidade de Pernambuco

Dedico esta dissertação, especialmente, aos meus pais Margarita Bolaños e Alberto Bravo e aos meus irmãos, Eduardo Bravo e Marcela Bravo, pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos, pela confiança que vocês depositam em mim, pelos conselhos, por suas palavras de encorajamento quando necessário, por me ajudarem a realizar meus objetivos e seguir em frente. Aos Meus tios Lina e Javier Bolaños por me darem seu exemplo com o seu espírito de luta e mostrarem que, com fé em Deus tudo é possível. Em Jenny Gaviria, pelo apoio integral em todos os aspectos, pelo carinho, por acreditar em mim, pela paciência e compreensão nos momentos difíceis, tornando-se parte importante nestes anos de minha vida.

Agradecimentos

Na medida em que eu vou crescendo como pessoa, sinto-me imensamente grato à vida, a principal ferramenta que Deus me deu com muito amor para começar a entender o significado disso ao longo do tempo. Em cada sonho que eu vou construindo com amor, eu procuro o momento crucial para reconhecer todos aqueles que me orientaram e acompanharam durante o mestrado em física. Para obter um sonho mais na vida, agradeço ao CNPq, força da minha renda, garantindo minha sobrevivência fora da Colombia, além de contribuir na pesquisa de projeto de mestrado. Aos meus pais, que me instruíram moral e espiritualmente para que eu pudesse estabelecer boas relações sociais. Às pessoas que conheci na cidade do Recife e que me despertaram um sentimento fraternal, como Girlane Alves e Geraldo Dos Santos Lins, Saira Sanchez que me fez sentir em casa, Lucia Paulino, Ricardo Barros, Jaime, Rodrigo e Marcela Rubio pelo apoio e amor incondicional, ajudando-me a suportar os momentos tristes ou o estresse e assim ir superando aos poucos as vicissitudes da minha agenda viver. Aos meus amigos compatriotas, Diana L. Mancera e Gustavo A. Gutierrez por me acolherem incondicionalmente como parte da sua família em terra estrangeira e compartilharem seus conhecimentos da vida. Aos meus mestres em programação, William Oswaldo Sosa Correa e Edwin C. Sanchez, Maxwell Aragão Marques Nogueira, Anderson Amaral, Renato, Renata da Hora, Felipe, Pablo, Sandra, Luis, Melissa e Rudson, Manoel Leonardo. Aos meus amigos e companheiros da faculdade, Marcel Torres, Jhoanna Gill, Alexandre Oliveira da Silva por me ajudarem a conquistar a aprovação nas disciplinas. Ao meus filhotes por tirar de mim as angustias. Fico muito grato a Melissa Maldonado, Pablo Riquelme, Albert Stevens Reyna Ocas e sua companheira Talita, pela paciência e vontade de partilhar sua experiência sobre as diferentes técnicas na construção experimental. Por fim, agradeço imensamente ao meu orientador de mestrado Cid Bartolomeu de Araújo pelo calor humano para me guiar profissionalmente.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito.
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)*

Resumo

Os materiais nano estruturados podem apresentar diferentes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas no estado macroscópico. Nos últimos anos, tornou-se cada vez mais importante o estudo da interação entre a radiação e os materiais nano estruturados. Mesmo assim, no estudo de coloides metálicos com estruturas nanométricas, existem propriedades ópticas de grande importância que até agora não foram completamente esclarecidas para o eventual desenvolvimento de novos materiais e aplicações. Esta dissertação estuda o comportamento óptico não linear, conseguimos obter a susceptibilidade de terceira ordem fazendo uso do efeito do auto modulação de fase espacial (SPM), quando um feixe com diferentes intensidades de energia é transmitido através de um coloide metálico, causando a formação de padrões de difração. Verificamos experimentalmente a formação de anéis no padrão de difração do comportamento diferente para um feixe convergente. A geração entre os anéis no padrão de difração, é atribuída às mudanças no sinal do índice de refração do feixe transmitido, sob a amostra formada por um coloide diluído em tolueno contendo agregação com nanopartículas metálicas de tamanhos entre 20 a 100 nm de diâmetro gerando assim à presença de SPM.

Palavras-chave: Coloides metálicos. Difração. Auto modulação de fase. Óptica não linear. Susceptibilidade.

Abstract

Nanostructured materials may exhibit different optical, electrical and magnetic properties in the macroscopic state. In recent years, it has become increasingly important to study the interaction between radiation and nanostructured materials. Even so, in the study of metallic colloids with nanometric structures, there are optical properties of great importance that until now have not been completely clarified for the eventual development of new materials and applications. This dissertation studies the nonlinear optical behavior, we obtain the third order susceptibility making use of the effect of the spatial phase auto modulation (SPM), when a beam with different intensities of energy is transmitted through a metallic colloid, causing the formation of diffraction patterns. We experimentally verified the formation of rings in the diffraction pattern of the different behavior for a convergent beam. The generation between the rings in the diffraction pattern is attributed to the changes in the refractive index signal of the transmitted beam under the sample formed by a colloid diluted in toluene containing aggregation with metallic nanoparticles of sizes between 20 and 100 nm in diameter thus generating to the presence of PMS.

Keywords: Metal Colloids. Diffraction. Self-phase modulation. Non-linear optics. Susceptibility.

Lista de ilustrações

1	Diagrama de níveis de energia do processo de geração de segundo harmônico (SHG)	22
2	Esquema de um feixe gaussiano que passa sobre uma amostra de espessura d	28
3	Um laser gaussiano é focalizado usando uma lente convergente passando através da solução coloidal a ser estudada. O feixe transmitido é projetado em uma tela colocada distante do ponto focal e o padrão do anel de difração é gravado usando uma câmera digital.	29
4	a) Esquema de átomos sem a interação de elétrons em uma rede de cristal a uma distância r_0 . b) Esquema de átomos com interação de elétrons em uma rede de cristal a uma distância r_0 . c) Representação das bandas de energia em materiais condutores	33
5	Copo de Lycurgus; compósito de vidro com nanopartículas metálicas vista: na esquerda por luz refletida, na direita por luz transmitida [26]	35
6	Ilustração esquemática da ressonância plasmática superficial para partículas de forma esférica [31]	37
7	Geometria de Maxwell - Garnett para um material composto por nanopartículas.	42
8	Configuração experimental para investigação da auto-modulação de fase.	44
9	Microscopia do coloide apresentando nanopartículas de prata.	50
10	Espectro de absorção linear do coloide de nitrato de prata em água contendo nanopartículas de prata. A linha azul está apresentada para coloide sem foto-fragmentação laser. A linha vermelha representa o coloide depois de ser submetido à foto-fragmentação laser. A linha preta apresenta os solventes puros de tolueno e acetona. Para os diferentes espectros, são mostradas as seguintes configurações: a) 500 μL de coloide contendo nanopartículas de prata em 500 μL de tolueno C_7H_8 . b) Coloide contendo nanopartículas de prata em Acetona C_3H_6O [61]. O fator de preenchimento $f = 6 \cdot 10^{-4}$. Espessura da amostra ($l = 1\text{mm}$).	52
11	Cálculo da distribuição de intensidade no campo distante. A linha azul corresponde ao padrão experimental e a linha vermelha ao ajuste teórico.	55

12	Análise gráfica no programa Mathematica.	56
13	Padrão de difração de um feixe gaussiano com sua respectiva distribuição de intensidade produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em Tolueno C_7H_8 , em uma cubeta de 1 mm, para um fator de preenchimento $f = 6.0 \cdot 10^{-4}$ nas intensidades: a) $I = 0.65 \text{ GW/cm}^2$; b) $I = 0.67 \text{ GW/cm}^2$; c) $I = 0.70 \text{ GW/cm}^2$; d) $I = 0.71 \text{ GW/cm}^2$; e) $I = 0.72 \text{ GW/cm}^2$; f) $I = 0.76 \text{ GW/cm}^2$. As curvas vermelhas foram obtidas pelo ajuste da equação (2.43), as curvas azuis representam os dados experimentais obtidos pela câmera CCD.	58
14	a) Dependência de $\Delta\phi$ em relação à intensidade pico para um coloide contendo nanopartículas de prata em Tolueno. b) Ajuste teórico de $\Delta\phi$ acima da intensidade $I = 0.70 \text{ GW/cm}^2$	59
15	Geometria utilizada na obtenção do teorema de Green [70]	73
16	Geometria de Fresnel-Kirchhoff [70]	75
17	Esfera submetida a um campo elétrico uniforme \mathbf{E}_m	77
18	Fluxograma mostrando os passos do Programa.	81

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	CONCEITOS BÁSICOS	17
2.1	MEIOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES	17
2.1.1	Equação de onda para óptica não-linear	18
2.1.2	A susceptibilidade não-linear	18
2.1.3	Modelo de Lorentz	19
2.1.4	Índice de refração não linear	25
2.1.5	Formação de padrões de difração por feixes gaussianos passando através de meios não-lineares	27
2.2	NANOMATERIAIS E NANOPARTÍCULAS	32
2.2.1	Propriedades elétricas da matéria	32
2.2.2	Nanopartículas metálicas	35
2.2.3	Propriedades ópticas das nanopartículas metálicas	36
2.2.4	Coloide	38
2.2.5	Síntese de nanopartículas	40
2.2.6	Modelo de Maxwell-Garnett	41
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
3.1	INTRODUÇÃO	44
3.1.1	Procedimento experimental	44
3.1.2	Preparação e caracterização da amostra coloidal	48
3.1.3	Efeito do tamanho das partículas	51
3.1.4	Análise de resultados	54
4	CONCLUSÕES	62
	REFERÊNCIAS	63
	APÊNDICE A – AUTOMODULAÇÃO DE FASE (SPM).	70

APÊNDICE B – FORMULA DE FRESNEL-KIRCHHOFF .	72
APÊNDICE C – ESFERA CONDUTORA NA PRESENÇA DE UM CAMPO ELÉTRICO.	77
APÊNDICE D – PROGRAMAÇÃO PARA O ESTUDO DA AUTOMODULAÇÃO DE FASE (SPM) . .	81

1 INTRODUÇÃO

Em uma solução química, quando se mistura um soluto num solvente, podemos obter uma mistura homogênea ou obtemos um tipo particular de dispersão conhecida como coloide. Quando a solução é homogênea, conseguimos observar (a olho nu ou com um microscópio) uma única fase, pois os componentes de uma solução são átomos, íons ou moléculas, cujo o tamanho é aproximadamente 10^{-9} m de diâmetro. Além disso, não é possível separar seus componentes por meio de processos físicos, como exemplo por filtração. O tamanho das partículas dispersas nos coloides está entre 1 e 1000 nm e elas não se sedimentam sob ação da gravidade, mas ficam dispersas em toda a extensão da dispersão. No coloide, entretanto observamos duas fases ou mais, sendo que o tamanho das partículas dispersas é acima de $1 \mu\text{m}$ e é possível separar seus componentes usando processos físicos, por exemplo em uma ultracentrífuga [1].

Os coloides são suspensões que dependem do tamanho da partícula, apesar de ser semelhante a uma solução homogênea, quando observamos em um microscópio (por exemplo, o leite é um coloide no qual vemos apenas uma fase branca, mas, sob o olhar do microscópio, percebemos que existem gorduras dispersas na água), notamos que se trata de uma mistura heterogênea que pode apresentar dois mecanismos básicos: eletrostático e estérico [2]. Estamos interessados nos coloides do tipo eletrostático onde as forças atrativas de van der Waals-London atuam continuamente entre partículas coloidais. Quando as partículas são pequenas, tipicamente com dimensões micrométricas ou menores, e estão dispersas em um solvente, a força de atração de Van der Waals e o movimento browniano desempenham papéis importantes, enquanto que a influência da gravidade se torna insignificante [3]. A estabilidade do coloide requer a presença de uma força repulsiva (eletrostática e estérico) para compensar a força de atração. A estabilização eletrostática fornece as forças repulsivas entre as duplas camadas elétricas carregadas de forma semelhante às partículas que interagem [4].

Uma das propriedades que os coloides apresentam é o fenômeno da dispersão da luz que atravessa suas partículas, este fenômeno é chamado efeito Tyndall [5]. Este efeito é o

que torna possível, por exemplo, observar as partículas de poeira disseminadas no ar por meio de uma réstia de luz.

As suspensões coloidais podem se formar com aglomerados de átomos de metal, partículas tais como cobre, prata e ouro são responsáveis pelas cores vivas nos vitrais das catedrais medievais, sendo que a cor dos coloides de metal depende do tamanho das partículas. Quanto menor for a partícula, maior é a frequência da luz que ela absorve. G. Mie em 1908 descobriu que em soluções coloidais de ouro, possuem partículas em formato esférico e com as mesmas características físicas de um espelho óptico de tamanho macroscópico da mesma substância, além disso, fazendo uso da teoria eletromagnética da luz calculou as curvas de absorção de soluções de ouro coloidal que estabelece que o aumento do tamanho das partículas no máximo de absorção é deslocada para a cor de frequência vermelho [6].

As primeiras experiências cruciais de óptica não linear em coloides com nanopartículas metálicas foram realizadas aproximadamente a 30 anos atrás [7]. Em 1985, o efeito Kerr não linear foi estudado por D. Ricard em coloides com nanopartículas de ouro e prata, em uma concentração de $5 \cdot 10^{-6}$. Foram determinadas susceptibilidades de terceira ordem com amplitudes comparáveis ao CS_2 [8]. Em 1988, F. Hache junto com seu grupo de investigação mostraram que a alta resposta óptica do coloide com nanopartículas de ouro é devida ao efeito de campo local, que foi determinado usando a teoria de Maxwell-Garnett [9]. Nos últimos anos, o estudo dos coloides metálicos despertou muito interesse em aplicações nos campos da medicina e da biologia. Em relação às características ópticas dos coloides, as nanopartículas dependente do tamanho e das formas, provocando ao mesmo tempo, o deslocamento para frequências elevadas com comprimentos de onda menores, a possibilidade de modificar as frequências de ressonância é a origem das importantes propriedades óptico-eletrônicas das nanopartículas de ouro e prata principalmente [10].

No campo do diagnóstico, a ressonância magnética é uma das primeiras e até agora a aplicação mais desenvolvida de partículas metálicas [11]. Mas ao lado desta aplicação, uma geração muito nova de biossensores baseados nas propriedades ópticas de ouro coloidal e nanocristais fluorescentes, chamados pontos quânticos parece estar pronto

para ser implementado em diagnóstico e imagem médica, como também a construção de painéis solares experimentais da terceira geração. As propriedades ópticas não lineares das nanopartículas metálicas são muito importantes por ter efeitos de ressonância de plasmon de superfície localizado [12].

Este trabalho está estruturado em quatro capítulos. No capítulo 2, é apresentada uma breve introdução teórica sobre os conceitos básicos que levam à óptica não linear, além disso também se relata sobre as principais características físicas dos coloides metálicos que serão estudados. No capítulo 3, abordamos os resultados teóricos e experimentais fazendo uso da técnica de difração de Fresnel-kirchhoff usando a aproximação de Fraunhofer para o estudo de um coloide metálico composto de nanopartículas de prata em Tolueno (C_7H_8). No capítulo 4, apresentamos as conclusões gerais e as perspectivas para trabalhos futuros.

2 CONCEITOS BÁSICOS

A óptica é o ramo da física que estuda a interação da luz com a matéria. Ela está dividida em dois tipos; uma é a óptica linear quando a luz se propaga no material sem produzir alterações nas suas propriedades. Por exemplo, o índice de refração do material é constante. Mas quando a intensidade da luz é muito intensa, ocorre o fenômeno da óptica não-linear onde algumas das propriedades características da luz incidente são modificadas como consequência da interação com o material. No entanto os fenômenos não-lineares não são evidentes se a fonte de radiação não é muito intensa, de forma que a sua contribuição para os fenômenos ópticos é praticamente imperceptível. Com a invenção dos dispositivos lasers foi possível obter fontes de luz de alta intensidade na ordem aproximada de 10^8 V/m , resultando na observação de fenômenos conhecidos como efeitos ópticos não-lineares.

2.1 MEIOS ÓPTICOS NÃO-LINEARES

Dado que nos processos ópticos não-lineares produzidos pela interação do campo eletromagnético intenso de um laser com o material a ser estudado, suscitou o interesse na comunidade científica de compreender o motivo pela qual essa interação produz tais efeitos, como também algumas de suas aplicações, como foi feito por Franken, et al em 1961. Onde pela primeira vez foi demonstrado a geração do segundo harmônico em um feixe de laser, para isso eles propagaram o feixe de um laser de rubi com um comprimento de onda de 694.2 nm através de um cristal de quartzo e observaram a criação de um feixe de luz ultravioleta a 347.1 nm [13]. A seguir será descrito alguns aspectos teóricos relevantes para os fenômenos não-lineares.

2.1.1 Equação de onda para óptica não-linear

A propagação da luz através de um meio ou através do vácuo pode ser descrita por uma onda transversal, onde as componentes de campo elétrico e magnético oscilantes são soluções das equações de Maxwell expressas como:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \end{aligned} \quad (2.1)$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{H} são vetores de campo elétrico e magnético, respectivamente, \mathbf{D} denota o deslocamento elétrico, \mathbf{B} é indução magnética. Para materiais magnéticos, tem-se $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ e $\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} (\mathbf{B} + \mathbf{M})$ onde \mathbf{P} é o vetor de polarização induzida no meio. ϵ_0 e μ_0 são a permissividade e a permeabilidade do espaço livre, respectivamente. Considerando que não há magnetização $\mathbf{M} = 0$, o vetor de densidade de corrente $\mathbf{J} = 0$ e a densidade de carga $\rho = 0$ na ausência de cargas livres e correntes, usando estas condições e eliminando \mathbf{H} nas equações de Maxwell obtemos a equação de onda

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

usando as relações vetoriais. Além disso, tendo em conta que $\mathbf{D} = \mathbf{D}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)}$ onde $\mathbf{D}^{(1)} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}^{(1)}$ corresponde à parte linear, a equação de onda fica escrita como

$$\nabla^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{D}^{(1)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}^{(NL)}(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

que é uma equação de onda não homogênea, onde a polarização não-linear $\mathbf{P}^{(NL)}$ descreve os efeitos não-lineares gerados no meio.

2.1.2 A susceptibilidade não-linear

Primeiramente se considera a polarização induzida \mathbf{P} do material óptico respondendo linearmente ao campo elétrico \mathbf{E} . No caso da óptica convencional (linear), ou seja, $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$, onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo e χ a susceptibilidade elétrica do meio. Na medida que a intensidade de campo elétrico, \mathbf{E} , aplicado num meio cresce, aparece a resposta da polarização $\mathbf{P}^{(NL)}$ não-linear induzida, podendo ser

mostrada vetorialmente como uma expansão de série de potência como se segue;

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 \left[\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} + \chi^{(3)} \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} + \dots \right]. \\ &= \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(NL)} \end{aligned} \quad (2.4)$$

na qual o primeiro termo $\mathbf{P}^{(1)}$ da equação (2.4) é linear com o campo elétrico que corresponde a ótica linear. As expressões para $\mathbf{P}^{(NL)}$ acompanham os tensores de susceptibilidades $\chi^{(i)}$ para $i = 2, 3, \dots$ onde $\chi^{(2)}$ descreve o comportamento da susceptibilidade quadrática e provoca fenômenos de segunda ordem não-linear, $\chi^{(3)}$ é o comportamento de susceptibilidade cúbica e provoca fenômenos não-lineares de terceira ordem, e assim por diante, as susceptibilidades geram fenômenos não-lineares de acordo com sua ordem. Portanto, há fenômenos cuja magnitude depende do quadrado, do cubo e até de ordens mais elevadas da intensidade do campo elétrico.

A orientação entre a polarização e o campo elétrico aplicado ao meio depende muito de como os átomos são organizados em materiais cristalinos. Para um meio centro-simétrico a modo de exemplo, um meio com simetria de inversão, pode-se concluir que

$$\begin{aligned} I_{op} : P(\mathbf{E}) &\rightarrow -P(\mathbf{E}) \\ &= -\epsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \epsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} - \epsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} \bullet \mathbf{E} + \dots \end{aligned} \quad (2.5)$$

onde I_{op} é o operador de inversão, dessa maneira concluímos que $I_{op} : \mathbf{E} \rightarrow -\mathbf{E}$. Para potências de ordem $2n$, por conseguinte, os valores de susceptibilidade $\chi^{2n} = 0$ para $n = 1, 2, 3, \dots$. Nota-se na equação (2.5) no termo quadrático como resposta na polarização depende da magnitude de \mathbf{E} e é independente do sinal de \mathbf{E} , assim, o comportamento é simétrico para os campos positivos e negativos.

2.1.3 Modelo de Lorentz

Considera-se neste modelo um meio onde os elétrons são deslocados por forças externas. O movimento dos elétrons tendem a estar em equilíbrio pela força restaurativa da ligação com o núcleo do átomo. Como resultado, um movimento harmônico do elétron no campo combinado do átomo e a força de Coulomb externa é gerado, e pode

ser descrita em termos de um oscilador harmônico amortecido.

O modelo considerado neste trabalho permite uma não-linearidade na força de restauração exercida no elétron, sob um meio que não possui simetria de inversão onde seus elétrons são afetados por forças elétricas externas que os movem. O movimento dos elétrons é restaurado pela força de união $\mathbf{F}_{restauradora} = -m\omega_0^2\mathbf{r} - \xi\mathbf{r}^2$. Caso um movimento seja anarmônico do elétron, ocorre no campo combinado do átomo e da força de Coulomb externa uma descrição em termos de um oscilador anarmônico amortecido.

Na óptica não-linear o movimento do elétron é considerado como tendo uma resposta anarmônica ξr^2 ao campo elétrico aplicado. A equação de movimento para o oscilador agora torna-se:

$$\frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r} + 2\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{r} + \omega_0^2\mathbf{r} + \xi\mathbf{r}^2 = -\frac{\varepsilon}{m}\mathbf{E}, \quad (2.6)$$

onde ω_0 é a frequência natural de oscilação do elétron em torno do núcleo, a carga eletrônica é dada por ε , e m é a massa do elétron. A forma geral para o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ como

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \sum_n \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_n) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega_n t)} + c.c \quad (2.7)$$

com frequência ω_n é \mathbf{k} é o vetor de onda e c.c o complexo conjugado.

Uma solução é tomada em série de Taylor $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \dots \mathbf{r}_i$ onde $\mathbf{r}_i = a_i \mathbf{E}^i$; $i = 1, 2, 3, \dots$ e a_i tomado como um parâmetro de normalização que caracteriza a força de perturbação. Colocando a solução na equação anterior e arrumando as equações encontradas pela mesma ordem de \mathbf{E} temos que

$$\text{ordem um:} \quad \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_1 + 2\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{r}_1 + \omega_0^2\mathbf{r}_1 = -\frac{\varepsilon}{m}\mathbf{E}, \quad (2.8)$$

$$\text{ordem dois:} \quad \frac{d^2}{dt^2}\mathbf{r}_2 + 2\gamma\frac{d}{dt}\mathbf{r}_2 + \omega_0^2\mathbf{r}_2 = -\xi\mathbf{r}_1^2. \quad (2.9)$$

Calculando as derivadas em $\frac{d}{dt}r_1$ e $\frac{d^2}{dt^2}r_1$ fazendo $r_1 = a_1 \mathbf{E}^i$ e substituindo na equação (2.9) encontra-se a solução para \mathbf{r}_1 como

$$\mathbf{r}_1(t) = -\sum_n \left[\frac{\frac{\varepsilon}{m} \mathbf{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t}}{\omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\gamma\omega_n} \right], \quad (2.10)$$

calculando $r_1(t)^2$ e substituindo em (2.9), encontramos que:

$$\mathbf{r}_2(t) = -\sum_n \sum_m \left[\frac{\frac{\varepsilon \xi}{m^2} \mathbf{E}(\omega_n) \mathbf{E}(\omega_m) \varepsilon^{-i(\omega_n + \omega_m)t}}{[\omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\omega_n \gamma] [\omega_0^2 - \omega_m^2 - 2i\omega_m \gamma] [\omega_0^2 - (\omega_n + \omega_m)^2 - 2i\gamma(\omega_n + \omega_m)]} \right]. \quad (2.11)$$

Como resultado, obtemos uma relação para a susceptibilidade não-linear do modelo simples do elétron como um oscilador anarmônico. Lembrando que a polarização pode ser escrita como uma série de ordens não-lineares superiores descrita na equação (2.4), macroscopicamente pode ser definida como $\mathbf{P} = \sum_n P_n$ onde $P_n = -N\varepsilon \mathbf{r}_n$ e N é a densidade volumar dos átomos, a polarização linear e não-linear de segunda ordem são respectivamente :

$$\mathbf{P}^{(1)} = \varepsilon_0 \sum_n \chi^{(1)}(\omega_n) \mathbf{E}(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \sum_n \sum_m \chi^{(2)}(\omega_n, \omega_m) \mathbf{E}(\omega_n) \mathbf{E}(\omega_m) \varepsilon^{-i(\omega_n + \omega_m)t}, \quad (2.13)$$

portanto, é possível usar as equações (2.10) e (2.11) e obter respectivamente as susceptibilidades como

$$\chi^{(1)}(\omega_n) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\gamma\omega_n} \quad (2.14)$$

e

$$\chi^{(2)}(\omega_n, \omega_m) = \frac{N\varepsilon^3 \xi}{m^2} \frac{1}{[\omega_0^2 - \omega_n^2 - 2i\omega_n \gamma] [\omega_0^2 - \omega_m^2 - 2i\omega_m \gamma] [\omega_0^2 - (\omega_n + \omega_m)^2 - 2i\gamma(\omega_n + \omega_m)]}. \quad (2.15)$$

A susceptibilidade não-linear de segunda ordem $\chi^{(2)}$ é responsável pelo efeito chamado de geração de segundo harmônico (SHG), em que a intensidade da luz gerada aumenta quadraticamente pela alta intensidade do feixe incidente com uma frequência ω_0 sobre o meio, produzindo assim, na polarização a soma de frequências entre ω_n e ω_m obtendo um feixe de luz com o dobro da frequência, isto é, $\omega_{gerado} = 2\omega_i$.

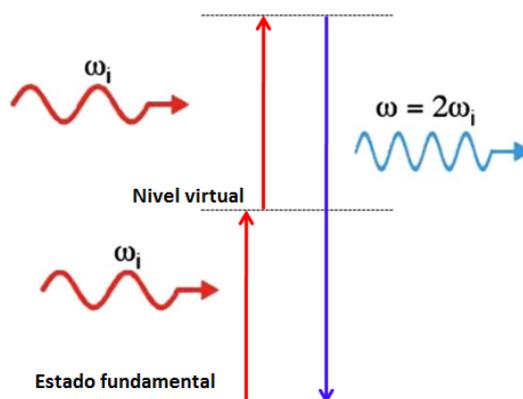


Figura 1 – Diagrama de níveis de energia do processo de geração de segundo harmônico (SHG)

Na figura 1 está descrito o fenômeno quando o material emite a energia de um único fóton, então efetivamente 2 fótons foram combinados simultaneamente para criar um único fóton cuja a energia ou frequência é duas vezes maior que a de cada um dos fótons combinados. Assim, o estado final do átomo está no mesmo nível que era para começar na frequência original. Este processo pode ser entendido como a soma de dois fótons, e, como tal, tem que ser preservado tanto a energia quanto o momento. Da conservação de energia obtemos $h\omega_{gerado} = h\omega_m + h\omega_n$.

Na SHG, $\omega_m = \omega_n$, onde ω é a frequência das duas ondas que afetam fundamentalmente o índice de refração e ω_{gerado} corresponde ao segundo harmônico. A relação entre elas, obtida, é $h\omega_{gerado} = 2h\omega_i$. Além disso, a conservação do momento implica também que $\vec{k}_{gerado} = \vec{k}_m + \vec{k}_n$, e é conhecida como condição de "phase matching"[14]. No regime de altas intensidades do feixe, a polarização pode ser expandida numa série de potências em termos do campo elétrico aplicado para incluir efeitos de susceptibilidade não-linear de alta ordem $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, $\chi^{(4)}$, $\chi^{(5)}$, ..., $\chi^{(n)}$, para $n = 1, 2, 3, \dots$ e assim sucessivamente para os termos $\chi^{(n)}$ de ordem superior em $n > 1$, na medida que analisamos os termos envolvidos no tensor de susceptibilidade de ordem superior da polarização, a complexidade no estudo é cada vez maior.

É importante notar que o termo na susceptibilidade em $\chi^{(2)}$ é representado matematica-

mente por um tensor de terceira ordem (3x3x3), para descrever a simetria do material e que tem valor zero para materiais centro-simétricos, de modo que materiais com este tipo de simetria não produzem interações ópticas não-lineares nas susceptibilidades de ordem pares $\chi^{(2n)}$. No entanto, o termo na susceptibilidade em $\chi^{(3)}$ é um tensor de quarta ordem (3x3x3x3) que contém interações em diferentes termos, todos com uma dependência funcional diferente nas entradas de frequências em que os momentos de dipolo de transição, descrevem o elemento de matriz de interação para uma única onda com estados quânticos em quaisquer materiais, e apresentando também os denominadores de ressonância que são de muita importância nos processos não-lineares de terceira ordem por serem geralmente fracos e dominantes. Isto implica em um valor não-zero para o terceiro termo da polarização [15].

Consideremos uma resposta de frequência $\omega = \omega_r + \omega_n + \omega_m$, a polarização $\mathbf{P}^{(3)}(\omega)$ não-linear de terceira ordem em função de uma susceptibilidade não-linear de terceira ordem é expressa como

$$\mathbf{P}_i^{(3)}(\omega_r + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \zeta \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega, \omega_r, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_r) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m). \quad (2.16)$$

Podemos ver a partir da equação acima que a polarização pode ser expressa como uma função do campo elétrico incidente, onde o fator de degenerescência ζ representa o número de permutações das frequências ω_r , ω_n e ω_m , e $\chi_{ijkl}^{(3)}$ representa o tensor de quarta ordem para especificar a isotropia estrutural entre gases, líquidos e sólidos amorfos e isotropia óptica, que também é exibida por cristais cúbicos.

É necessário destacar alguns aspectos da $\chi_{ijkl}^{(3)}$, mesmo antes de iniciar um tratamento de processos não-lineares específicos. As componentes independentes escritas em $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sendo os subscritos, $ijkl$ os índices cartesianos x, y, z , nos quais os eixos são restringidos estruturalmente para eliminar os eixos intrínsecos para que todas as direções sejam equivalentes e a orientação dos eixos x, y, z , pode ser escolhida para tornar os cálculos tão simples quanto possível, assim, se todos as componentes do vetor de campo elétrico incidente coincidirem linearmente e forem paralelas, $\chi^{(3)}$ pode ser considerada como uma função escalar. No caso mais geral para o sistema cristalino triclinico, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ contem 81 elementos independentes diferentes de zero, mas pelas propriedades de simetria espacial do meio não-linear que apresenta o meio isotrópico, o tensor é reduzido para 21

elementos diferentes de zero dos quais são classificados em 4 tipos

$$\begin{aligned}
\text{Tipo 1 : } & \chi_{jjjj}^{(3)} \rightarrow \chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} \\
\text{Tipo 2 : } & \chi_{jkjk}^{(3)} \rightarrow \chi_{yzyz}^{(3)} = \chi_{zvxz}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{xyxy}^{(3)} \\
\text{Tipo 3 : } & \chi_{jkkj}^{(3)} \rightarrow \chi_{xyyx}^{(3)} = \chi_{yzzz}^{(3)} = \chi_{zxxz}^{(3)} = \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} \\
\text{Tipo 4 : } & \chi_{jjkk}^{(3)} \rightarrow \chi_{xxyy}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)}.
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Para 3 tipos $\chi_{jjkk}^{(3)}$, $\chi_{jkjk}^{(3)}$, $\chi_{jkkj}^{(3)}$ que correspondem a 6 elementos para cada tipo, para um total de 18 elementos e só um tipo de $\chi_{jjjj}^{(3)}$ que correspondem a 3 elementos independentes [16]. Como os materiais isotrópicos podem ter estruturas microscópicas homogêneas ou não homogêneas, sua simetria mostra que entre os 3 tipos os 6 elementos são iguais e todos estão relacionados por

$$\chi_{jjjj}^{(3)} = \chi_{jkkk}^{(3)} + \chi_{jkjk}^{(3)} + \chi_{jkkj}^{(3)} \tag{2.18}$$

para $j \neq k$. Em meios ópticos simétricos não-lineares ressonantes e não ressonantes, aplica-se geralmente a simetria de permutação intrínseca (IPS) obtendo três elementos independentes [17].

A modo de exemplo, um caso especial do efeito kerr óptico é dado quando o índice de refração depende da intensidade (IDRI) do feixe monocromático como $\omega = \omega_r = \omega_n$ assim, na notação do livro de Butcher and Cotters indicado no Apêndice 3.3, a polarização de terceira ordem nesta frequência $\omega = \omega + \omega - \omega$ é dada por

$$\mathbf{P}_x^{(3)}(\omega) = \epsilon_0 (3/4) \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega) \mathbf{e}_x |E_x(\omega)|^2 E_x(\omega), \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega) \rightarrow \chi_{xxxx}^{(IDRI)}(\omega) \tag{2.19}$$

Na equação (2.19) a polarização não-linear em um meio isotrópico é expressa por tensores de susceptibilidade relacionados com os produtos dos termos dos campos incidentes. O fator de degenerescência $\zeta = 3/4$ tem a ver com o efeito Kerr óptico e a susceptibilidade de terceira ordem é descrito por $\chi_{jkkk}^{(3)}(\omega; \omega_r = \omega, \omega_n = \omega, \omega_m = -\omega)$, o campo elétrico está polarizado linearmente na direção x , onde $|E_x(\omega)|^2$ é expressada como a contribuição dependente da intensidade para o índice de refração não-linear [18].

2.1.4 Índice de refração não linear

No ano de 1875 o físico escocês John Kerr apurou que determinadas substâncias opticamente isotrópicas e anisotrópicas tornam-se birrefringentes por causa da ação de um campo elétrico estático aplicado, onde a birrefringência gerada cambiava proporcionalmente com o quadrado do campo eletromagnético como:

$$n = n_0 + n_2 |\mathbf{E}|^2 \quad (2.20)$$

o índice de refração pode ser escrito sob a forma da equação (2.20) em que n_0 e n_2 correspondem à parte linear e não-linear respectivamente, e $|\mathbf{E}|^2$ a intensidade \mathbf{I} da onda do campo elétrico estático incidente [19]. Este efeito pode ser gerado por campos elétricos estacionários e também pelo campo elétrico da radiação eletromagnética; este último, que será o que vamos utilizar no nosso trabalho é referido como efeito Kerr óptico. O caso em que \mathbf{I} refere-se à intensidade local do campo eletromagnético, então, obedece as equações de Maxwell dependentes do tempo, e o índice de refração não-linear n_2 é gerado podendo ser de origem térmica ou eletrônica. Além disso, a variação não-linear pode ter uma mudança com a distribuição modal do campo [20].

No sistema MKS, a intensidade \mathbf{I} do campo está relacionada com o módulo do vetor campo elétrico \mathbf{E} através da expressão

$$\mathbf{I} = 2n_0 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\mathbf{E}|^2. \quad (2.21)$$

Usando a relação (2.21) e substituindo em (2.20) temos que

$$n = n_0 + \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{n_0^2 c \epsilon_0} \mathbf{I} \quad (2.22)$$

o termo $n_2 = \frac{3}{4} \frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0 c n_0^2}$ é chamado de índice de refração não-linear, c a velocidade da luz e ϵ_0 a constante de permissividade do vácuo [16]. O efeito Kerr óptico apresenta também um deslocamento de fase e frequência auto-induzida por um pulso de luz ao atravessar o meio e se manifesta temporalmente como uma auto-modulação de fase.

Tendo definido o índice de refração dependendo da intensidade n pela equação (2.22). Consideramos agora o mesmo efeito na propagação de um pulso óptico gaussiano com fase constante, assim, a intensidade no tempo t é dada por:

$$I(t) = I_0 e^{-\left(\frac{t^2}{\tau^2}\right)} \quad (2.23)$$

onde I_0 é a intensidade de pico, e τ é metade da duração do pulso. Quando o pulso estiver viajando no meio, uma alteração no índice de refração é produzida com a intensidade dada na forma da equação (2.22) como $n(\mathbf{I}) = n_0 + n_2 \mathbf{I}$. À medida que o pulso se propaga, a intensidade em qualquer ponto do meio aumenta e depois decai à medida que o pulso ultrapassa o seu pico. Isso produzirá um índice de refração variável no tempo

$$\frac{dn(\mathbf{I})}{dt} = -n_2 I_0 \frac{2t}{\tau^2} e^{-\left(\frac{t^2}{\tau^2}\right)}. \quad (2.24)$$

Para entender melhor o efeito de auto-modulação de fase, empreguemos um pulso de campo elétrico da forma

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos(\phi(z, t)) \quad (2.25)$$

onde

$$\phi(z, t) = \omega_p t - \kappa z \quad (2.26)$$

é a fase que será modulada, $\kappa = \frac{2\pi n_0}{\lambda_p}$ representa o número de onda, λ_p é o comprimento de onda do pulso e ω_p é a frequência portadora (vácuo) do pulso. Quando uma intensidade \mathbf{I} é muito alta e aplicada ao meio, o campo elétrico é dado pela equação (2.25) e é transmitido sob o meio dado por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos\left(\omega_p t - \frac{2\pi}{\lambda_p} (n_0 + n_2 \mathbf{I}) z\right) \quad (2.27)$$

produzindo uma variação no índice de refração n dada pela equação (2.20), gerando uma mudança instantânea na fase $\Delta\phi(t)$ do pulso dada por

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} n(\mathbf{I}) L, \quad (2.28)$$

sendo L a distância que o pulso se propagou. Os resultados da mudança de fase em frequência do pulso dada pela equação (2.28) é especificada no apêndice A.

2.1.5 Formação de padrões de difração por feixes gaussianos passando através de meios não-lineares

Feixe gaussiano

O laser gaussiano é gerado por uma luz amplificada devido à emissão por radiação estimulada, a luz que produz é coerente, isto é, quando as amplitudes na onda da luz emitida estão em fase a luz viaja de forma ordenada tanto temporariamente como espacialmente, e é classificada como um feixe altamente direcional. Usando essa característica física, é feita uma abordagem paraxial para este tipo de feixe considerando que as variações do campo eletromagnético na direção transversal são suficientemente pequenas para serem comparadas na direção que se está propagando.

As características físicas que possui o feixe gaussiano são a divergência, convergência, dimensão do feixe transversal e fase de frente de onda. Uma descrição matemática para um feixe gaussiano pode ser descrita através das equações de Maxwell quando uma solução harmônica das ondas eletromagnéticas é considerada, então, chegamos à equação de Helmholtz que é dada por

$$\nabla^2\Psi + k^2\Psi = 0. \quad (2.29)$$

Nesta equação, definimos Ψ como a solução da onda eletromagnética, k o número da onda e ∇ o laplaciano. Fazendo uso da abordagem paraxial, a equação de Helmholtz permanece como

$$\nabla_t^2\Psi - i2k\frac{\partial}{\partial z}\Psi = 0, \quad (2.30)$$

sendo o laplaciano transversal $\nabla_t \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}$, Ψ representa a solução do feixe gaussiano dada por

$$\Psi(x, y, z) = \frac{\omega_*}{\omega(z)} e^{(-\frac{r^2}{\omega^2(z)})} e^{(-kz + i\pi \tan^{-1}(\frac{z}{z_0}))} e^{(-\frac{kr^2}{2R(z)}}. \quad (2.31)$$

O primeiro fator que acompanha a equação representa a amplitude do campo elétrico, o segundo a fase longitudinal onde o feixe se propaga e o terceiro descreve o plano transversal na fase radial. Sendo os seguintes parâmetros

$$\omega(z) = \sqrt{\omega_* \left[1 + \left(\frac{z}{z_R} \right)^2 \right]} \quad (2.32)$$

é a cintura do feixe,

$$R(z) = Z \left[1 + \left(\frac{z_R}{z} \right)^2 \right], \quad (2.33)$$

é o raio de curvatura e

$$z_R = \frac{k\omega_*^2}{4} \quad (2.34)$$

é o comprimento de Rayleigh z_R , na qual o feixe é colimado e a cintura mínima do feixe ω_* ocorre para uma intensidade máxima de energia no feixe.

Um caso particular, quando o feixe passa através de uma lente que faz sua cintura mínima atravessar uma amostra de espessura d como é mostrado na figura 2

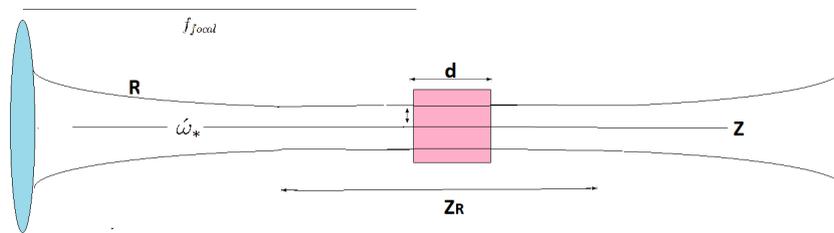


Figura 2 – Esquema de um feixe gaussiano que passa sobre uma amostra de espessura d .

A cintura do feixe depois de passar pela lente é dada por

$$\omega_* \approx \frac{\lambda_0 f_{focal}}{n\pi\omega_*} \quad (2.35)$$

para $zr \gg f_{focal}$, onde f_{focal} é o comprimento focal da lente, n o índice de refração e λ_0 o comprimento da onda do feixe.

Auto-modulação de fase espacial

Quando um feixe de intensa luz interage com um meio não-linear, existe uma diversidade de efeitos espaciais que podem ser observados. Um caso particular, é a resultante de um feixe após a propagação através de um material não-linear produzindo um padrão de distribuição de intensidade de anéis concêntricos gerados no campo distante, como é mostrado na figura 3.

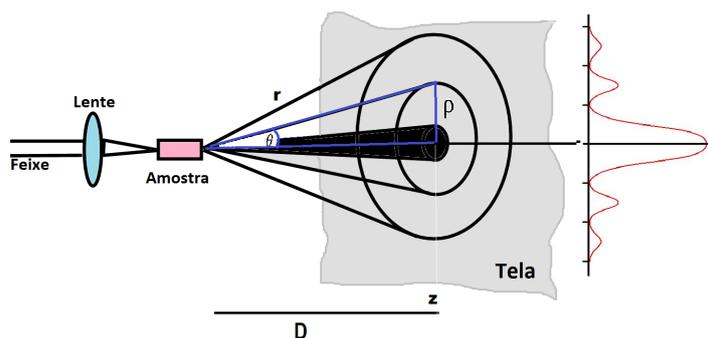


Figura 3 – Um laser gaussiano é focalizado usando uma lente convergente passando através da solução coloidal a ser estudada. O feixe transmitido é projetado em uma tela colocada distante do ponto focal e o padrão do anel de difração é gravado usando uma câmera digital.

Este fenômeno de difração é explicado como uma auto-modulação de fase espacial (SPM) devido à mudança do índice de refração linear dependente da intensidade e tem sido observado em vários sistemas tais como vapores atômicos, cristais líquidos, polímeros e materiais [21].

Nesta dissertação, foi observada a (SPM) de um feixe gaussiano convergente devido à sua propagação através de um coloide com nanopartículas de prata em um meio auto-desfocalizador.

Para estudar quantitativamente a formação do padrão de difração no campo distante, iniciamos a partir de um feixe de perfil gaussiano (TEM_{00}) propagando-se através de um meio não-linear de espessura d ao longo da direção do eixo Z e a posição de centro do feixe tomada como a origem do sistema de coordenadas. A amplitude complexa do

campo elétrico no plano de entrada do meio pode ser escrita como

$$E(r, z_0) = \mathbf{E}(0, z_0) e^{\left(-\frac{r^2}{\varpi_0^2}\right)} e^{\left(-\frac{ik_0 n_0 r^2}{2\mathbf{R}}\right)}, \quad (2.36)$$

onde r é a coordenada radial, Z_0 é a coordenada de posição do plano de entrada do meio, k_0 é o número de onda do espaço livre, n_0 é o índice de refração do ar em torno do meio, ϖ é o raio do feixe no plano de entrada do meio, \mathbf{R} é o raio da curvatura da frente de onda na posição correspondente.

O campo elétrico $E(0, z_0)$ que penetra no centro numa posição fixa z_0 é constante. A distribuição adicional do índice de refração proporcional à intensidade de luz $\Delta n(z, r)$ descrita pela equação (2.20), é devida ao efeito Kerr. Assim, quando o feixe gaussiano indicado pela equação (2.36) propaga através de um meio não-linear, o deslocamento de fase adicional transversal observado no plano de saída do meio pode ser expresso como

$$\Delta\phi(r) = k_0 \int_{z_0}^{z_0+L} \Delta n(z, r) dz \approx \Delta\phi_0 e^{\left(-\frac{2r^2}{\varpi_0^2}\right)}. \quad (2.37)$$

Se agora supusermos que o meio é opticamente fino, então o campo elétrico no plano de saída do meio pode ser expresso como

$$\mathbf{E}(r, z_0 + d) = \mathbf{E}(0, z_0) e^{\left(-\frac{r^2}{\varpi_0^2}\right)} e^{\left(-\frac{\alpha d}{2}\right)} e^{[-i\phi(r)]}, \quad (2.38)$$

onde α é o coeficiente de absorção linear do meio não-linear e

$$\phi(r) = \frac{ik_0 n_0 r^2}{2\mathbf{R}} + \Delta\phi(r). \quad (2.39)$$

Se $\phi(r)$ é muito maior do que 2π , um conjunto de anéis concêntricos se formará na região do campo distante quando o feixe gaussiano é transmitido através do meio não-linear. A mudança de fase total é determinada pelo raio de curvatura \mathbf{R} e pela variação da fase transversal. Na equação (2.37), $\Delta\phi_0$ é o desvio de fase não-linear de pico induzido pelo feixe gaussiano quando a superfície de entrada do meio é posicionada em z_0 .

O deslocamento de fase gaussiana e a mudança na fase transversal determinam a distribuição de intensidade no campo distante do feixe gaussiano que passa através do meio

não-linear. Considerando $\Delta\phi_0 = k_0\Delta n(z_0, 0)L$, onde $\Delta n(z, r) = n_2\mathbf{I}(z, r)$, se $\Delta n(z, r) > 0$, a auto-modulação de fase influenciada por $\Delta n(z, r)$ produzirá um efeito de focalização que será oposto ao efeito de difração linear do feixe gaussiano. Se $\Delta n(z, r) < 0$, a auto-modulação de fase induzirá um efeito de desfocalização que aumentará a divergência do feixe por causa do efeito de difração linear do feixe gaussiano. Observa-se que o campo elétrico na saída da amostra pode conter as contribuições dos termos não-lineares de altas ordens por

$$\Delta\phi_o = \phi_o^{(3)} + \phi_o^{(5)} + \dots = \sum_{n=2} \Delta\phi_o^{(2n+1)} \quad (2.40)$$

para valores com índice de refração até a nona ordem, podem ser calculados da seguinte forma

$$\Delta\phi_o^{(2n+1)} = k\mathbf{n}_{(2n)}I_0^{(n)} \cdot \left(\frac{1 - e^{n\alpha_0 d}}{n\alpha_0} \right), \quad n=1, 2, 3, 4 \quad (2.41)$$

sendo I_0 a intensidade incidente sobre a amostra. Para este trabalho, só foi possível tomar a contribuição de $\Delta\phi_o^{(3)}$ não-linear de terceira ordem.

A distribuição de intensidade no campo distante pode ser expressa por meio da aproximação de Fraunhofer para a fórmula de difração de Fresnel-Kirchhoff como é descrito no apêndice B,

$$I = \left| \frac{1}{i\lambda D} \right|^2 \left| \int_0^\infty \int_0^{2\pi} E(0, z_0) e^{(-\frac{\alpha d}{2})} e^{-ik_0 r \theta \cos(\varphi)} e^{-\frac{r^2}{\omega^2} - i\phi(r)} r dr d\varphi \right|^2 \quad (2.42)$$

onde θ é o ângulo de difração, ϕ é a coordenada angular no plano de saída do meio no sistema de coordenadas polares, D é a distância do plano de saída da amostra ao o plano de observação do campo distante [22]. A coordenada radial ρ no plano observacional de campo distante está relacionada com o ângulo de difração do campo distante θ por $\rho = D\theta$. Usando a propriedade da primeira função de Bessel de ordem zero como uma função par, a equação (2.42) fica como

$$I = I_0 \left| \int_0^\infty J_0(k\theta r) e^{[-\frac{r^2}{\omega^2} - i\theta(r)]} r dr \right|^2 \quad (2.43)$$

onde o parâmetro I_0 é escrito como

$$I_0 = 4\pi^2 \left| \frac{E(0, z_0) e^{(-\frac{\alpha L}{2})}}{i\lambda D} \right|^2. \quad (2.44)$$

O deslocamento de fase adicional é mostrado pelo padrão de difração de campo mais afastado. Isso só é possível após o feixe passar através do meio, alterando o índice de refração. Mesmo assim a equação (2.43) pode ser usada para calcular a distribuição de intensidade de campo distante, conduzida pela alteração do índice de refração, proporcional à intensidade de luz incidente I_0 .

Além disso, fazendo uso da equação (2.42), podemos discutir várias situações para os feixes gaussianos divergentes quando $R > 0$ e convergentes para $R < 0$ que passam através dos meios auto-focalizadores e auto-desfocalizadores, respectivamente. Mesmo assim, o sinal do deslocamento de fase total $\phi(r)$ não afeta o resultado da integral final na equação (2.42).

2.2 NANOMATERIAIS E NANOPARTÍCULAS

Nanomateriais constituem uma classe de materiais, em que, pelo menos, uma dimensão está compreendida entre 1 e 100 nm. Por causa do seu reduzido tamanho as suas propriedades físicas podem ser muito diferentes das propriedades do sólido macroscópico.

2.2.1 Propriedades elétricas da matéria

Em 1928 Bloch em sua tese de doutorado propôs pela primeira vez a teoria de bandas de energia, onde em lugar de ter energias discretas como no caso de átomos livres, os elétrons apresentam estados de energia em formas de bandas. Seu trabalho deu para compreender como as bandas de energia determinam se o material é condutor, semiconductor ou isolante. O estudo das bandas de energia é importante quando se trata de compreender o comportamento das partículas fermiônicas como os elétrons através da energia ou nível de Fermi. O nível de Fermi descreve a parte superior do conjunto de níveis de energia dos elétrons em zero absoluto, onde não há elétrons que têm energia suficiente para se elevar acima desse nível. Além disso, dependendo da distância interatômica e o número de elétrons de ligação entre outros fatores, podem formar diferentes conjuntos de bandas que podem ser preenchidas, ou espaços vazios entre as zonas ou

bandas proibidas, formando-se assim bandas de valência e bandas de condução para caracterizar os diferentes tipos de materiais dielétricos [23]. A posição do nível de Fermi em relação à banda de condução é um fator importante na determinação das propriedades elétricas e ópticas [24]. Os elétrons na camada mais externa de um átomo são chamados elétrons de valência. A existência de elétrons na banda de condução é crucial para o processo de condução elétrica.

Neste trabalho, usaremos um material condutor por isso é preferível a compreensão através da figura 4 a teoria de bandas em materiais condutores.

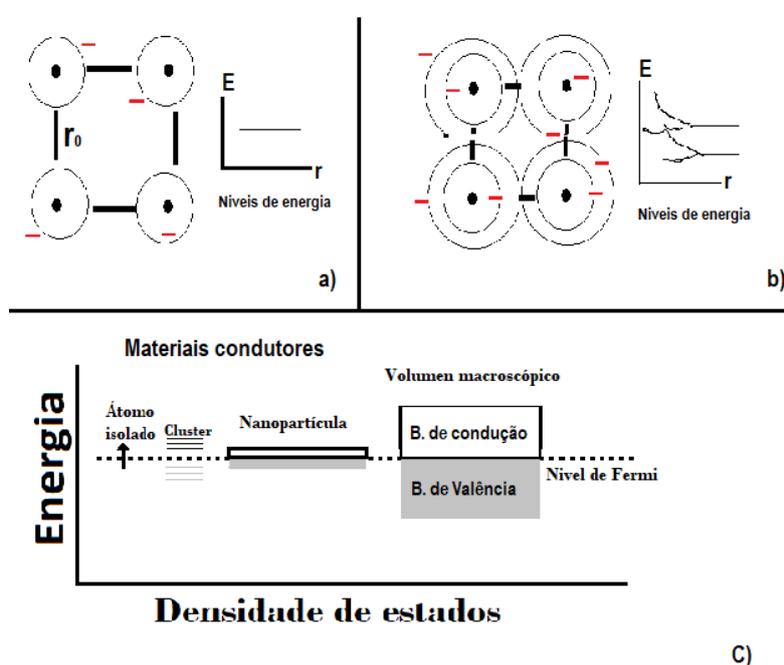


Figura 4 – a) Esquema de átomos sem a interação de elétrons em uma rede de cristal a uma distância r_0 . b) Esquema de átomos com interação de elétrons em uma rede de cristal a uma distância r_0 . c) Representação das bandas de energia em materiais condutores

Na figura 4 a) a modo de exemplo, suponha um material ideal onde seus átomos são organizados numa rede cristalina cúbica distanciados r_0 entre cada átomo, de tal forma onde seus níveis de energia não interagem entre si. Ao mesmo tempo, quando os níveis de energia de todo o sistema são representados graficamente em função do

distanciamento entre os elétrons ao núcleo, eles são vistos como se fossem de um único átomo, porque o princípio de exclusão de Pauli, para este caso particular nos permite ter vários elétrons em um único estado. Agora vamos dar o mesmo exemplo na figura 4b) onde a distância r_0 entre os átomos é curto, então, as funções de onda dos elétrons na última camada (chamados elétrons de valência) para cada átomo se sobrepõem, e os níveis de energia se desdobram para cima e para baixo criando níveis de energia muito próximos. Para a figura 4 c), se o número de elétrons for da ordem de 10^{24} , os níveis de energia são considerados bandas de energia e, entre cada um, existem regiões onde os níveis de energia são permitidos. Para o caso dos metais, onde no nível de Fermi os elétrons preenchem todos os níveis de energia disponíveis, o espaçamento entre os níveis de energia é muito pequeno e a temperatura está acima de alguns Kelvin, as propriedades elétricas e ópticas se assemelham mais as de um continuum, mesmo em áreas de tamanhos relativamente pequenas (dezenas ou centenas de átomos)[25]. Na medida que o número de átomos no material cresce, vai gerando-se aglomerados nos quais ocorre a formação dos Cluster, nanopartículas até se formar o volume macroscópico (Bulk) e as bandas de energia se torna cada vez mais contínuas.

Neste trabalho, são utilizados materiais condutores onde a banda de valência está totalmente preenchida. Em alguns materiais condutores existem elétrons na banda de condução em temperatura zero absoluto. Desta forma, é necessário apenas aplicar um campo elétrico para que os elétrons na banda de condução avancem para o estado mais próximo que está vazio, assim os elétrons podem retirar livremente todo o material. Isso implica que os elétrons mais externos dos átomos estão fracamente ligados (quase livres para se moverem através do metal). Esses materiais são usados para conduzir eletricidade, mesmo assim, pode-se estudar a natureza das reações químicas, e determinar em larga medida a natureza elétrica da matéria. Dito de outra forma, a energia de Fermi é equivalente ao potencial químico quando se considera os gases e líquidos de Fermi em temperatura zero absoluto. Dado que o potencial químico é um parâmetro fundamental em termodinâmica e se associa à quantidade de matéria, é particularmente importante quando se estuda sistemas de partículas que reagem entre elas, onde o comportamento eletrônico pode ser descrito pela teoria de banda de sólidos.

2.2.2 Nanopartículas metálicas

As nanopartículas têm existido no planeta desde a sua formação e, um exemplo são partículas de fumaça. Algumas civilizações antigas já as utilizavam, aproveitando suas propriedades ópticas e medicinais. Nanopartículas metálicas, em particular, possuem propriedades vantajosas com aplicações em várias áreas tecnológicas. Um caso de grande interesse histórico é o copo de Lycurgus, fabricado pelos romanos no século IV DC. Este copo ainda está em exposição no museu de Londres, ver figura 5.

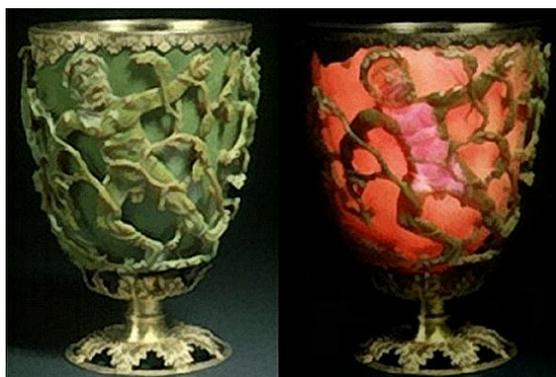


Figura 5 – Copo de Lycurgus; composto de vidro com nanopartículas metálicas vista: na esquerda por luz refletida, na direita por luz transmitida [26]

A análise do copo mostra que ele foi fabricado usando uma matriz de vidro contendo uma pequena quantidade de nanopartículas de $\approx 70\text{nm}$ de ouro e prata numa proporção molar de cerca de 14 : 1. As nanopartículas são responsáveis pelo comportamento ótico do vidro [27].

Apesar do uso de nanopartículas metálicas na antiguidade, só em 1857 Faraday realizou o primeiro trabalho científico onde estudou a síntese de nanopartículas de ouro e as propriedades de coloides de ouro [28]. Desde aquela época até a data atual, grandes progressos foram feitos com o conhecimento das nanopartículas metálicas. Assim, desenvolveram-se diversos métodos de síntese química e física, a fim de ser capaz de projetar suas dimensões, formas e composição. Na medida que o tamanho das partículas é reduzido para os coloides na gama entre 1 e 10 nm, os efeitos do tamanho e superfície se tornam mais perceptíveis.

Entre os efeitos mais importantes relacionados ao tamanho, foi a determinação do confinamento eletrônico em nanopartículas de metal e semicondutores com muitas aplicações interessantes. Por outro lado, os efeitos de superfície são de grande importância ao produzir nas partículas pequenas um aumento nas áreas superficiais por unidade de volume e energias livres superficiais em relação aos sólidos volumétricos. Dado que os átomos na superfície da nanopartícula estão menos ligados ao restante dos outros átomos, sua esfera de coordenação é incompleta, aumentando sua energia livre superficial, afetando propriedades tais como a temperatura de fusão e reatividade química. A absorção óptica nas nanopartículas é um fenômeno que altera a superfície e pode ser modulada de acordo com as características da partícula [29].

2.2.3 Propriedades ópticas das nanopartículas metálicas

As propriedades ópticas de nanopartículas metálicas como ouro e prata são muito influenciadas pelos plasmons superficiais, cuja natureza está associada à oscilação coletiva dos elétrons nas nanopartículas e a onda eletromagnética incidente. Quando se incide um feixe de luz branca com todos os comprimentos de onda presentes numa determinada intensidade sobre uma nanopartícula, uma parte do espectro visível da luz é absorvida por ela e a outra transmitida.

A ressonância do plasmon de superfície das nanopartículas metálicas podem ser encontradas em qualquer região do espectro, dependendo do tamanho, forma e propriedades ópticas. Essa ressonância não está na mesma frequência do plasma do sólido volumétrico e é determinada pelas oscilações dos elétrons nas nanopartículas [30].

Ressonância Plasmônica Superficial

A interação de luz com uma esfera condutora pode ser descrita pelo formalismo apresentado no apêndice C. A resposta de campo óptico é controlado através da excitação coletiva dos elétrons livres encontrados na superfície da nanopartícula gerando uma oscilação entrando em ressonância com a frequência da luz emitida como é mostrado na figura 6 para uma nanopartícula condutora de forma esférica.

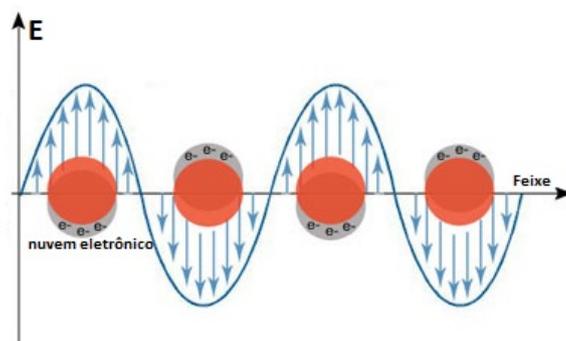


Figura 6 – Ilustração esquemática da ressonância plasmática superficial para partículas de forma esférica [31]

A relação entre os elétrons livres das nanopartículas e a luz incidente produz uma polarização que geram dipolos na superfície, deslocando a posição de equilíbrio dos elétrons com os núcleos dos átomos, mas pela força restauradora do núcleo com o elétron faz com que o elétron experimente uma oscilação gerando plasmons de superfície. Quando a frequência de plasmon entra em ressonância com a frequência de luz incidente, torna possível o controle de transmitância ou absorvância da luz através do material óptico que será observada no seu espectro de reflexão ou emissão. É por esta razão que os plasmons desempenham um papel muito importante nas propriedades ópticas dos metais. Além disso, as nanopartículas podem ser utilizadas para melhorar as propriedades de outros materiais [32]. Nos materiais como coloides e cristais, a ressonância de plasmons de superfície varia muito devido à concentração das nanopartículas e suas formas, a distribuição espacial entre elas e as propriedades eletromagnéticas do meio em que se encontram influenciam na ressonância[33]. Nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata, a ressonância ocorre em frequências de luz no espectro visível, mas para isto é necessário que o diâmetro da nanopartícula (d) seja muito menor do que o comprimento de onda (λ) da luz incidente, $d \ll \lambda$ [34]. Existem frequências permitidas de luz incidente, das quais são transmitidas, difratadas e refletidas em uma nanopartícula. A luz refletida está associada a uma gama de frequências que vai deste a frequência de luz ultravioleta até a luz infravermelha.

Para nanopartículas com $d < 20$ nm, em tamanho decrescente, se consegue resolver

o problema geral do espalhamento da radiação eletromagnética, usando com sucesso as equações de Maxwell para expressar analiticamente a função da constante dielétrica $\epsilon(\omega, r)$ em termos de ω a frequência de luz incidente e r o raio para nanopartículas esféricas que foi proposta por Mie em 1908. Por outro lado, a largura de banda irá para comprimentos de onda mais longos quando o diâmetro é de $d > 20$ nm, com multipolos de oscilações mais complexas. Quando este caso acontece, o espectro de absorção tem mais de uma ressonância e, por conseguinte, o espectro mais amplo torna-se assimétrico. Podemos concluir que, para uma variedade de tamanhos de nanopartículas, é possível destacar uma característica importante na espectroscopia de nanopartículas metálicas obtendo uma grande banda de absorção em frequências de luz visível.

2.2.4 Coloide

Em 1881, Thomas Graham estudou certas substâncias que, quando adicionadas à água, tiveram uma diálise, tentando separá-las em membranas que não eram uniformes no que chamou de cristaloides. Diferente para substâncias cuja diálise em água era uniforme. Posteriormente colocou alguns cristaloides imersos em água observando que ele era mantido em água sem sofrer diálise, diferente nas partículas que estavam dispersas em água em que chamou de coloides. Então as partículas coloidais são classificadas por um tamanho entre 1 nm e 1 μm .

Em virtude que as partículas coloidais têm um tamanho muito pequeno, elas têm a peculiaridade de ter uma interação muito grande (fenômenos superficiais) com o meio externo ao qual estão imersos. Além disso, uma das principais propriedades das nanopartículas é que elas são carregadas eletricamente, portanto, se o meio em que estão imersos é ionizado, as partículas coloidais apresentam eletroforese. Quando os coloides contêm partículas coloidais individuais que são superiores em tamanho as dimensões atômicas, mas também pequenas o necessário para expor o movimento browniano, é vantajoso para o processo de floculação [35].

É importante destacar algumas características físicas que deixam os coloides com a variação em tamanhos das partículas coloidais que o compõem. Se as partículas coloidais são suficientemente grandes, então o seu comportamento dinâmico é suspenso em

função do tempo e fica regido pelas forças da gravidade e assim ocorre o fenômeno de sedimentação. Mesmo assim, as áreas superficiais das partículas coloidais são grandes, possuem forças de Van der Waals e se for o caso, podem ter adsorção superficial ou reter os moles coloidais que as cercam, formando uma camada que ajudará a gerar estabilidade entre as partículas coloidais para permanecerem dispersas [36]. Se eles são o suficientemente pequenas para formarem coloides, seu movimento irregular em suspensão pode ser atribuído ao bombardeamento coletivo de uma multiplicidade de moléculas que se acham termicamente agitadas na suspensão líquida. Esta diferença em tamanhos das nanopartículas numa solução coloidal varia geralmente no ordem de grandeza de nanômetros, de modo que o método coloidal é um método eficiente de produção das partículas coloidais.

Uma característica óptica dos coloides é a turbidez. É possível determinar através da lei de Beer-Lambert, a intensidade da luz que foi transmitida quando a luz cai sobre ela com uma certa intensidade de luz incidente. Então, a diferença nos tamanhos das partículas coloidais desempenha um papel muito importante nos coloides gerando assim o seu espalhamento na passagem da luz, isso é conhecido como efeito Tyndall. Com a solução de Mie para determinadas grandezas das partículas coloidais esféricas, onde o tamanho é comparável ao comprimento de onda incidente, é possível determinar a constante dielétrica [29].

Nos processos de síntese coloidal, ocorrem processos de ionização ou adsorção em que as nanopartículas coloidais obtêm um excesso de carga superficial. A distribuição de íons em torno da partícula coloidal faz com que os diferentes c da molécula coloidal junto com os íons da superfície na partícula coloidal interaja nas diferentes configurações de sinais, sendo iguais ou opostos que serão repelidos ou atraídos para a nanopartícula. Além disso, enfatiza-se que, nesses processos, a partícula coloidal sofre uma camada dupla, isto é, composto por duas regiões; A primeira região chamada camada rígida é onde os íons são fortemente ligados aos íons opostos da superfície da partícula coloidal, a segunda região é chamada de camada difusa (camada mais extensa) causada pelo estresse térmico, os íons têm muito movimento [37]. Dito isto, conclui-se que a dispersão de nanopartículas coloidais ionizadas no coloide será cercada pelos íons das moléculas que compõem o coloide. Este processo é chamado de solvatação e é a causa para evitar

aglomerações das partículas coloidais.

2.2.5 Síntese de nanopartículas

Atualmente a nanociência tem como um dos objetivos principais, a produção de estruturas nanométricas utilizadas para a construção de metamateriais e dispositivos eletrônicos. Nanopartículas de tipo inorgânico em materiais como o ouro e a prata são amplamente utilizadas devido às suas características catalíticas, ópticas e eletrônicas [38].

Os métodos implementados na criação de nanopartículas são baseados em duas categorias abordadas em relação ao tamanho. Desta forma, é possível falar sobre síntese para diminuir o tamanho (top-down) e aumentar de tamanho (bottom-up). No método (top-down), é um processo físico onde uma micropartícula é tomada e é levada a um processo de moagem que gera as maiores nanopartículas não homogêneas. Por outro lado, no método (bottom-up), é um processo químico no qual, começam a partir de átomos a serem aglomerados e atingem a escala nanométrica. Para uma maior eficiência na geração de nanopartículas, o método de síntese (bottom-up) é mais confiável devido ao seu maior controle na morfologia, tamanho e presença de impurezas [39].

Normalmente, o método mais utilizado para a síntese de nanopartículas é a redução química de sais de prata, este método reproduz uma diversidade de partículas em formas e tamanhos em escala nanométrica. Além disso, o método lida com parâmetros tais como: concentração nos reagentes, tempo de aquecimento, pureza dos reagentes, temperatura, taxa de adição do agente redutor, velocidade de agitação, natureza do dispersante, força iônica e limpeza completa do material a ser utilizado. Tais parâmetros levam à árdua tarefa de reproduzir nanopartículas homogêneas, uma vez que a sua sensibilidade aos diferentes parâmetros descritos acima conduz à obtenção de aglomerações de nanopartículas [40]. Para a síntese de redução química, na produção de nanopartículas de prata é muito importante o uso de agentes estabilizadores, tais como compostos orgânicos e polímeros de baixo peso molecular polimetil-metacrilato (PMAA), polivinilpirrolidona (PVP), entre outros [41].

Em uma síntese coloidal, os sais metálicos são dissolvidos em citrato, sendo este o

que atua como agente redutor e estabilizador em fase contínua. Com a ajuda da concentração de reagentes, é possível controlar a distribuição de tamanhos e morfologia das nanopartículas. Neste trabalho é feita a síntese coloidal na utilização da redução de sais de prata com citrato, a cargo de atuar como agente redutor e agente estabilizador.

2.2.6 Modelo de Maxwell-Garnett

Atualmente existem materiais que possuem propriedades não-lineares de terceira ordem para serem usados no progresso das chaves ópticas, em processamento de dados e sistemas ópticos de transmissão. Existem numerosas formas para se conseguir desenvolver materiais ópticos não-lineares, baseadas na exploração da estrutura do material. No caso, o objetivo é misturar dois ou mais materiais com propriedades ópticas lineares e não-lineares diferentes para formar um material a ser estudado com a geometria de Maxwell-Garnett [42]. Desta forma, deseja-se obter condições apropriadas, para o novo material composto que deverá possuir propriedades ópticas não-lineares mais altas do que àquelas dos seus constituintes. No nosso caso particular, o material composto com geometria de Maxwell-Garnett está constituído por inclusões de pequenas partículas esféricas nanométricas embebidas num material hospedeiro homogêneo (dielétrico).

Para o estudo da susceptibilidade não-linear tipo Kerr, a não-linearidade do hospedeiro também pode ser engrandecida se os dois constituintes forem meios dielétricos, sendo o hospedeiro um meio não-linear e tendo um índice de refração linear menor do que o da inclusão [43]. Consideremos um material composto constituído de uma concentração f como o fator de preenchimento, obedecendo $f \ll 1$ de inclusões esféricas embebidas num material dielétrico e homogêneo. Neste modelo considera-se que o material é composto por inclusões de pequenas partículas esféricas de raio a , distribuídas no material hospedeiro em uma distância b , tal que $a \ll b \ll \lambda$, sendo λ o comprimento de onda do laser de excitação, como se observa na figura 7.

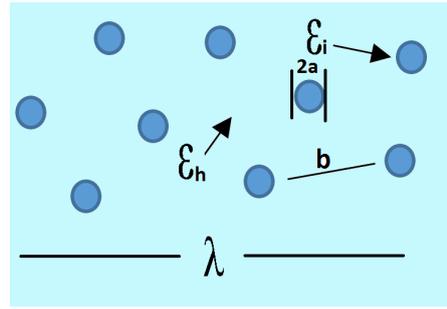


Figura 7 – Geometria de Maxwell - Garnett para um material composto por nanopartículas.

A constante dielétrica efetiva no modelo de Maxwell-Garnett é dada por [44];

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h \left(\frac{1 + 2\eta f}{1 - \eta f} \right), \quad (2.45)$$

com $\eta = (\varepsilon_i - \varepsilon_h)/(\varepsilon_i + 2\varepsilon_h)$, onde $\varepsilon_i = \hat{\varepsilon}_i + \tilde{\varepsilon}_i$ e ε_h são as constantes dielétricas das inclusões e do meio respectivamente, e f o fator de preenchimento. O coeficiente de absorção linear de um material composto está relacionado com a parte imaginária de ε_{eff} e é dado por [45]

$$\alpha_0 = \left(\frac{\omega}{cn_0} \right) \mathbf{Im}(\varepsilon_{eff}), \quad (2.46)$$

onde c é a velocidade da luz, n_0 é o índice de refração linear, e ω é a frequência do laser. O coeficiente de absorção tem uma dependência linear com o fator de preenchimento f para $f \ll 1$ e assim podemos determinar o valor f .

A absorção é devida essencialmente aos elétrons das nanopartículas. No entanto, verificou-se que o efeito de espalhamento aumenta com incremento do tamanho das partículas. No caso das nanopartículas com diâmetros menores que 10 nm o espalhamento pode ser insignificante.

Considerando o material composto como um meio centrossimétrico interagindo com luz linearmente polarizada, foi mostrado em [45] que a sua susceptibilidade efetiva de terceira ordem é relacionada com aquelas dos seus constituintes pela relação

$$\chi_{eff}^{(3)} = \frac{fL\chi_i^{(3)}}{(1 - \eta f)^2 |1 - \eta f|^2} + \frac{\chi_h^{(3)} \left\{ 1 - f \left[1 - 0.4 \left(4|\eta|^2 \eta^2 + 3|\eta|^2 + \eta + \eta^3 + 9|\eta|^2 + 9\eta^2 \right) \right] \right\}}{(1 - \eta f)^2 |1 - \eta f|^2}, \quad (2.47)$$

onde $\chi_i^{(3)}$ e $\chi_h^{(3)}$ são as susceptibilidades de terceira ordem das inclusões e do meio hospedeiro respectivamente, e L é dado por

$$L = \left| \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} \right|^2 \left(\frac{3\epsilon_h}{\epsilon_1 + 2\epsilon_h} \right)^2. \quad (2.48)$$

No caso particular em que o meio é não homogêneo possui propriedades ópticas não-lineares, tais como o coloide metálico e os cristais semicondutores que contêm pequenas frações no fator de preenchimento f , podem descrever esses sistemas físicos usando um desenvolvimento matemático baseado na matriz-t que descreve a constante dielétrica do meio efetivo, incluindo as contribuições de todas as susceptibilidades não-lineares de ordem ímpar mais elevadas [42].

Um meio heterogêneo não-linear que contém nanopartículas esféricas não-lineares incorporadas num dielétrico linear com constante dielétrica ϵ_h na presença de um campo eletromagnético, é descrito no apêndice B e apresenta o campo local dado por

$$\mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{ext} \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h}, \quad (2.49)$$

onde ϵ_{NP} e ϵ_h são, respectivamente, as constantes dielétricas das partículas metálicas (inclusão) e do meio que as envolve (meio hospedeiro). Com isso, a polarizabilidade estática da esfera, definida pela equação $\mathbf{P} = \sigma \epsilon_{ext} \epsilon_h$, é dada por [46]

$$\sigma = 4\pi R^3 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_h}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h} \quad (2.50)$$

que é similar a equação de Clausius-Mossoti [47]. Observe que em um metal que pode ser descrito pelo modelo de Drude, a condição em que $Re|\epsilon_{NP} + 2\epsilon_h| = 0$ é a ressonância de plasmon de superfície da nanopartícula. Nos metais que são descritos pelo modelo de Drude, a frequência de plasmon é dado por $\omega_{spr} = \omega_p/\sqrt{3}$ [23]. Outro ponto importante é que a teoria de Maxwell-Garnett possui um valor médio para o campo elétrico cujo valor é uma média volumétrica dos campos elétricos das partículas. Essa média leva em conta o fator de preenchimento f dessas partículas na matriz dielétrica onde estão posicionadas.

O valor do campo elétrico é dado por [48]: $\mathbf{E}_{MG} = f\mathbf{E}_L + (1 - f)\mathbf{E}_{ext}$. Observamos nesta equação que \mathbf{E}_{MG} é dependente do valor do campo elétrico dentro da nanopartícula metálica, \mathbf{E}_L .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são mostrados os resultados obtidos em experiências de auto-focalização e auto-modulação de fase espacial, como é descrito no apêndice C, em um coloide contendo nanopartículas de prata em tolueno para uma concentração específica e diferentes intensidades. Os resultados serão discutidos com base na teoria apresentada no capítulo 2.

3.1.1 Procedimento experimental

Nesta dissertação, a não linearidade do coloide metálico será estudada através do método de auto-modulação de fase conforme estabelecido na teoria explicada no capítulo anterior. Para poder estudar o coloide metálico, o seguinte arranjo experimental foi implementado como mostrado na figura 8.

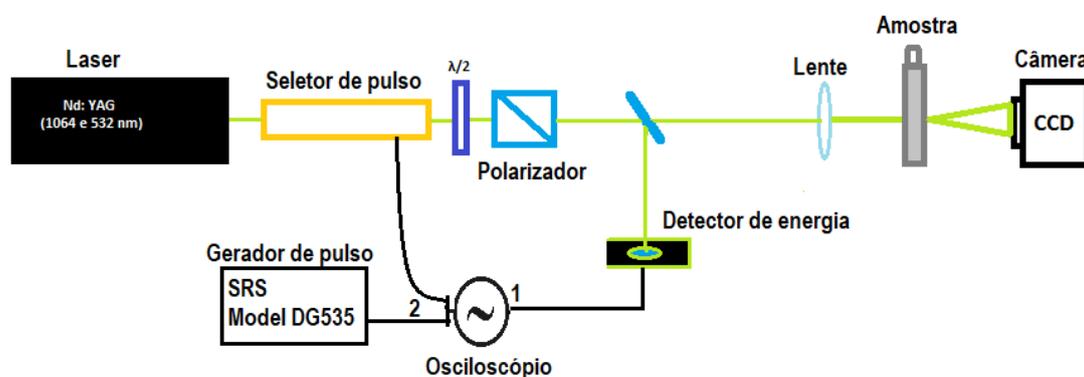


Figura 8 – Configuração experimental para investigação da auto-modulação de fase.

É importante destacar as funções realizadas pelos diferentes dispositivos ópticos que compõem o arranjo experimental em relação ao caminho óptico que atravessa o feixe para a compreensão do experimento.

Laser Nd: YAG A experiência é operada com um laser de Nd:YAG gerando o segundo harmônico, no comprimento de onda de 532 nm. Configurado para trabalhar em "mode locking" e "Q-switch". Q é o fator de qualidade que representa a relação entre perda ou ganho da cavidade. O modo Q-switch gera uma mudança repentina na perda da cavidade através de um obturador (shutter) que é colocado entre a cavidade. Se o obturador estiver fechado, o meio de ganho acumula energia, caso contrário, a energia acumulada será liberada na forma de um pulso com alta intensidade neste caso 1 GW como máximo. Por exemplo, no laser antares o modo Q-switch, opera através do (shutter) permitindo controlar a perda da cavidade produzindo cada pulso com uma separação para uma taxa de repetição. Neste experimento a separação entre cada pulso é de 10 HZ. Geralmente, à medida que a taxa de repetição diminui, a largura do pulso também diminui mas a medida de energia do pulso aumenta. No caso "mode locking" e "Q-switch", quando o ganho e a perda dentro da cavidade são aproximadamente iguais ocorre o relaxamento das oscilações, estas, decrescem até que o pré laser aparece entre os pulsos dados por o Q-switch [49].

Seletor de pulso As ondas pulsadas geradas pelo laser são devidas às superposições de ondas em diferentes frequências que são geradas na cavidade. As formas dessas ondas pulsadas são constituídas por um trem de pulsos. O seletor de pulsos consegue extrair pulsos individuais do trem de pulso, permitindo que todos os outros sejam bloqueados. Existem vários tipos de seletores de pulsos que são acompanhados por dispositivos eletrônicos projetados para serem controlados pelo usuário, por exemplo o modulador eletro-óptico ou acústico-óptico. Especificaremos o seletor de pulsos do tipo modulador eletro-óptico, adequado para controlar eletronicamente a fase ou a polarização do laser. É composto por duas células Pockels, estes são cristais eletro-ópticos através dos quais o feixe passa produzindo o efeito de pockels a ser modulado com tensão variável [50]. Para esta experiência, utilizou-se o sistema seletor de pulsos Quantum technology, INC de modelo 301 onde modula a taxa de repetição dos pulsos incidentes do feixe entre 10 a 100 Hz que atravessa sob a amostra para evitar a acumulação de efeitos térmicos na amostra.

Placas de meia onda ($\lambda/2$) Nesta parte da experiência, o feixe pulsado que sai do seletor de pulsos, agora entra em interação com as moléculas ou átomos que compõem o material cristalino que é feito de placa de meia onda. A forma como a rede cristalina do material é estruturada permite que diferentes frequências e orientações do campo elétrico do feixe entrem em ressonância. Portanto, é importante enfatizar a dependência entre o material e o comprimento de onda do feixe pulsado, uma vez que essa dependência leva a interações que ressoam em relação à dispersão do material e a birrefringência com o estado de polarização do feixe a ser modificado. A maneira como uma placa de onda está configurada é assim, possui dois eixos perpendiculares entre eles e também são perpendiculares na direção na qual o feixe se propaga [50]. Para placas de meia onda $\lambda/2$, a mudança de fase gerada na polarização do feixe corresponde a atrasos de fase cada π radiano, respectivamente.

Polarizador Um polarizador é definido como um filtro óptico que permite a passagem do feixe de acordo com o estado de polarização em que está, ou seja, quando o feixe está em certa direção de polarização é possível transmitir, se e somente se, não estiver na direção ortogonal, porque o estado do polarizador absorve ou transmite uma componente da direção de polarização do feixe que inicialmente entra. Assim, quando o feixe atravessa por um conjunto de elementos ópticos formado primeiro, por uma placa de meia onda seguida por um polarizador que são usadas para controlar a intensidade do feixe que batera sobre a amostra.

Monitoramento do pulso Depois de passar o feixe pelo polarizador, atinge o divisor de feixe para ser dividido em dois, um é transmitido e o outro será refletido. O feixe refletido chega em um foto-detector tecnologia eletro-óptica, Inc. modelo ET 2000 para enviar o sinal em direção ao canal 1 do osciloscópio para monitorar a intensidade de feixe. Para entender o sinal observado no canal 1, é utilizado um gerador de pulso SRS (STANFORD RESEARCH SYSTEM) modelo DG535 que será ligado a partir da saída do gatilho externo do gerador de impulsos para o canal 2 do osciloscópio e sincronizado para ser estabilizados em frequência e velocidade, respectivamente. Além disso, nesse mesmo canal, o seletor de pulsos está conectado, o que permitirá selecionar o pulso com maior intensidade e, assim, eliminar os outros pulsos menores do que este, obtendo uma

largura de pulso de 80 ps.

Laser focado pela lente O feixe transmitido pelo divisor de feixe chega a uma lente de distância focal de 3 cm colocada antes da amostra para conseguir maior intensidade na área onde vai se incidir o feixe com uma cintura (0.014 ± 0.001) mm a amostra que está localizada em uma plataforma manual XYZ. A posição da amostra pode ser variada ao longo do percurso do feixe e em torno do plano focal da lente de 3 cm tornando deste modo um feixe convergente ou divergente incidindo sobre a amostra.

Coleta de dados Na câmara CCD cada pixel registra a intensidade da luz incidente, eles funcionam por causa do efeito fotoelétrico, isto é, em um metal como os elétrons são relativamente livres, por exemplo, o silício, eles têm a capacidade de se separar quando um fóton ou luz incidente é irradiada sobre ele. Um pixel é formado com uma placa de silício sobre ele, barreiras sobrepostas de um material dopado na forma de colunas (vertical) são colocadas para criar um potencial negativo permanente entre a placa de silício e o material dopado. Desta forma, os elétrons não conseguem saltar de um coluna para outra. Enquanto que na forma de linhas (horizontal) uma série de eletrodos são sobrepostos que contribuem em diferentes funções para a captura da imagem. Assim, quando se irradia luz sobre o pixel, os fótons seriam transformados em elétrons e se aglomeram entre os eletrodos, mas quando a intensidade é muito intensa o detector apresenta saturação, isto se deve ao fato dos eletrodos não poderem reter uma grande quantidade de elétrons [51]. Nesta dissertação, é utilizada a câmera CCD (dispositivo acoplado a carga) Coherent de modelo LaserCam-HR da série 0104L09R. Capturando a imagem com uma resolução de 1280 (H) · 1024 (V) pixels, para cada pixel tem uma área de $6.7 \mu\text{m} \cdot 6.7 \mu\text{m}$, é possível obter os padrões de difração de campo distante que emite a amostra localizada a 110 mm. Os resultados foram tomados variando a intensidade do feixe, sendo gravados e analisados por um computador usando o software BeamView-USB.

3.1.2 Preparação e caracterização da amostra coloidal

Um dos métodos mais comuns para a preparação de coloides metálicos devido na simplicidade como também ao uso de solventes não contaminantes no meio ambiente é o método de redução química. Neste método quando as moléculas ganham elétrons e seu número de oxidação é reduzido. A solução coloidal é composta por sais metálicos e agentes redutores na presença de estabilizadores que evitam agregação das nanopartículas metálicas que são produzidas. A distribuição em tamanhos, forma e morfologia é controlada através das concentrações dos estabilizadores, reagentes e redutores, bem como o meio no qual as nanopartículas estão dispersas. Depois, ocorre a nucleação resultante destes átomos como aglomerados atômicos, cujo crescimento mantém os átomos unidos, formando assim a partícula. No entanto, eles são apenas cineticamente estáveis, por isso, é necessário estabilizar as partículas.

A amostra coloidal estudada neste trabalho foi sintetizada pelo método descrito por P. C. Lee em 1982 [52]. Quando adicionamos sal de nitrato de prata ($AgNO_3$) na água (H_2O), os íons Ag^+ tendem a ser atraídos pela região eletricamente negativa de algumas moléculas de água, ao mesmo tempo que os íons NO_3^- presentes no reticulado cristalino do sal são atraídos para a região eletricamente positiva de outras moléculas da água. Por meio dessa atração, a água gradativamente dissocia nitrato de prata e os íons Ag^+ e NO_3^- são envolvidos por várias moléculas de água. Esse processo é chamado solvatação de íons. 0.1019 gramas de nitrato de prata foram postos para dissolver em 20 ml de água; a solução obtida é transparente e foi armazenada num recipiente escuro.

Para facilitar a migração de um reagente de uma fase a outra, enquanto uma reação ocorre, são utilizados 1.928 gramas de um catalisador chamado brometo de tetradodecilaônio ($C_{48}H_{100}BrN$) que é dissolvido em 50 ml de tolueno ($C_6H_5CH_3$) sob agitação magnética, aproximadamente por 10 minutos com uma velocidade de rotação de 500 rpm para manter a homogeneidade da mistura e a seguir é misturado com 50 μl de dodecanotiol ($C_{12}H_{26}S$). O passo seguinte é a utilização do agente de redução e 0.1407 gramas de boro-hidreto de sódio ($NaBH_4$) são postas para dissolver em 9.3 ml de água.

A solução é agitada durante 3 horas a 500 rpm com boro-hidreto de sódio, sendo

observado que a nova mistura muda para uma cor preta, permanecendo em repouso. Posteriormente foi extraída a camada orgânica. As NPs de prata estabilizadas com dodecanthiol foram precipitados por adição de etanol e arrefecimento a -18°C . Finalmente, as NPs foram centrifugadas, lavadas várias vezes com etanol, redispersas em tolueno e armazenadas. Terminando o processo para diminuir a dispersão de forma e tamanho de nanopartículas, 5 ml da amostra foram submetidas a ablação a laser. O procedimento consiste em irradiar com o segundo harmônico do laser de Nd: YAG (532 nm) operado por "Q-switch" com pulsos de 8 ns a uma taxa repetição de 10 Hz, durante 2 horas [52].

Para ver a forma que possui as nanopartículas, o coloide foi diluído em 70 % de solvente tolueno e colocou uma gota de coloide em uma fina camada de sílica, então é esperado que seque para que as nanopartículas sejam assentadas na placa de sílica e depois sejam tomadas para analisar no laboratório de microscopia da Universidade Federal de Pernambuco em um microscópio eletrônico de varredura Quanta® 200 FEG. O resultado obtido é um coloide como é mostrado na figura 9, no lado da esquerda apresenta estado de agregação podendo assim alterar as propriedades ópticas do coloide. No lado direito, se percebe as nanopartículas amorfas com diâmetros entre 40 e 100 nm aproximadamente.

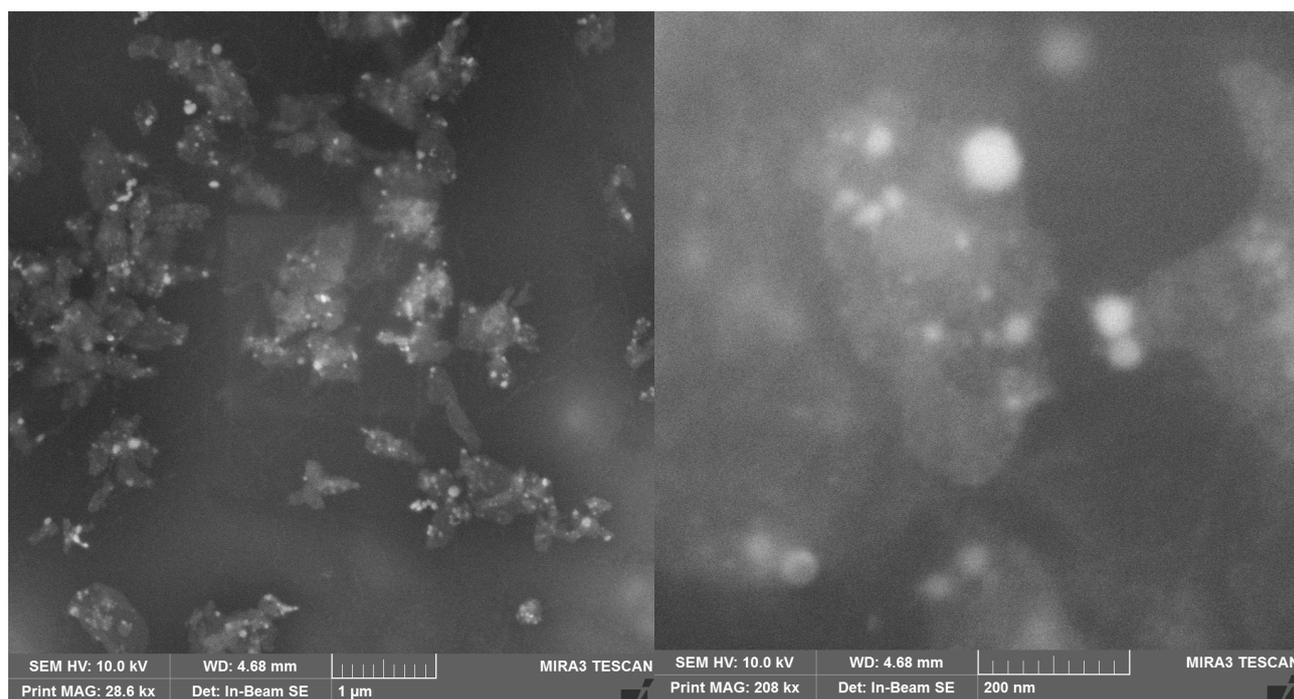


Figura 9 – Microscopia do coloide apresentando nanopartículas de prata.

Também podemos dizer que o coloide possui uma grande distribuição de nanopartículas de prata em tamanhos e formas, determinando assim um coloide instável. Isso significa que o coloide obteve perdas nas forças elétricas constituintes que possuem as nanopartículas que ajudam a se manterem separadas umas das outras e é por isso que o coloide apresenta a coagulação [53]. Este processo ocorre desde a primeira vez que o coloide é fabricado, à medida que o tempo passa a instabilidade avança contribuindo para que as partículas se tornem grandes e amorfas. Desta forma, podemos dizer que o tempo é uma variável que contribui para a perda de estabilização do coloide, além do rígido cuidado com a limpeza e uso de instrumentos que contribuem na preparação do coloide para a obtenção de nanopartículas uniformes em tamanhos e formas [54]. Depois de ter tomado a amostra para ver o seu comportamento morfológico, a amostra foi levada para a espectroscopia de absorção UV-Vis.

3.1.3 Efeito do tamanho das partículas

Muitos estudos sobre partículas coloidais concentraram-se no controle de tamanhos, formas e sua cinética de crescimento das partículas [55]. A absorção de luz pelas nanopartículas de prata suspensas no líquido é devida à oscilação coerente dos elétrons da banda de condução em resposta à interação com o campo eletromagnético, que é conhecido como ressonância plasmon de superfície.

Nesta dissertação, é feita uma comparação das características ópticas dos coloides preparados de nitrato de prata em água devido as morfologias que compõem para diferentes concentrações preparadas pela mesma síntese, mas foram dissolvidos em diferentes solventes de tolueno e acetona como é mostrado nos espectros de absorção na figura 10. Para compreender as curvas apresentadas nas figuras 10a e 10b é importante resaltar como a distribuição de tamanhos nas nanopartículas de prata influencia na absorbância da luz devido à estabilidade, atividade cinética, catalítica e o grau de concentração do estabilizador como já foi previsto em estudos apresentados [56].

Durante o processo de síntese nos diferentes coloides a serem comparados, o dodecanotiol que extrai alguns solventes orgânicos e também evita a instabilidade nas partículas coloidais, foi utilizado como agente redutor, controlando a redução dos íons de prata. No entanto, a alteração dos sais de catalisador brometo de tetradodecilamônio ($C_{48}H_{100}BrN$) utilizados no coloide de tolueno como mostrado pelo espectro de absorção na figura 10a é mais volumosa no número de catiões que a compõem no comprimento da cadeia. Sendo assim menos eficiente, e porem, provocando rapidamente instabilidade nas partículas coloidais gerando assim a coagulação. A comparação com o catalisador brometo de tetrabutylamônio ($C_{16}H_{36}BrN$) usado no coloide dissolvido em acetona como mostrado pelo espectro de absorção na figura 10b é mais eficiente na estabilidade. Como se vê, dois sais de tetraalquilamônio foram utilizados nestes coloides como catalisadores com cadeias de diferentes tamanhos. Uma explicação física mais detalhada do que acontece com a família desses sais de catalisador na superfície metálica da partícula e o material dielétrico circundante é descrito a seguir; “A influência exercida pelo comprimento da cadeia catiônica nos sais de tetraalquilamônio sobre o potencial do eletrodo foi estudada anteriormente por Roth et al . e explicou em termos das modificações sofridas pela

camada dupla devido à adsorção do íon. Assim, de acordo com esses autores, aumentar o comprimento da cadeia modifica o perfil da variação do potencial com a distância através da camada interna dupla, pois ao aumentar o raio do catião, o plano externo de Helmholtz (OHP) será colocado cada vez mais longe da superfície do metal [57]. Assumindo um modelo simples de variação linear do potencial, isso significa que devem ser alcançados potenciais maiores que causam a transferência de carga para a distância de adsorção dos íons metálicos” (Rodríguez Cobo, 2012, p.47). No entanto, um ótimo controle na influência da forma de partículas através da atividade catalítica tem sido muito mais difícil de alcançar até a presente data [58].

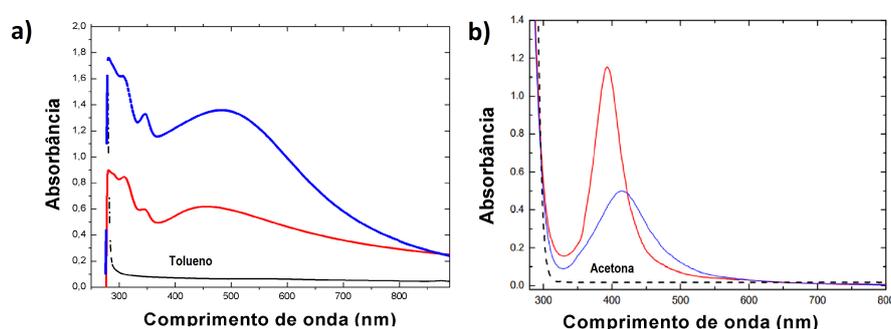


Figura 10 – Espectro de absorção linear do coloide de nitrato de prata em água contendo nanopartículas de prata. A linha azul está apresentada para coloide sem foto-fragmentação laser. A linha vermelha representa o coloide depois de ser submetido à foto-fragmentação laser. A linha preta apresenta os solventes puros de tolueno e acetona. Para os diferentes espectros, são mostradas as seguintes configurações: a) 500 μL de coloide contendo nanopartículas de prata em 500 μL de tolueno C_7H_8 . b) Coloide contendo nanopartículas de prata em Acetona $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ [61]. O fator de preenchimento $f = 6 \cdot 10^{-4}$. Espessura da amostra ($l = 1\text{mm}$).

Na micrografia da figura 9 se evidenciam no coloide a nucleação de nanopartículas de prata amorfas, com uma grande distribuição de tamanhos não homogêneos ($\approx 10\text{-}100\text{ nm}$ de diâmetro) e formação de aglomerados de partículas, o que justifica os espectros de absorção apresentado na figura 10a. Na (linha azul) é observada no visível e para o infravermelho uma banda larga pouco simétrica com um pico de cerca de 480 nm, correspondente à absorção das partículas de plasmon, dependendo do tamanho que elas absorvem em diferentes comprimentos de onda entre 350 a 550 nm. Aparece, além disso, uma transição de banda no espectro entre 333 e 368 nm e produz uma alteração na

forma da curva de absorção, tornando-a assimétrica. Devido à instabilidade das partículas coloidais, partículas em pequenos tamanhos torna-se mais difícil se identificar com o microscópio eletrônico de varredura, portanto, os picos de absorbância apresentados para 309 e 350 nm são devidos a pequenas nanopartículas apresentando plasmons de ressonância acordo com Samanta et al em (2004) nas nanopartículas de prata afirma: "Verificou-se que, à medida que o tamanho de partícula diminui, esse pico muda para o azul, em relação a partículas maiores e idênticas. As partículas tornam-se mais estreitas, é razoável supor que este pico de absorção irá diminuir com ele. À medida que a amplitude das partículas na solução diminui, a absorção se concentrará em um local mais específico". Então é possível dizer que, para os picos de absorção entre 309 e 350 nm, pode ser devido à presença de íons de prata no coloide. Além disso, é importante mencionar o papel importante que o PH desempenha nos reagentes em relação aos plasmons de ressonância [59, 60].

Como pode ser visto entre as linhas azul e vermelha, podemos ver distribuições de nanopartículas amplas com um máximo em 480 nm e um ombro em torno de 418 nm, que são atribuídos à, presença de nanoestruturas de simetria não muito bem definida [62].

É importante destacar nesta dissertação as características ópticas de um coloide de metal convencional com nanopartículas de prata de forma esféricas em relação ao tamanho, devido á grande aplicação científica. Um caso particular como pode ser visto na figura figura 10 b, obtida na referência [61], antes de passar por foto-fragmentação laser (linha azul) o coloide apresenta uma banda de ressonância de plasmon centrada por volta de 420 nm, com uma largura a meia altura de ≈ 100 nm podendo assim inferir que o coloide possui uma grande dispersão de forma e tamanho, devido a ser uma curva larga. Também é visto na região ultravioleta, como nanopartículas da ordem de diâmetro menor com 40 nm possui absorbância. O espectro de absorção na (linha vermelha) mostra a banda de plasmons tornando-se mais estreita num pico por volta em 400 nm. A linha preta para as figuras 10a e 10b, corresponde à absorbância dos líquidos hospedeiros sem nanopartículas.

Finalmente, é possível perceber como o tamanho e a diminuição do raio das nanopartículas de prata, é o parâmetro que mais afeta a largura da banda de absorção produzindo um

alargamento no espectro. Também é visto que a posição do pico máximo de absorção após a ablação laser não ter dependência explícita do tamanho nas nanopartículas mas há o aumento na faixa de 0.5-10 nm, enquanto que para tamanhos maiores ocorre a diminuição.

3.1.4 Análise de resultados

Neste trabalho, uma concentração de 500 μL de coloide de nitrato de prata em água, foi diluída em 500 μL de tolueno C_7H_8 . Em seguida, o coloide foi colocado em uma cubeta de quartzo de um milímetro de espessura e levada no experimento como mostrado na figura (3.1) para analisar sua resposta óptica não-linear através do método de auto-modulação da fase espacial. O procedimento para obtenção dos dados experimentais a serem analisados é mencionado abaixo.

É importante destacar a simétrica que possui equação (2.42) que descreve o fenômeno da auto-modulação da fase espacial. Durante o experimento, a potência do laser é monitorado pelo osciloscópio na medida que varia a placa de meia onda. A partir da potência mínima até sua potência máxima, se observa que a medida que a intensidade do laser aumenta ocorre a formação dos anéis espectrais. 6 medições de intensidade são tomadas por um medidor de potência (Tela Digital THORLABS modelo PM100D) que é colocada entre a amostra e a câmera CCD, quando há uma mudança no fenômeno de difração e na formação de anéis que foram observadas pela tela do computador dadas pelo sinal que está ligado a câmera CCD.

Os espectros capturados pela câmera CCD mostram as dificuldades na formação de anéis para as diferentes intensidade de picos que foram medidas pelo medidor de potência. Para estabelecer a análise dos espectros obtidos em suas respectivas intensidades, foi necessário estabelecer um programa de simulação em Mathematica mostrado no apêndice D usando o modelo de auto-modulação da fase espacial para poder analisar os dados experimentais em relação aos dados teóricos, no qual os parâmetros experimentais estão envolvidos na teoria para se ajustados aos resultados experimentais obtidos pela câmara CCD.

Os parâmetros experimentais que serão envolvidos no programa de simulação começarão a partir dos dados experimentais obtidos no espectro de absorvância como mostrado no gráfico 10, o valor de absorvância 0.568 é extraído para o comprimento de onda de 532 nm, usando este valor e mediante a lei de Beer o coeficiente de absorção $\alpha_0 = 0.9$ foi calculado. A relação entre α_0 e a parte imaginária da constante dielétrica efetiva ϵ_{ef} é dada pela equação (2.46), em termos das constantes dielétricas do hospedeiro $\epsilon_{C_7H_8}$ e inclusões ϵ_{Ag} já estabelecidas em [63]. Também partindo desta equação é possível determinar o fator de preenchimento $f = 6.0 \cdot 10^{-4}$. Além disso são usados os parâmetros experimentais descritos no arranjo experimental (distância focal da lente, distância da amostra à câmera, espessura da amostra) são usadas em equações (2.33), (2.34), (2.35), (2.39), (2.41) e, finalmente, com a equação (2.43) é possível obter a distribuição de intensidade do padrão de difração de Fraunhofer teórico que serão ajustadas achando a mudança de fase $\Delta\phi_o$ para ser comparado com os dados de difração das intensidades experimentais capturados pela câmera CCD. A modo de exemplo, a figura 11 mostra o resultado de simulação feito no programa Mathematica para a distribuição de intensidade de campo distante em 0.65 GW/cm^2 ajustado com os resultados experimentais. Pode-se ver na figura 11 que há apenas um anel brilhante cuja intensidade é muito menor do que o ponto brilhante central. Esse anel corresponde a um deslocamento de fase adicional igual a $\phi_0(z_0) = 1.28 \cdot \pi$.

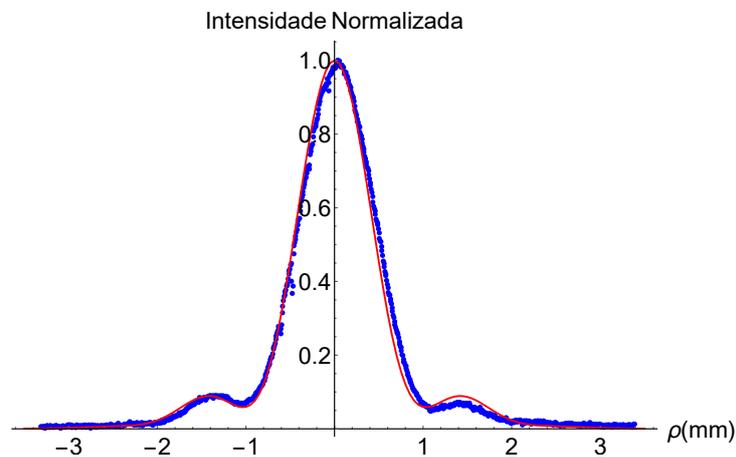


Figura 11 – Cálculo da distribuição de intensidade no campo distante. A linha azul corresponde ao padrão experimental e a linha vermelha ao ajuste teórico.

Para obter a figura 11 e poder analisá-la, 1000 dados são tomados do espectro de medição obtida no experimento pela câmara CCD, usando o programa Mathematica como mostrado na figura 12. A coleta de dados começa do ponto de maior valor de intensidade no espectro, gerando a partir dele um traço que passa de lado a lado mostrando as intensidades de cada pixel obtida pela câmara CCD conseguindo-se ilustrar a formação de anéis. Em seguida foi obtida a média dos dados coletados para um conjunto de 6 traços rodados em diferentes ângulos que passaram pelo mesmo ponto no mesmo espectro, como visto na Figura 11, e que foi comparada com os dados teóricos.

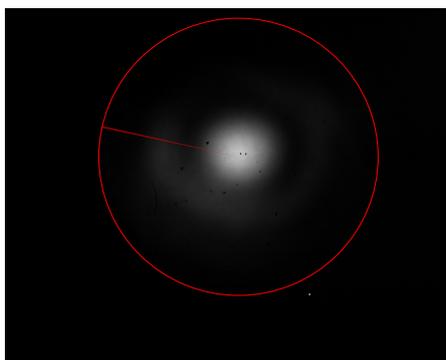


Figura 12 – Análise gráfica no programa Mathematica.

Uma vez que as linhas correspondentes para cada espectro foram tomadas, o programa reúne todos os dados, calculando a média de cada dado obtido para cada pixel, gerando uma nova figura padronizada, obtendo assim os dados experimentais na linha azul mostrada na figura 11. Enquanto para a linha vermelha, como foi descrito acima, os parâmetros correspondentes são usados para gerar uma tabela de dados cujos valores normalizados são obtidos pela equação (2.43) de forma que se ajuste a figura dos dados experimentais que representam a linha azul, através da mudança de fase $\Delta\phi_o$ dada pela equação (2.40).

Além do ajuste dos dados teóricos e experimentais, também é possível calcular o índice de refração não linear n_2 descrito na equação (2.41). A figura 13 mostra como os padrões de difração são formados à medida que a intensidade aumenta. O primeiro anel aparece para uma mudança de fase com uma intensidade de $0.67 \text{ GW}/\text{cm}^2$, um segundo anel aparece constantemente enquanto a intensidade aumenta ao seu valor máximo no laser,

gerando saturação para a quantidade de anéis gerados. A discrepância entre os picos de intensidade correspondentes dos anéis espectrais entre os valores teóricos e experimentais das figuras 13c–f é dada à média obtida nas traças da coleta de dados do espectro.

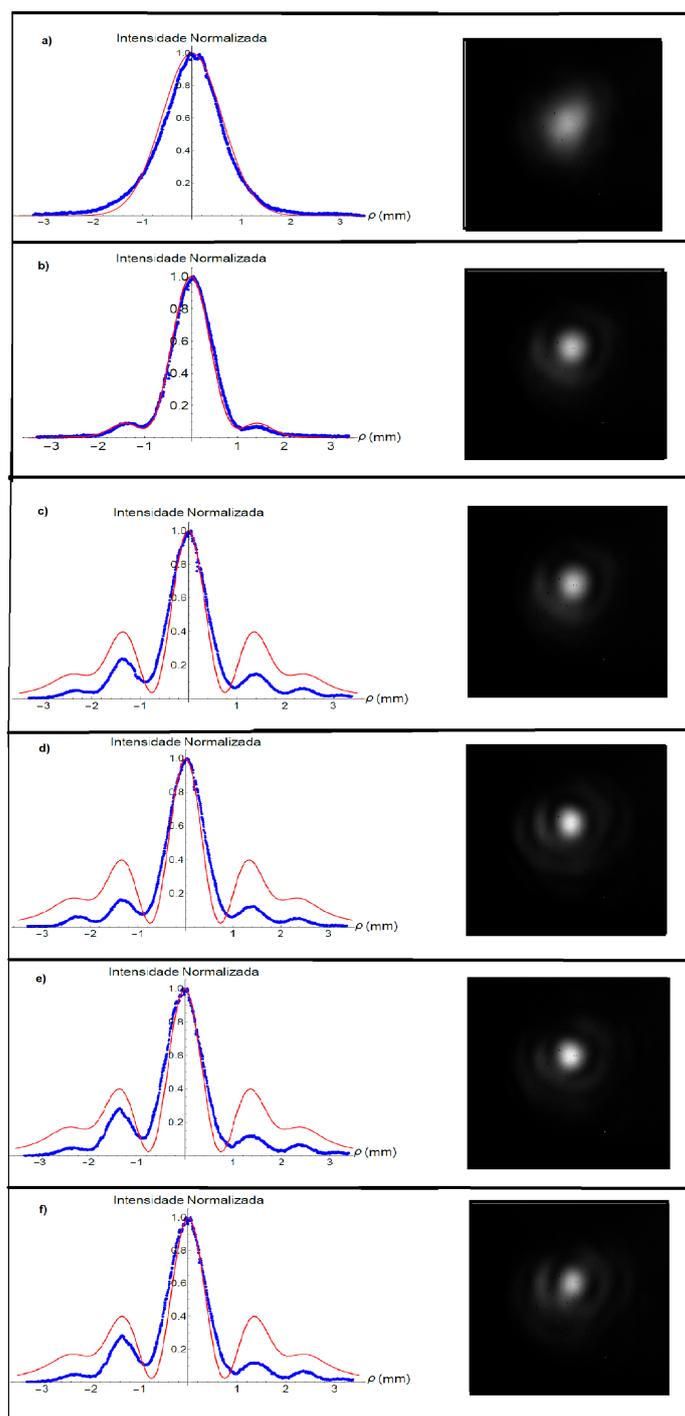
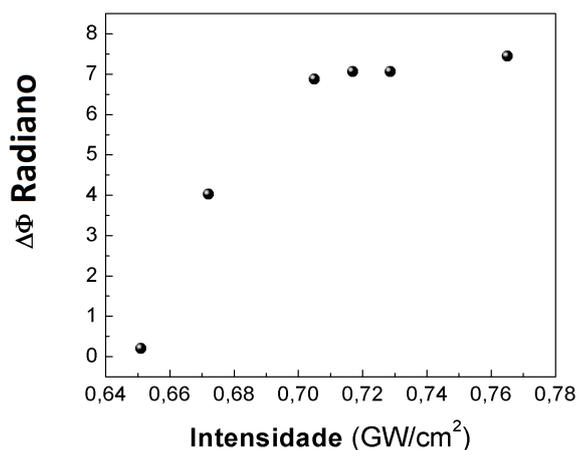
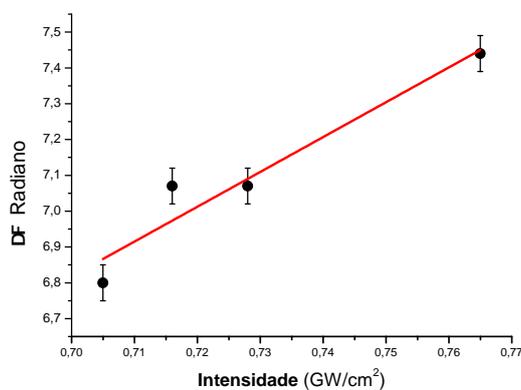


Figura 13 – Padrão de difração de um feixe gaussiano com sua respectiva distribuição de intensidade produzido por um coloide contendo nanopartículas de prata em Tolueno C_7H_8 , em uma cubeta de 1 mm, para um fator de preenchimento $f = 6.0 \cdot 10^{-4}$ nas intensidades: a) $I = 0.65 \text{ GW/cm}^2$; b) $I = 0.67 \text{ GW/cm}^2$; c) $I = 0.70 \text{ GW/cm}^2$; d) $I = 0.71 \text{ GW/cm}^2$; e) $I = 0.72 \text{ GW/cm}^2$; f) $I = 0.76 \text{ GW/cm}^2$. As curvas vermelhas foram obtidas pelo ajuste da equação (2.43), as curvas azuis representam os dados experimentais obtidos pela câmera CCD.

Partindo das seguintes medidas de intensidade pico em função da coordenada radial ρ da figura 13, tomamos a mudança de fase $\Delta\phi$ obtida pelo ajuste feito em Matemática e é representado graficamente em função das medidas tomadas de intensidade de pico, como é mostrada na figura 14.



(a)



(b)

Figura 14 – a) Dependência de $\Delta\phi$ em relação à intensidade pico para um coloide contendo nanopartículas de prata em Tolueno. b) Ajuste teórico de $\Delta\phi$ acima da intensidade $I = 0.70 \text{ GW/cm}^2$.

Na figura 14a o deslocamento de fase $\Delta\phi$ aumenta na medida que cresce a intensidade. Para a primeira medida de intensidade $I = 0.65 \text{ GW/cm}^2$ mostrada na figura 13a, não é possível distinguir o fenômeno não-linear, devido a baixa intensidade. A medida

que a intensidade aumenta, uma segunda medida de intensidade $I = 0.67 \text{ GW/cm}^2$ apresentada na figura 13b, começa a mostrar o efeito da auto-modulação de fase, aparecendo o primeiro anel ajustando aos parâmetros experimentais com os teóricos, desta forma começa a apresentar a não linearidade na amostra. Enquanto que para as intensidades entre 0.70 GW/cm^2 até 0.76 GW/cm^2 como é indicado nas figuras, 13c – f apresenta uma ligeira saturação, uma vez que a mudança de fase aumenta muito lentamente à medida que a intensidade aumenta. Enfatizando nessas intensidades de valores de $\Delta\phi$ entre 6.8 e 7.5, a figura 14 b mostra como a mudança de fase cresce proporcionalmente com a intensidade, possibilitando a contribuição do índice de refração não linear n_2 com um valor absoluto de $|n_2| = 5.86 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{GW}$ pelo uso da equação (2.40) para $n = 1$. É importante ressaltar que, devido ao modelo teórico apresentado nesta dissertação, só é possível calcular o valor absoluto no índice de refração n_2 uma vez que quando comparados à literatura, ambos os colóides apresentam um índice de refração auto-desfocalizador. Lembrando que $|n_2| = \frac{3}{4n_0^2\epsilon_0c} |\mathbf{Re}| \chi^{(3)}$ o valor encontrado foi $|\mathbf{Re}| \chi^{(3)} = 4.65 \cdot 10^{-22} \text{ esu}$. Fazendo uma comparação de n_2 nesta dissertação com a literatura [61], o resultado obtido para ser comparado no valor de n_2 foi $n_2 = -9.37 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{GW}$ num fator de preenchimento de $f = 6 \cdot 10^{-4}$.

É muito importante que durante a preparação do colóide se evite impurezas nas ferramentas de trabalho, já que a presença delas pode dificultar a reproduzibilidade da solução que durante o processo da síntese o colóide seja completamente desestabilizado. Durante a síntese, variáveis como a velocidade de agitação, temperatura, entre outras devem ser bem controladas. Se destaca nesta dissertação a velocidade de reação que depende da frequência de contato dos reagentes no passo determinado pela participação do catalisador, que permite a formação das nanopartícula de prata. Nesta dissertação, como teste, o catalisador de brometo de tetradodecilamônio ($C_{48}H_{100}BrN$) foi usado, ampliando a probabilidade de colisão e agregação dos átomos de prata metálicas gerando nanopartículas de diferentes tamanhos maior entre 40 a 100 nm diferentemente do que ocorre com o catalisador convencional de brometo de tetrabutilamônio ($C_{16}H_{36}BrN$). No processo convencional uma distribuição das nanopartículas de prata no colóide apresenta diâmetro meio de $\approx 9 \text{ nm}$. Então o espectro de absorção mostra um estreitamento da banda de plasmons por volta dos 400 nm. Normalmente a localização de **SPR** está centrada na proximidade nos comprimentos de onda entre 415-425 nm [64, 65], mas a

ablação por laser melhora a homogeneidade de tamanhos, o tamanho médio das partículas é reduzido e a não-linearidade aumenta. Também pode ser observado conseqüentemente que essa ressonância se desloca em direção a um menor comprimento de onda próximo de 415 nm (no caso de prata não agregada) [66]. Este parâmetro foi baseado em uma variedade de estudos teóricos e experimentais [67, 68]. Utilizou-se uma solução coloidal de tolueno C_7H_8 e nanopartículas de prata, que apresenta índice de refração não-linear n_2 , como meio de auto-desfocalização.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho os resultados obtidos permitem expor as seguintes conclusões;

- Obtivemos o desenvolvimento teórico e experimental através do modelo de difração de Fresnel-Kirchhof. Na abordagem do campo distante, o efeito óptico não linear de um coloide com nanopartículas de prata é mostrado. Usando um laser sobre o coloide em um comprimento de onda de 532 nm e uma largura de banda de 80 picossegundos para evitar efeitos térmicos sob a amostra, a resposta óptica do coloide é descrita pelo efeito de auto-modulação da fase espacial pelo anéis concêntricos aparecidos nas diferentes medidas obtidas das intensidades de pico do laser.
- A família dos sais de tetraalquilamônio é utilizada como catalisadores durante a síntese coloidal. Nesta dissertação, o catalisador de brometo de tetradecilamonio ($C_{48}H_{100}BrN$) pertencente nesta família de sais é utilizado como teste, obtendo uma estabilidade menos eficiente na formação de nanopartículas de prata.
- O modelo teórico mostrado nesta dissertação, permite a partir dos parâmetros experimentais, determinar o valor absoluto do índice de refração não-linear como $|n_2| = 5.86 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{GW}$, onde o resultado obtido tem a ordem de grandeza em experiências anteriores. Mas não é possível concluir que o coloide apresenta propriedades de auto-desfocalizador ou focalizador. Por enquanto a experiências realizadas por outros autores, sabemos que este coloide conformado por nitrato de prata em água, no comprimento de onda utilizado (532 nm), é auto-desfocalizador.

Referências

- [1] Kerker, M. J. (1987). Classics and classicists of colloid and interface science: 6. John Tyndall Colloid and Interface Science, 119, 602-604.
- [2] Zimehl, R.; Lagaly, G.; and J. Ahres. (1990). Colloid Polym. Sci, 268 , 924.
- [3] Hiemenz, C. (1977). Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York.
- [4] Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V.; Muller, V. M. (1987). Theory of Stability of Lyophobic Colloids, En Derjaguin. Libgen Librarian.; Surface Forces (pp. 293-310). US: Springer.
- [5] Liaw, Woei, J.; Tsai, Wen, S.; Lin, Hsun, H.; Yen, Chen, T.; Chen, Renn, B. (2012). Wavelength-dependent Faraday-Tyndall effect on laser-induced microbubble in gold colloid, JQSRT, 113, 17, 2234-2242.
- [6] Hulst, H. C. (1957). Light scattering by small particles. New York: Willey.
- [7] Kreibig, U.; Zacharias, P. (1970). Surface Plasma Resonances in Small Spherical Silver and Gold Particles, Phys, 231, 128.
- [8] Ricard, D.; Roussignol, P.; Flytzanis, C. (1985). Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids, Opt. Lett, 10, 511.
- [9] Frank, A. J.; Cathcart, N.; Maly, K. E.; and Kitaev, V. (2010). Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties: A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles, J. Chem. Educ.; 87 (10), 1098–1101.
- [10] Homola, J.; Yee, S. S. (2008). Surface plasmon resonance sensors: review, species. Chem. Rev, 54. 108, 462-493.

-
- [11] Sonvico, F. Dubernet, C.; Colombo, P.; Couvreur, P. (2005). Metallic Colloid Nanotechnology, Applications in Diagnosis and Therapeutics, *Current Pharmaceutical Design*, 11, 16, 2091-2105.
- [12] Brown, C. M.; Bulović, P. R.; and Bawendi M. G. (2014). Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, *Nature Materials* 13, 796–801.
- [13] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C.; and Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics, *Phys.Rev.Lett.* 7.4, 118-120.
- [14] Siegman. A.E. (1986). *Lasers* University Science Books, Chap. 10.
- [15] Rabin, H. (1975). *Quantum Electronics, Volume 1 Part A*, Libgen Librarian. Chapter 2: Theory of Nonlinear Optical Susceptibilities, Christos Flytzanis, New York: London.
- [16] Boyd, R. W. (2008). Chapter 1: The Nonlinear Optical Susceptibility, 1.5.5 Kleinman's Symmetry, *Nonlinear optics*, Third Edition. (pp. 38-39). US: Academic Press.
- [17] Norman, P.; Ruud, K. (auth.), Papadopoulos, M. G.; Sadlej, A.J.; Leszczynski, J. (eds.). (2006). *Non-Linear Optical Properties of Matter: From Molecules to Condensed Phases*, Springer Netherlands.
- [18] Butcher, P.N.; Cotter, D. (1990). *the elements of nonlinear optics*, Cambridge University Press.
- [19] Weinberger, P. (2008). John Kerr and his effects found in 1877 and 1878, *Phil. Mag. Let.* 88, 12, 897–907.
- [20] Wright, E. M.; Stegeman, G. I.; Seaton, C. T.; Moloney, J. V.; Boardman, A. D. (1986). Multisoliton Emission from a Nonlinear Waveguide, *Phys. Rev. A* 34, 4442.

- [21] Prusty, S.; Mavi, H. S.; and Shukla, A. K. (2005). Optical nonlinearity in silicon nanoparticles: Effect of size and probing intensity, *Phys. Rev. B* 71, 113-313.
- [22] Born, M.; and Wolf, E. (Pergamon, Oxford, 1980). *Principles of Optics*, 6th ed.
- [23] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. Wiley, New York, 393-399.
- [24] Zhang, J. Z. (1997). Ultra fast studies of electrodynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: Effects of size and surface, *Acc. Chem. Res.*;30, 423–429.
- [25] Alivisatos, A. P. (1996). Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals *J. Phys. Chem*, 100, 13226-13239.
- [26] Infobae. (2017). Tendencias. Argentina; <https://www.infobae.com/tendencias/2017/05/01/nanotecnologia-en-el-siglo-iv-la-misteriosa-copa-bicolor-de-licurgo/>,
- [27] Marzán, L. M. (2004). Nanometals formation and color, *Materials Today*, 26.
- [28] Marie, C. D.; Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology , *Chem. Rev.*; 104 (1), 293–346.
- [29] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; and Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment., *J. Phys. Chem. B*: 107, 668-677.
- [30] Gehr, R. J.; and Boyd, R. W. (1996). Optical Properties of Nanostructured Optical Materials, *Chem. Mater.* 8, 1807-1819.
- [31] Science in the City. (2016). The Brain Bank North West Making Metals (More) Interesting, (<https://thebrainbank.scienceblog.com/2016/02/13/making-metals-more-interesting/>),
- [32] Campbell, D. J.; and Xia, Y. (2007). Plasmons: why should we care?, *Journal of Chem. Ed.*:

- 84, 91-96.
- [33] Pileni, M.P. (2011). Supra- and nanocrystallinities: a new scientific adventure., *J Phys Condens Matter*. 2011 Dec 21; 23(50): 503102.
- [34] Lermé, Jean.; Baida, H. Bonnet, C.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Aurélien, C.; Maioli, P.; Fatti, N.; Vallée, F.; and Pellarin, M. (2010). Size Dependence of the Surface Plasmon Resonance Damping in Metal Nanospheres., *J. Phys. Chem. Lett.*; 1(19), 2922–2928.
- [35] Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of Interface and Colloid Science* 1st ed. Academic Press volume 2. 208.
- [36] Narayanan, R.; and El-Sayed, M. A. (2003). Effect of Catalysis on the Stability of Metallic Nanoparticles: Suzuki Reaction Catalyzed by PVP-Palladium Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*; 125, 27, 8340–8347.
- [37] García de Vicuña, I. T. (2008). Tema 7: Macromoléculas y coloides, *Química Molecular Estadística I*. (58-59).Madrid: Ed. Síntesis.
- [38] Grieve, K.; Mulvaney, P.; Grieser, F. (2000). Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 168-172.
- [39] Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [40] Wang, H.; Qiaoa, X.; Chena, J.; Ding, S. (2005). Preparation of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 256, 111-115.
- [41] Kholoud, M. M.; Abou, E. L.; Eftaiha, A.; Abdulrhman, A.; Reda, W. A. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles., *Arab. J. Chem.*; 3, 135–140.
- [42] Sipe, J. E.; and Boyd, R. W. (1992). Nonlinear susceptibility of composite optical materials in the Maxwell Garnett model, 46, 3.

- [43] Boyd, R. W.; Gehr R. J.; Fischer, G. L.; and Sipe, J. E. (1996). Nonlinear optical response of layered composite materials , *Pure Appl. Opt.* 5, 505.
- [44] Semchenko, I. (2001) *Electromagnetismo of bi-anisotropic materials: Theory and applications (electrocomponent science monog)*, 1std.ed. Routledge.
- [45] Gómez, L. A.; Araújo, C. B.; Silva, A. M. B.; and Galembeck, A. J. (2007). Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles , *Opt. Soc. Am. B* 24, 136.
- [46] Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics*, New York: John Wiley.
- [47] Stratton, J. A. (2007). *Electromagnetic Theory*, USA: IEEE Press
- [48] Kreibig, U.; Vollmer, M. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin: Springer-Verlag.
- [49] Coherent, Inc. (1990), *Operator's Manual Model 7800 Q-Switch* , Palo Alto-California, Coherent.
- [50] Paschotta, R. (2008), *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 2 Volume Set, Texas-United States, Wiley-VCH.
- [51] Mosser, B.; Carry, B.; Gonzalez, M.; Rodrigues, M.; Seoane, L. (2008). *Instrumentación, Cámara CCD : principio*. Paris: Ventanas Abiertas al Universo. (<https://media4.obspm.fr/public/VAU/instrumentacion/instrumento/ccd/camara-ccd/APPRENDRE.html>)
- [52] Lee, P. C.; Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.*; 86, 3391–3395.
- [53] Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. Th. G.; (1948). *Theory of the stability of lyophobic colloids*,

- New York- Amsterdam, Elsevier. Publishing Company, INC.
- [54] Rodríguez, E. (2012). Síntesis, propiedades y funcionalización de clústeres metálicos, (Tese de doutorado). Universidade de Santiago de Compostela, España.
- [55] ClintJ, H.; et al.; Faraday. (1993). Synthesis and characterisation of colloidal metal and semiconductor particles prepared in microemulsions *Discuss. Chem. Soc.* 95, 219.
- [56] Ratyakshi.; Chaunanr, P. (2009). Colloidal Synthesis of Silver Nano Particles *Asian Journal of Chemistry* 21, 10, 113-116.
- [57] Roth, J. D.; Weaver, M. J. (1992). Role of double-layer cation on the potentialdependent stretching frequencies and binding geometries of carbon monoxide at platinum-nonaqueous interfaces. *Langmuir* , 8 ,5, 1451-1458.
- [58] Wuithschick, et al. (2013). Size-Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles Based on Mechanistic Understanding *Chem. Mater.*; 25 (23), 4679–4689.
- [59] Mirgorod, Y. A.; and Borodina, V. G. (2013).Preparation and Bactericidal Properties of Silver Nanoparticles in Aqueous Tea Leaf Extract. *Inorganic Materials.* 49, 10, 980–98.
- [60] Mirgorod, Y. A.; Borodina, V. G.; Borsch, A. (2013).Investigation of interaction between silver ions and rutin in water by physical methods.*Biophysics.* 58, 6, 743–747.
- [61] Reyna, A. S. (2012). Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em coloides metálicos (Mestrado). UFPE, Recife-Brasil.
- [62] Mohanty, J.; Palit, D.; Shastri, L. V.; Sapre, A. V. (2000). Pulsed laser excitation of phosphate stabilised silver nanoparticles *Proc. Indian Acad. Sci.* 112, 63.
- [63] Lucena, E.; F, Araújo, C. B. (2007). High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. 24, No.12.

- [64] Brause, R.; Moltgen, H. and Kleinermanns, K. (2002). Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. *Appl. Phys. B* 75, 711.
- [65] Ganeev, R. A.; Ryasnyansky, A.I.; Kamalov S.R.; Kodirov, M.K.; Usmanov, T.; and J. (2001). Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals *Phys. J. Phys. D: Appl. Phys.* 34, 1602–1611.
- [66] Karpov, S. V.; Popov, A. K. and Slabko, V. V. (1966). Optical Spectra of Silver Colloids Within the Framework of Fractal Physics *JETP Lett.* 97–101.
- [67] Slabko, V. V.; Karpov, S. V.; Li Z. Z.; V. I.; Zhenhuat, G.; Lu, D.; Fan, Y.; An, C.; and Popov, A. K. (1993). Photostimulated aggregation of ultradispersoidal silver particles into fractal clusters *J. Phys.: Condens. Matter* 5, 7231–9.
- [68] Shalaev, V. M.; and Shtokman, M. I. (1987). optical properties of fractal clusters *JETP* 509–21.
- [69] Brewer, R. G (1967). Frequency Shifts in Self-Focused Light , *Phys. Rev. Lett.* 19, 8.
- [70] Martin, M. Á. (2015). Apuntes de Óptica Física. Artur Carnicer e Ignasi Juvells Universitat de Barcelona Departament de Física Aplicada i Òptica. DOCPLAYER. (http://docplayer.es/4878256-Apuntes-de-optica-fisica-artur-carnicer-e-ignasi-juvells-universitat-de-barcelona-departament-de-fisica-aplicada-i-optica.htmlshow_full_text).
- [71] Tang, Y.; and Ouyang, M. (2007). Tailoring properties and functionalities of metal nanoparticles through crystallinity engineering, *Nature Materials* 6, 754 - 759.
- [72] Oliveira, A. Popkov, A. Roy, S. (2017). Intensity radial profile in circular images. Wolfram computation meet knowledge: (<http://community.wolfram.com/groups/-/m/t/574455?path=niT8pTdT>).

APÊNDICE A – Automodulação de fase (SPM).

Automodulação de fase (SPM)

O fenômeno que mostra a mudança temporal do índice de refração com a dependência do deslocamento espectral, é chamado Auto modulação de fase. O primeiro estudo do deslocamento espectral feito, foi observado em CS_2 por Brewer em 1967 [69] com um laser de Rubi Q-Switched de uma potência de pico de 100 KW, sendo efeito de auto-focalizado no CS_2 [52]. Observando diferentes espectros de diferentes materiais em tempos da ordem de pico segundos, encontraram que para altas intensidades de energia, o índice de refração num meio, o laser muda em termos da intensidade do pulso que se propaga. Isso acontece em materiais homogêneos quando são afetados pela onda eletromagnética. Só quando a constante dielétrica é obtida com o feixe de diâmetro d propagando-se pelo meio com o índice de refração dada pela equação (2.20). Considerando que $n_2 \mathbf{E}^2$ tem valor positivo, a parte central do feixe experimentará um índice de refração maior que nos extremos, onde a intensidade é menor. O resultado é que o feixe tenderá a focalizar na direção transversal à medida que se propaga pelo material, este efeito é chamado "auto-focalização". Normalmente um feixe de luz apresenta uma divergência angular dentro do meio por onde se propaga com um ângulo $\theta = 1.22\lambda n_0 d$, mas em altas intensidades o meio tem efeito não linear. Seja o caso particular para um feixe pulsado e assumindo-se o tempo de pulso grande em comparação com o tempo de subida e relaxamento τ do índice de refração, a equação para o índice de refração em um laser pulsado fica como

$$n = n_0 + \frac{n_2}{\tau} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{(t-f)}{\tau}} \mathbf{E}^2(f) df, \quad (\text{A.1})$$

onde f indica a posição do pico do pulso, \mathbf{E} é o campo elétrico em termos do perfil gaussiano temporal do laser pulsado incidente descrito como

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos(\omega_0 t - kz) \quad (\text{A.2})$$

sendo τ a largura da onda, \mathbf{E}_0 a amplitude do campo elétrico e ω_0 a frequência. Quando o campo passa pelo meio, a onda gerada pela mudança do índice de refração modifica os parâmetros na fase é dado por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos(\varphi), \quad (\text{A.3})$$

a fase da função cosseno de onda pode se escrever como $\varphi(z, t) = \omega_0 t - \Delta\Phi(t)$, a fase em alguma posição z é dada por $\varphi(z, t) = \omega_0 t - n_2(t)z/c$. Considerando ainda que o efeito Kerr óptico é instantâneo, a mudança de índice de refração em conformidade com o perfil de intensidade de pulso, é máxima na parte central da mesma. A variação no percurso óptico L resulta em uma mudança de fase,

$$\Delta\Phi(t) = \frac{2\pi L n_2 I(t)}{\lambda} \quad (\text{A.4})$$

e que por sua vez leva ao alargamento espectral do pulso. Isto é conhecido como auto modulação de fase (SPM). A frequência instantânea resultante do SPM está definida como $\omega = \partial\Delta\Phi/\partial t$ de modo que obtemos a equação

$$\omega_\varphi = \omega_0 - n_2 \frac{\partial I}{\partial t} = \omega_0 - \Delta\omega_t \quad (\text{A.5})$$

onde ω_φ é a frequência instantânea pode ser definida como a derivada parcial temporal, mostrando a frequência ω_φ da onda óptica que leva ao pulso durante a propagação, e $\Delta\omega_t$ é

$$\Delta\omega_t = \frac{2\pi L n_2}{\lambda} \frac{dI(t)}{dt}. \quad (\text{A.6})$$

Além disso, se o índice de refração é agora uma função da intensidade, n_2 é o índice de refração não linear sendo proporcional a $\chi^{(3)}$ do meio, e a intensidade é uma função do tempo. Este efeito é conhecido como chirping, sendo este um parâmetro que descreve como a frequência aumenta linearmente para $\omega_\varphi > 0$, ou diminui com o tempo para $\omega_\varphi < 0$, deslocando portanto seu conteúdo espectral de frequências ocupando uma determinada largura de banda em torno da frequência da onda gerada.

APÊNDICE B – Formula de Fresnel-Kirchhoff

Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Etiam lobortis facilisis sem. Nullam nec mi et neque pharetra sollicitudin. Praesent imperdiet mi nec ante. Donec ullamcorper, felis non sodales commodo, lectus velit ultrices augue, a dignissim nibh lectus placerat pede. Vivamus nunc nunc, molestie ut, ultricies vel, semper in, velit. Ut porttitor. Praesent in sapien. Lorem ipsum dolor sit amet, consectetur adipiscing elit. Duis fringilla tristique neque. Sed interdum libero ut metus. Pellentesque placerat. Nam rutrum augue a leo. Morbi sed elit sit amet ante lobortis sollicitudin. Praesent blandit blandit mauris. Praesent lectus tellus, aliquet aliquam, luctus a, egestas a, turpis. Mauris lacinia lorem sit amet ipsum. Nunc quis urna dictum turpis accumsan semper.

Formula de Fresnel-Kirchhoff

O apêndice seguinte baseou-se nas notas da óptica física escritas pelo Carnicer A. e Juvells I. da Universidade de Barcelona em 2003, dando a conhecer os fundamentos básicos da teoria na integral de aproximação de Fresnel-Fraunhofer. "Sommerfeld definiu a difração como uma propagação não retilínea da luz que não pode ser interpretada a partir das leis da reflexão e refração. Grimaldi, no século XVII, foi o primeiro a observar fenômenos difratados: por passagem de um feixe de luz através de uma abertura feita numa tela notou que, ao projetar o feixe para outra tela, passagem da área iluminada para a área sombreada não era abrupta (Como seria devido á propagação retilínea). Anos mais tarde, em 1818, Fresnel fez a primeira tentativa para explicar os fenômenos de difração baseando-se em algumas modificações arbitrárias do princípio de Huygens. Em 1882, Kirchhoff propôs a explicação dos fenômenos da difração em termos da teoria escalar. Sua teoria tem desvantagens formais de natureza matemática, que foram resolvidos por Sommerfeld em 1894, ao introduzir algumas modificações na teoria anterior. A teoria escalar é suficientemente rigorosa para explicar a maioria dos resultados experimentais macroscópicos. Embora seja uma simplificação que ignora o caráter vetorial dos campos

eletromagnéticos, a teoria escalar funciona com êxito quando as aberturas são maiores do que o comprimento de onda da luz e quando as distâncias são suficientemente grandes. Sob estas condições, a polarização do campo eletromagnético não é relevante e, portanto, pode ser omitido o formalismo vetorial." (Carnicer et al, 2003, p.76)

A equação de uma onda escalar perfeitamente monocromática é dada por $U(\mathbf{r}, t) = U(\mathbf{r})e^{-i\omega t}$, onde $\omega = 2\pi f$ e f é a frequência, verifica a equação de onda que se propaga no vácuo. Conseqüentemente, a amplitude complexa (parte espacial) $U(r)$ cumpre a equação de Helmholtz $\Delta U(\mathbf{r}) = -k^2 U(\mathbf{r})$ onde $k = 2\pi/\lambda$. A teoria escalar de difração é definida usando o teorema de Gauss sendo $U(P)$ e $G(P)$ duas funções que assumem valores complexos, com as duas primeiras derivadas contínuas dentro da região \mathbf{V} delimitada pela superfície S como é mostrado na Figura 15.

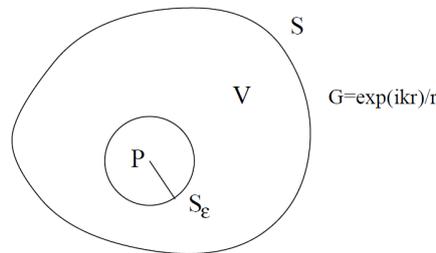


Figura 15 – Geometria utilizada na obtenção do teorema de Green [70]

No problema abordado, U é a solução espacial da equação de onda e G é a função de Green que é usada com uma função auxiliar. A notação $\frac{\partial}{\partial n}$ refere-se à derivada de G e U de acordo com a direção normal à superfície. Sendo $G = \frac{e^{ikr}}{r}$, para evitar a descontinuidade em $r = 0$, o ponto P é excluído da região em V rodeado pela superfície esférica S_ϵ com um raio infinitesimal ϵ . Assim, a nova superfície de integração é $s' = s + s_\epsilon$ e o novo volume definido por S_ϵ ficara como $v' = V + v_\epsilon$. A função G é uma onda esférica e tem amplitude igual a unidade, e, portanto, também verifica a equação de Helmholtz $\Delta G = -k^2 G$. Aplicando o teorema de Green na região v' obtemos

$$\int_{V'} [G\Delta U - U\Delta G] dV = \int_{s'} \left[G \frac{\partial U}{\partial n} - U \frac{\partial G}{\partial n} \right] ds. \quad (\text{B.1})$$

Para solução da integral sobre a superfície s_ϵ , fazendo $ds = r^2 d\Omega$ onde $d\Omega$ é o diferencial

do ângulo sólido e o $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}$, encontramos que

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} - \int_{s\varepsilon} U \frac{1}{\varepsilon} \frac{e^{ik\varepsilon}}{\varepsilon} \varepsilon^2 d\Omega = -U(P) \int_{s\varepsilon} d\Omega = -4\pi U(P). \quad (\text{B.2})$$

Substituindo na equação (B.1) e considerando, além disso, a continuidade em $U(P)$ temos que

$$U(P) = \frac{1}{4\pi} \int_s \left[\frac{\partial U}{\partial n} \frac{e^{ikr}}{r} - U \frac{\partial}{\partial n} \left[\frac{e^{ikr}}{r} \right] \right] ds. \quad (\text{B.3})$$

Este resultado é conhecido como o teorema integral de Helmholtz - Kirchhoff.

O teorema de Helmholtz-Kirchhoff pode ser empregado para resolver problema de difração escalar quando uma onda passa através de uma abertura feita numa superfície plana. Considerando agora a superfície S rodeando o ponto de observação P , a superfície S vai ser subdivida em duas seções assim $s = s_1 + s_2$, onde s_1 corresponde ao plano que tem uma abertura Ξ e s_2 é uma superfície esférica centrada em P com raio muito grande. A primeira coisa para fazer é avaliar a integral da equação (B.3) na superfície s_2 ao trabalhar com luz monocromática e mesmo assim, o comprimento de coerência infinito. Uma vez que a onda propaga na velocidade da luz, a contribuição da integral sobre s_2 pode não ser desprezível. Para esclarecer isso, se calcula o limite quando $r \gg \lambda$ e obtemos que

$$U(P) = \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{1}{4\pi} \int_{s_2} e^{ikr} \left[\frac{\partial U}{\partial n} - ikU \right] r^2 d\Omega, \quad (\text{B.4})$$

onde $ds = r^2 d\Omega$ e a derivada no sentido normal (radial) G , no valor de s_2 é dado por

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \left[\frac{1}{r} - ik \right] \frac{e^{ikr}}{r} \approx ikG. \quad (\text{B.5})$$

No caso em que a integral é zero temos que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left[\frac{\partial U}{\partial n} - ikU \right] = 0 \quad (\text{B.6})$$

esta condição é verdade se $U = \frac{Ae^{ikr}}{r}$ por uma onda esférica. Agora para avaliar a integral sobre S_1 , Kirchhoff aplica as seguintes condições para executar o cálculo:

1. O campo de U e a sua derivada normal toma os mesmos valores na abertura Ξ na presença ou não de superfície s_1 .

2. Na superfície s_1 e Ξ fora, U e suas derivadas normais são zero. Esta condição permite a integral ser feita apenas para a geometria de Ξ .

Para realizar o cálculo, supomos que a luz que entra na abertura corresponde a uma onda esférica $p_2 = \frac{Ae^{ikr}}{R}$ proveniente de um ponto como é descrita pela Figura B

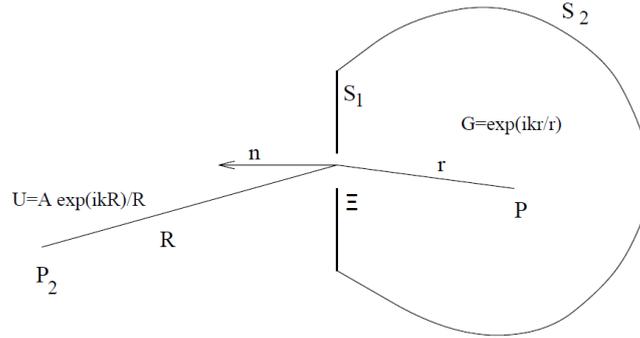


Figura 16 – Geometria de Fresnel-Kirchhoff [70]

As derivadas de G e U em Ξ são

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \left(ik - \frac{1}{r} \right) \frac{e^{ikr}}{r} \approx ikG \cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial U}{\partial n} \approx ikU \cos(\mathbf{n}, \mathbf{R}), \quad (\text{B.8})$$

onde $\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r})$ e $\cos(\mathbf{n}, \mathbf{R})$ são os cossenos dos ângulos formados pelo vetor normal entre Ξ e os vetores de \mathbf{r} e \mathbf{R} . Portanto a difração fundamental neste caso é

$$U(P) = \frac{A}{2i\lambda} \int_{\Xi} \frac{e^{ik(r+R)}}{r+R} [\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) - \cos(\mathbf{n}, \mathbf{R})] ds. \quad (\text{B.9})$$

A equação (B.9) é conhecida como fórmula de Fresnel-Kirchhoff. Esta fórmula dá a expressão do campo escalar difratado por meio de qualquer abertura iluminada por uma onda esférica. Esta equação é simétrica sobre a fonte ou o ponto de observação. Para ângulos pequenos, o fator de obliquidade é próximo a um, este é $\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \approx 1$ e $\cos(\mathbf{n}, \mathbf{r}) \approx -1$.

considerando agora os eixos coordenados (x_0, y_0) na tela que contém a abertura Ξ . O eixo

z é o eixo normal ao plano da abertura, consideremos também que em $z = 0$. Os pontos do plano normal ao eixo z , que contém o ponto de observação P , tem as coordenadas (x, y, z) . A distância de observação Z será muito maior do que as distâncias transversais envolvidas e, por conseguinte, pode-se considerar que o fator de obliquidade é próximo da unidade. Escrevendo o fórmula de Fresnel-Kirchhoff em coordenadas cartesianas, temos

$$\begin{aligned} U(P) &= \frac{1}{i\lambda} \int_{\Xi} U(\Xi) \frac{e^{ikr}}{r} \\ &= \frac{1}{i\lambda} \int_{\Xi} U(x_0, y_0, 0) \frac{e^{ik\sqrt{(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2 - z^2}}}{\sqrt{(x-x_0)^2 - (y-y_0)^2 - z^2}}. \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

A distância entre um ponto da abertura $(x_0, y_0, 0)$ e o ponto de observação $P(x, y, z)$ é dada por

$$r = Z \sqrt{1 + \frac{(x-x_0)^2}{z^2} + \frac{(y-y_0)^2}{z^2}}. \quad (\text{B.11})$$

Se for verificado que $(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 \ll z^2$ se consegue aproximar r por z no denominador. No entanto, o termo da exponencial complexa na integral varia muito rapidamente (devido a $2/\lambda$), e, por conseguinte, um pequeno erro na avaliação de r , pode ser um grande erro na estimativa do ângulo. Simplificando adequadamente a expressão dentro da integral de difração, desenvolvemos r numa série de Taylor. Assim a equação (B.10) fica

$$\begin{aligned} U(x, y, z) &= \frac{e^{ikz}}{i\lambda z} \int_{\Xi} U(x_0, y_0, 0) e^{\left[\frac{ik}{2z}((x-x_0)^2 + (y-y_0)^2)\right]} dx_0 dy_0 \\ &= \frac{e^{ikz}}{i\lambda z} e^{\frac{ik}{2z}(x^2 + y^2)} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x_0, y_0) e^{\frac{ik}{2z}(x_0^2 + y_0^2)} e^{-2\left(\frac{x}{\lambda z}\right)x_0 + \frac{i}{\lambda z}y_0} dx_0 dy_0, \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

definindo $\Psi(x, y) = U(x, y, 0)G(x, y)$ onde $G(x, y)$ é a função que descreve a geometria de Ξ . Uma vez que o campo elétrico é zero fora da abertura, podemos entender os limites de integração de ∞ a $-\infty$. Os limites de integração correspondem à abertura Ξ . Quando a distância de observação z é muito grande, a expressão exponencial que está dentro da integral $e^{\frac{ik}{2z}(x_0^2 + y_0^2)}$ tende a um. É necessário notar que as dimensões da abertura Ξ devem ser pequenas comparado com Z . Por isso, o termo exponencial quadrático fora da integral não desaparece. Quando são verificadas essas condições podemos dizer que se trabalha nas condições de difração de Fraunhofer.

APÊNDICE C – Esfera condutora na presença de um campo elétrico.

Seja uma esfera condutora de raio a com constante dielétrica ϵ_i situada em um meio infinito de constante dielétrica ϵ_h . Neste meio, aplica-se um campo elétrico estático e uniforme E_m , na direção z , como mostrado na figura 17. Nosso principal objetivo é calcular o campo elétrico fora da esfera [46]. O fato de que o campo eletrostático

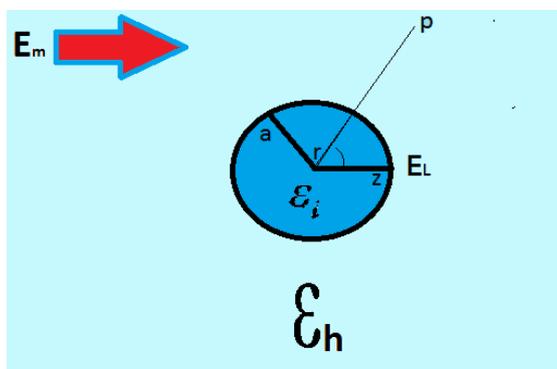


Figura 17 – Esfera submetida a um campo elétrico uniforme E_m

ser irrotacional nos permite introduzir o potencial elétrico. Assim, o campo elétrico, independente do tempo pode ser descrito como

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi, \quad (\text{C.1})$$

onde ϕ é o potencial eletrostático assim o gradiente em coordenadas esféricas fica

$$\nabla\phi = \hat{r}\frac{\partial\phi}{\partial r} + \hat{\theta}\frac{1}{r}\frac{\partial\phi}{\partial\theta} + \hat{\phi}\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial\phi}{\partial\phi}. \quad (\text{C.2})$$

Dado que a esfera está submetida a um campo paralelo, ao eixo z , o uso deste potencial nos permite a obtenção das simetrias do problema. Se E_m é a amplitude do campo elétrico aplicado aproximadamente constante no tempo, então: $\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t} = 0$ e $\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} = 0$ assim, as equações de Maxwell, ignorando as equações magnetostáticas de modo que estamos interessados na determinação do campo elétrico dentro e fora da esfera metálica, as

equações se resumem a $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ e $\nabla \times \mathbf{E} = 0$, pela equação (C.8) a equação de Laplace e dada como $\nabla^2 \phi = 0$. A solução geral para o potencial em coordenadas esféricas com simetria azimutal é dado por

$$\phi_s(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n r^n + \frac{b_n}{r^{1+n}}) P_n(\cos \theta) \quad (\text{C.3})$$

para $n = 1$, então P_1 é o polinômio de Legendre e n o índice inteiro [46]. Usamos as condições de contorno na solução geral o campo elétrico \mathbf{E} dentro da esfera metálica e o campo elétrico fora da esfera são diferentes. Além disso, esfera não será afetada para distâncias afastadas com $r \rightarrow \infty$ pelo campo elétrico incidente \mathbf{E} . Outra condição que garante a continuidade da função \mathbf{E} e na interface entre a esfera e o meio $r = a$, onde a é o radio da esfera.

Dado para a esfera **dielétrica** com ϵ_i , o potencial no interior da esfera tem a forma de

$$\phi_{int} = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^n P_n(\cos \theta). \quad (\text{C.4})$$

Usando as condições de fronteira $\phi_{int} = \phi_{ext}$ e $\epsilon_h \frac{\partial \phi_{ext}}{\partial r} = \epsilon_i \frac{\partial \phi_{int}}{\partial r}$, os parâmetros b_n são agora

$$a_0 = b_0 = 0, \quad a_1 = \frac{3\epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} E_m, \quad b_1 = \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} r_1^3 E_m, \quad a_n = b_n = 0, \quad n > 1.$$

Os potenciais para ϕ_{ext} e ϕ_{int} são

$$\phi_{ext} = -E_m r \cos \theta + \frac{\epsilon_i - \epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} r_1^3 \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (\text{C.5})$$

e

$$\phi_{int} = -\frac{3\epsilon_h}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} E_m r \cos \theta. \quad (\text{C.6})$$

fazendo uso da equação C.2, o campo elétrico E_{int} em [71] dentro da esfera é dado como

$$E_{int} = -\frac{\partial \phi}{\partial Z} = \frac{3\epsilon_i}{\epsilon_i + 2\epsilon_h} E_m \quad (\text{C.7})$$

No caso da esfera **condutora**, fazendo uso do campo elétrico aplicado escrito em coordenadas esférica o potencial escalar eletrostático, obtemos que

$$\phi_0 = -E_m z = -E_m a \cos \theta = -E_m r P_1(\cos \theta) \quad (\text{C.8})$$

Seja P um ponto qualquer, podemos mensurar o potencial externo ϕ_{ext} externo numa distância r da esfera. Devido às cargas induzidas na superfície temos:

$$\phi_{ext} = \sum_{n=0}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{r^{n+1}}, \quad (C.9)$$

onde P_n é o polinômio de Legendre de ordem n e b_n são parâmetros da expansão em série. Dado que a esfera é metálica, portanto condutora, o potencial resultante na sua superfície é

$$\phi_s = \phi_0 + \phi_{ext}, \quad (C.10)$$

e substituindo as equações (C.8) e (C.9) em (C.10) temos

$$\phi_s = -E_m a P_1(\cos\theta) + \sum_{n=0}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}}. \quad (C.11)$$

Fazendo uso da expressão (C.8) para os primeiros termos, achamos:

$$\phi_{ext} = \frac{b_0}{a} + \frac{b_1 \cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}} \quad (C.12)$$

onde $P_0(\cos\theta) = 1$ e $p_1(\cos\theta) = \cos\theta$, logo substituindo (C.12) em (C.11) concluímos que

$$\phi_s = -E_m a(\cos\theta) + \frac{b_0}{a} + \frac{b_1 \cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}}. \quad (C.13)$$

Para encontrar os parâmetros b_n , onde $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ da equação (C.13), devemos levar em conta que ϕ_s não é dependente de θ , porque a solução apresenta simetria azimutal e é resolvida pela equação de Laplace. Sendo assim, a equação (C.13) agora terá seguinte forma $\phi_s = b_0/a$ para $b_0 = a\phi_s$ e a equação (C.13) torna se como

$$\phi_s = -E_m a(\cos\theta) + \frac{a\phi_s}{a} + \frac{b_1 \cos\theta}{a^2} + \sum_{n=2}^{\infty} b_n \frac{P_n(\cos\theta)}{a^{n+1}}. \quad (C.14)$$

Para valores de $n > 1$ o termo dentro do somatório pode ser desprezado, e assim, a equação (C.14) fica da seguinte forma:

$$\frac{b_1 \cos\theta}{a^2} - E_m a \cos\theta = 0; \quad \rightarrow \quad b_1 = a^3 E_m. \quad (C.15)$$

Com esses valores, para a esfera condutora, o potencial resultante na sua superfície e em todo o seu interior é uma constante ϕ_s externa, e em pontos onde $r > a$ será dado por

$$\phi_{ext} = -E_m r \cos\theta + \frac{\phi_s a}{r} + E_m a^3 \frac{\cos\theta}{r^2}. \quad (C.16)$$

Utilizando (C.1) e (C.16), podemos calcular o campo elétrico externo á esfera. Para isto, escrevendo o operador ∇ em coordenadas esféricas e lembrando das relações entre as coordenadas esféricas e cartesianas: $\hat{r} = \cos\theta\hat{z} + \sin\theta\hat{y}$ e $\hat{\theta} = -\sin\theta\hat{z} + \cos\theta\hat{y}$ temos que o campo elétrico externo através do potencial escalar externo é dado por

$$\mathbf{E}_{ext} = E_m \cos\theta \hat{r} - E_m \sin\theta \hat{\theta} + \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \cos\theta \hat{r} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \sin\theta \hat{\theta}. \quad (\text{C.17})$$

Substituindo as relações entre as coordenadas esféricas e cartesianas apenas nos dois primeiros termos da equação (C.17), mostra-se que

$$\mathbf{E}_{ext} = E_m \hat{z} + \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \cos\theta \hat{r} - \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_h} E_m \frac{a^3}{r^3} \sin\theta \hat{\theta}, \quad (\text{C.18})$$

logo verificamos que se tivermos $\varepsilon_i = 2\varepsilon_h$ observaremos uma ressonância que é denominada por ressonância de Plasmons de superfície. Também notamos que o campo externo induzido tem um dipolo ao longo do eixo z, cujo momento p (em módulo) é dado por:

$$p = 4\pi\varepsilon_h \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_h)}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_h} a^3 E_m \quad (\text{C.19})$$

Substituindo esta expressão em C.18 temos:

$$\mathbf{E}_{ext} = E_m \hat{z} + \frac{2p \cos\theta}{4\pi\varepsilon_h r^3} \hat{r} - \frac{p \sin\theta}{4\pi\varepsilon_h r^3} \hat{\theta} \quad (\text{C.20})$$

Para pontos muito distantes da nanopartícula temos que, a razão p/r^3 na equação (C.20) é muito pequena.

APÊNDICE D – Programação para o estudo da automodulação de fase (SPM)

Neste apêndice, apresentamos o programa que analisa os dados teóricos e experimentais a serem ajustados. Os primeiros passos do programa foram baseados com a ajuda da comunidade Wolfram [72]. Uma continuação segue um fluxograma das etapas a serem seguidas na construção do programa e o último está anexado ao programa completo.

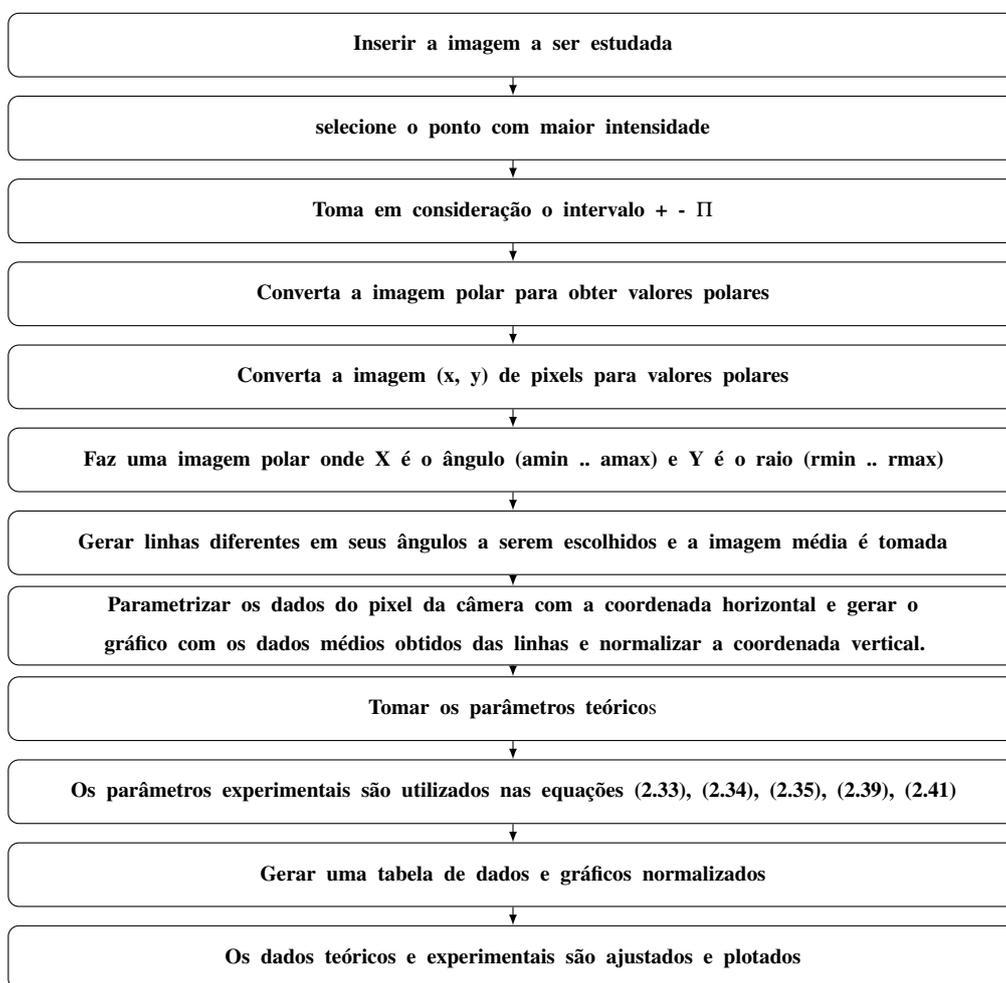


Figura 18 – Fluxograma mostrando os passos do Programa.

```
In[1]:= img = ; (* chama a figura*)
```

```
ImageDimensions[img];
  |dimensões da imagem
center = {667, 598};
{amin, amax} = {0, 2 Pi} + {-Pi, Pi};
  |número... |... |número pi
{rmin, rmax} = {500, 0};
{asz, rsz} = {800, 500};

i2ar[{ai_, ri_}] :=
  N[{Rescale[ai, {0, asz}, {amin, amax}], Rescale[ri, {0, rsz}, {rmin, rmax}]]];
  |v... |redimensionar |redimensionar
ar2i[{a_, r_}] := Round[{Rescale[a, {amin, amax}, {0, asz}],
  |arred... |redimensionar
  Rescale[r, {rmin, rmax}, {0, rsz}]]];
  |redimensionar

fromPolar[{a_, r_}] := center + r * {Cos[a], Sin[a]};
  |cosseno |seno

fromPolarI[{ai_, ri_}] := fromPolar[i2ar[{ai, ri}]];

polarImg = ImageTransformation[img,
  |transformação da imagem
  fromPolarI, DataRange -> Full, PlotRange -> {{0, asz}, {0, rsz}}];
  |intervalo de ... |com... |intervalo do gráfico
polarData = ImageData[polarImg];
  |dados de imagem

process[line_] := {Mean /@ line, Min /@ line, Max /@ line};
  |média |mínimo |máximo
process[line_] := {Mean /@ line, Min /@ line,
  |média |mínimo
  Max /@ line, StandardDeviation /@ line} /; Length[line[[1]]] > 1;
  |máximo |desvio padrão |comprimento

wmin = (i2ar[{1, r}] - i2ar[{0, r}])[[1]] / 2 / Degree;
  |grau
a = 189.5;
```

```

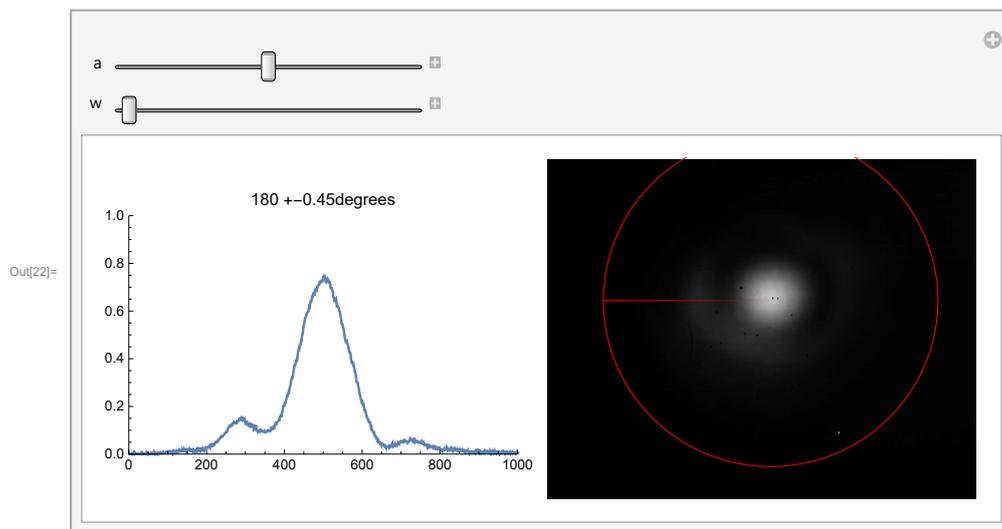
w = 0.2;
Clear[a, w]
Manipulate[Module[{a, w},
  {a, w} = ar2i[{(a - w) Degree, rmin}]; (**)
  {a, w} = ar2i[{(a + w) Degree, rmin}]; (**)
  {a, w} = Clip[#, {1, asz}] & /@ {a, w};
  data = process[polarData[All, a ;; w]];
  Grid[{{
    ListLinePlot[data, PlotLabel -> ToString[a] <> " -" <> ToString[w] <> "degrees",
      ImageSize -> Scaled[1], PlotRange -> {{0, rmin}, {0, 1}},
      Show[img, Graphics[{Red, Circle[center, rmin], Opacity[0.5], Disk[center,
        rmin, {(a - w) Degree, (a + w) Degree}]}], ImageSize -> Scaled[1]
      ]}, ItemSize -> {{Scaled[0.4], Scaled[0.4]}]}],
    {{a, 0}, {0, 360}}, {{w, wmin}, {wmin, 180}}];
g4 = ListLinePlot[data, PlotRange -> {{0, -3}, {0, 1}}];
g4a = ListLinePlot[data, PlotRange -> {{0, 3}, {0, 1}}];
g5 = ListLinePlot[data, PlotRange -> All];
Manipulate[
  Module[{a, w, ainf, wmax, wmin, rinf, data, datain, datafull, data2},
    {a, w} = ar2i[{(a - w) Degree, rmin}];
    {a, w} = ar2i[{(a + w) Degree, rmin}];
    {a, w} = Clip[#, {1, asz}] & /@ {a, w};
    {ainf, rinf} = ar2i[{(a + 180 - w) Degree, rmin}];
    {wmax, rinf} = ar2i[{(a + 180 + w) Degree, rmin}];
    {ainf, wmax} = Clip[#, {1, asz}] & /@ {ainf, wmax};
    data = process[polarData[All, a ;; w]][[1]];

```

```

data2 = process[polarData[All, aiminf ;; aimaxf]][[1]];
datainv = Table[data[[i]], {i, Dimensions[data][[1]], 1, -1}];
datafull = Join[datainv, data2];
Grid[{{ListLinePlot[datafull,
  PlotLabel -> ToString[a] <> " +-" <> ToString[w] <> "degrees",
  ImageSize -> Scaled[1], PlotRange -> {{0, 2 rmin}, {0, 1}},
  Show[img, Graphics[
    {Red, Circle[center, rmin], Opacity[0.5], Disk[center, rmin, {(a - w) Degree,
    (a + w) Degree}]}], ImageSize -> Scaled[1]
  }], ItemSize -> {{Scaled[0.5], Scaled[0.5]}}]},
  {{a, 180}, 0, 360}, {{w, wmin}, wmin, 180}]
tablaperfil[theta_] := Module[{aimin, aimax, ri, data}, (
  {aimin, ri} = ar2i[{(theta) Degree, rmin}];
  {aimax, ri} = ar2i[{(theta) Degree, rmin}];
  {aimin, aimax} = Clip[#, {1, asz}] & /@ {aimin, aimax};
  data = process[polarData[All, aimin ;; aimax]][[1]]]
tablaperfilinv[theta_] := Table[tablaperfil[theta][[i]],
  {i, Dimensions[tablaperfil[theta]][[1]], 1, -1}];
perfilfull[theta_] := Join[tablaperfilinv[theta], tablaperfil[theta + 180]];
ListLinePlot[
  {perfilfull[188], perfilfull[175.5], perfilfull[186]}, PlotRange -> {0, 1}];

```



```

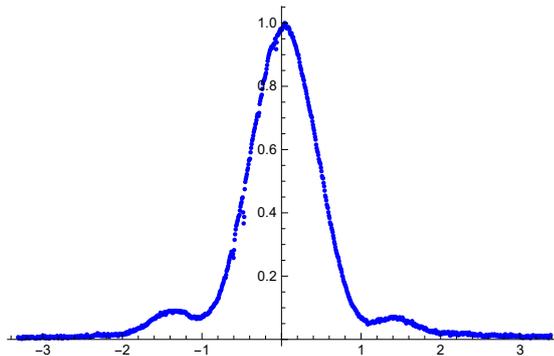
In[27]:=
prom = Mean[{perfilfull[152], perfilfull[325], perfilfull[159]};
           média
Dimensions[prom];
           dimensões
varyy = Flatten[prom];
           achatar
TableForm[varyy];
           forma de tabela
varxx =  $\frac{0.001 * 6.7}{1} * (\text{Range}[1, 1000, 1] - 495)$ ;
           intervalo

Dimensions[varxx];
           dimensões
varyNn = varyy / Max[varyy];
           máximo
(*Position[varyN, Max[varyN]] *)
           posição máximo
data3 = Transpose[{varxx, varyNn}];
           transposição
data2 = data3[[ ; ; 1]];
gk = ListPlot[data2, PlotRange → All,
             PlotStyle → {Directive[Blue, PointSize[0.008]]}];
           estilo do gráfico diretiva azul tamanho do ponto

ListPlot[prom, PlotRange → All];
           gráfico de uma lista intervalo do gráfico tudo

```

Out[36]=



In[38]=

```

λ = 0.000532; (* comprimento da onda incidente*)

k =  $\frac{2 * \pi}{\lambda} * 1.50$ ; (*vetor de onda*)
wr = 0.016; (* cintura do feixe*)
zr =  $\pi * wr^2 / \lambda$ ; (* comprimento de Rayleigh*)

df = 30; (*Distância focal da lente *)
dd = 110; (* Distância da muestra a la camara*)
n0 = 1.5; (* indice de refração*)

```

```

l = 1; (*Comprimento da mostra *)
zz = 1;
α0 = 2.3 * 0.5540090799 / l; (*absorbância*)

R = Function[{z}, z * (1 + (zr / z) ^ 2)]; (* Raio de curvatura*)
[função]

θ = Function[{r, deltaθ}, k *  $\frac{n\theta * r^2}{2 * R[zz]} + \text{delta}\theta * e^{-2 * (\frac{r}{w})^2}$ ];
[função]

fact1 = Function[{r, deltaθ}, e $-(\frac{r}{w})^2 - i * \theta[r, \text{delta}\theta]$ ];
[função]

deltaθ1 = 1.28 * Pi;
[número pi]

pθ = 1;

nn = Function[{r, rho, deltaθ}, BesselJ[0, k *  $\frac{\text{rho}}{\text{dd}}$  * r] * fact1[r, deltaθ]];
[função] [função J de Bessel]

yy = Function[{rho, deltaθ},
[função]
NIntegrate[r * nn[r, rho, deltaθ], {r, 0, 10}, WorkingPrecision → 10];
[integra numericamente] [precisão operacional]

Intensity = Function[{rho, deltaθ}, (Abs[yy[rho, deltaθ]]) ^ 2];
[função] [valor absoluto]

Intensity1 = Function[{rho, deltaθ}, Intensity[rho, deltaθ]];
[função]

pontos2 = Table[{r, Intensity[r, deltaθ1]}, {r, -3.5, 3.5, 0.05}];
[tabela]

(*Export["5teorico.dat", pontos2];*)
[exporta]

pontos3 = pontos2[[All, 2]] / Max[pontos2[[All, 2]]];
[tudo] [máximo] [tudo]

(* Max[pontos2[[All, 2]]] *)
[máximo] [tudo]

data = Transpose@{pontos2[[All, 1]], pontos3};
[transposição] [tudo]

g2 = ListLinePlot[data, PlotRange → All, PlotStyle → {Red}];
[gráfico de linha de uma l...] [intervalo do g...] [tudo] [estilo do gráfico] [vermelho]

Show[gk, g2, PlotRange → All, AxesLabel → {ρ [mm], Intensidade Normalizada},
[mostra] [intervalo do g...] [tudo] [legenda dos eixos]
AxesStyle → Directive[Black, 20]
[estilo dos eixos] [diretiva] [preto]

NonlinearModelFit[data3, Intensity1[rho, deltaθ], {deltaθ, rho};
[ajusta a um modelo não linear]

```

