

## 2 Nanopartículas metálicas

### 2.1. Introdução

Michael Faraday, por volta de 1800, investigou vidros coloridos e atribuiu tais cores à presença de ouro metálico em forma coloidal, desta forma, abrindo portas para pesquisas científicas em nanopartículas metálicas. Porém, foi somente em 1908 que o fenômeno recebeu um formalismo introduzido por Mie<sup>16</sup>, em que ele apresentou a solução das equações de Maxwell para a absorção e espalhamento da radiação eletromagnética pelas partículas esféricas. A teoria de Mie descreve o espectro de extinção que consiste na absorção e espalhamento da luz pelas partículas, desde que sejam consideradas algumas condições: (1) a distância entre as partículas deve ser superior ao comprimento de onda da luz incidente, de modo que o espalhamento de uma partícula esférica não altere o espalhamento das partículas vizinhas, (2) O tamanho das partículas deve ser menor que o comprimento de onda da luz incidente, e (3) que a constante dielétrica do meio hospedeiro seja previamente conhecida. O modelo de Mie parte do pressuposto que a concentração das nanopartículas na amostra é pequena e que elas possuem tamanho uniforme e são aproximadamente esféricas. De acordo com o modelo proposto por Mie, o coeficiente de extinção, para tais partículas metálicas (nesta dissertação estamos interessados em NPs esféricas de ouro), é calculado a partir da seguinte equação<sup>16</sup>:

$$K_{Ext} = \frac{18\pi f \varepsilon_m^{3/2}(\omega)}{\lambda} * \frac{\varepsilon_{NpIm}(\omega)}{(\varepsilon_{NpR}(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega))^2 + \varepsilon_{NpIm}^2(\omega)} \quad (2.1)$$

onde  $f$  é o fator de preenchimento (razão entre o volume ocupado pelas NPs pelo volume total da amostra),  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação absorvida, em a constante dielétrica do meio hospedeiro e  $\varepsilon_{NpR}(\omega)$  e  $\varepsilon_{NpIm}(\omega)$  são as partes real e

imaginária da constante dielétrica complexa ( $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{NpR}(\omega) + i\varepsilon_{NpIm}(\omega)$ ) da nanopartícula, onde  $\omega$  é a frequência angular da luz.

Uma das propriedades ópticas de nanopartícula metálicas mais relevantes é a excitação de **Plasmons**. O conceito de Plasma foi primeiramente descrito por Langmuir (1928) e é definido como sendo um grande número de íons positivos e elétrons livres totalizando uma carga total nula. O Plasmon é definido como sendo o quanta correspondente à oscilação de plasma. A existência da oscilação de plasma é justificada devido ao fato de que os metais possuem um sistema de íons positivos formadores da rede cristalina, e os elétrons da banda de condução estão quase livres para moverem-se. As propriedades ópticas lineares e não-lineares destas partículas nanoestruturadas (NPs) são determinadas por plasmons superficiais, presente nestas partículas. Veremos mais adiante, no capítulo 3 (seção 3.1), como os plasmons superficiais influenciam na não-linearidade presente nas nanopartículas de ouro.

Com objetivo de descrever as propriedades lineares e não-lineares, é necessário discutirmos as propriedades eletrônicas e ópticas presentes nas nanopartículas metálicas. Na seção 2.2 serão discutidas as propriedades eletrônicas de nanopartículas, e como a mudança do estado volumétrico para nanométrico influencia na densidade de estados eletrônicos das NPs metálicas. Na seção 2.3.1 será abordado o coeficiente de espalhamento de extinção de Mie. Na seção 2.3.2 veremos a dedução do campo elétrico interno e externo à NP através do campo dipolar e a aproximação quase estática. Na seção 2.3.3 iniciaremos o formalismo de Maxwell-Garnett (MG) para descrever o meio efetivo e, assim, discutir os parâmetros que influenciam no efeito de absorção da luz pelas NPs metálicas. Para complementarmos o modelo de MG, será necessário obter expressões para as partes real e imaginária da constante dielétrica do metal, e para isto, usaremos o modelo de Lorentz (LZ) que descreve classicamente as oscilações dos elétrons de condução como osciladores harmônicos. O modelo de Drude (DR) baseado em elétrons livres será discutido no fim da seção 2.3.3. O conceito de LSPR e sua importância em aplicações de sensoriamento serão abordados na seção 2.3.4. A modelagem e simulação dos modelos de MG, LZ e DR serão discutidas na seção 2.3.5.

## 2.2. Propriedades eletrônicas

Em metais as bandas de energia eletrônica, originam-se do arranjo periódico de átomos que formam a rede cristalina do metal<sup>17</sup>. O processo de fabricação de nanopartículas, seja por rota química ou por métodos físicos, é caracterizado pela mudança de um estado volumétrico (*bulk*) para um estado nanométrico (nanopartícula). Tal mudança interfere nos estados eletrônicos, modificando, assim, as propriedades ópticas.

Para que possamos compreender tal mudança, é necessário analisar a densidade de estados eletrônicos no estado *bulk* e no estado nanométrico. Se tomarmos átomos isolados, seus estados eletrônicos serão discretizados. Porém ao aglomerarmos átomos, veremos a formação das bandas de energia que ainda se encontram em níveis discretos e centrados nos níveis de energia originais. Se aumentarmos ainda mais, o número de átomos, os níveis centrais de energia se aproximam ainda mais se tornando cada vez mais contínuos, enquanto a base e o topo ainda se revelam discretizados<sup>18</sup>. Próximo ao nível de Fermi os espaçamentos entre os níveis é reduzida em relação à base e o topo. A partir do momento que temos um volume metálico (*bulk*), as bandas de energia se tornam contínuas (Figura 1).

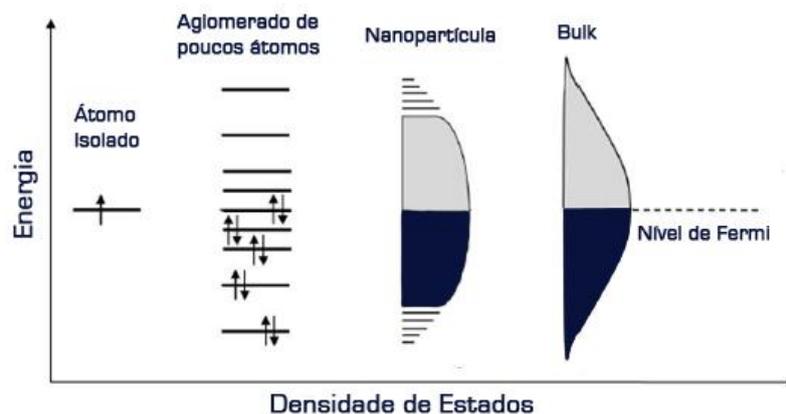


Figura 1: Esquema representando os níveis de energia eletrônicos em materiais metálicos. O aumento do número de átomos provoca a transição do discreto para o contínuo. Em cinza, estados eletrônicos desocupados<sup>18</sup>.

A densidade de estados para elétrons e fônons diminui conforme reduzimos a dimensão da NP, reduzindo a interação elétron-fônon e, conseqüentemente, aumentando o tempo de relaxação do elétron<sup>19</sup>. Em um material contendo

nanopartículas, a interação dos elétrons com a superfície gera espalhamento dos elétrons pelos sítios da rede cristalina. Durante o processo de interação da radiação eletromagnética com as nanopartículas metálicas, diversos processos de interação eletrônica competem entre si e que estão associados a: espalhamento dos elétrons por fônons, defeitos, impurezas, a interação com outros elétrons e com a superfície da NP. O tempo de relaxação para grãos nanométricos é mais longo do que para materiais volumétricos, devido à redução da interação elétron-fônon nas nanopartículas. Estes conceitos serão úteis no Cap. 4 seção 4.4 para compreensão da inversão de sinal do índice de refração não-linear.

## 2.3 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas em NPs são únicas e surgem devido à interação da radiação eletromagnética (ultravioleta ao infravermelho) com as NPs metálicas. Um dos efeitos obtidos durante tal interação com as NPs de metais nobres (ouro, prata e cobre, por exemplo) é chamado de LSPR (**Ressonância de Plasmon de Superfície localizado**) e é manifestado na região do visível do espectro eletromagnético. Para que possamos ter um entendimento melhor deste efeito, vamos abordar um pouco sobre o coeficiente de extinção de Mie, que foi obtido primeiramente por Gustav Mie em 1908<sup>16</sup>, e veremos também como a absorção pode ser definida a partir da constante dielétrica efetiva de Maxwell-Garnett.

### 2.3.1 Coeficiente de extinção na Teoria de Mie

Gustav Mie como brilhante matemático resolveu as equações de Maxwell em coordenadas esféricas para uma partícula esférica isolada submetida a um campo eletromagnético, dando todo formalismo necessário para compreender os experimentos realizados por Faraday em 1857<sup>2</sup>. As propriedades ópticas são determinadas a partir do cálculo das eficiências de espalhamento e absorção, e do comprimento de ressonância  $\lambda_{\max}$ . Os cálculos das eficiências mencionadas acima são baseados na teoria de Mie para esferas homogêneas. A extinção total para uma esfera homogênea e isotrópica imersa em um meio com as mesmas condições, irradiada por uma onda plana eletromagnética é dada por<sup>20</sup>:

$$Q_{Ext} = \frac{2\pi}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (2.2)$$

Enquanto que as eficiências de espalhamento e absorção são dadas respectivamente por<sup>20</sup>:

$$Q_{Esp} = \frac{2\pi}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n^2 + b_n^2) \quad (2.3)$$

$$Q_{Abs} = Q_{Ext} - Q_{Esp} \quad (2.4)$$

onde  $x = \frac{2\pi n_m R}{\lambda}$ , com  $\lambda$  sendo o comprimento de onda da luz,  $n_m$  o índice de refração do meio no qual a partícula está inserida e  $R$  o raio da partícula. Os coeficientes  $a_n$  e  $b_n$  são chamados de coeficientes de espalhamento e são dependentes das funções Riccati-Bessel<sup>20</sup>. Quando um campo elétrico interage com uma partícula esférica, a luz espalhada é a junção dos chamados modos normais eletromagnéticos. O padrão da radiação espalhada por uma partícula é ponderada pelos coeficientes de espalhamento, que são dependentes do tamanho da partícula, do índice de refração desta e do meio, como também do comprimento de onda da radiação incidente. Com isto, variando o tamanho da partícula, estaremos mudando o padrão do espalhamento e absorção da luz. Para a obtenção das seções de choque de espalhamento e absorção, basta multiplicar os coeficientes de espalhamento pelas seções de choque geométricas respectivas (área da seção transversal da partícula perpendicular à direção do feixe incidente). Através de métodos computacionais é possível determinar todos os coeficientes da expansão  $a_n$  e  $b_n$  com grau de precisão que desejarmos. A aproximação que utilizaremos aqui será de que  $R \ll \lambda$ , onde  $R$  são o raio da nanopartícula e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente. Nesta aproximação,  $Q_{Esp}$  se torna cada vez mais desprezível na equação (2.4) conforme diminuirmos as dimensões da esfera. Com isto, vemos que no regime de NPs bem pequenas, a absorção é predominante em relação ao espalhamento. El-Sayed, M. A e colaboradores<sup>20</sup> calcularam as eficiências de extinções para partículas com tamanhos entre 20 nm

e 80 nm e foi revelado o comportamento descrito acima. Veremos que estes resultados estão de acordo com os resultados experimentais obtidos pelas medidas de absorção para filmes contendo NPs de ouro fabricadas pelo aquecimento de filmes finos de ouro.

### 2.3.2

#### Campo dipolar e aproximação quase-estática

O modelo de Mie se utiliza de argumentos não triviais para obtenção do campo elétrico em torno da partícula esférica, de modo que se pode obter uma expressão simples para o campo elétrico utilizando argumentos eletrostáticos abordados em um curso básico de eletromagnetismo.

Vamos considerar uma esfera metálica que representará nossa nanopartícula irradiada por uma luz de um laser de comprimento de onda  $\lambda$ , propagando-se na direção  $\mathbf{x}$  e polarizada na direção  $\mathbf{z}$ . A esfera metálica é embebida em um meio externo com constante dielétrica  $\epsilon_m$ . Vamos assumir que a constante dielétrica da esfera metálica (nanopartícula)  $\epsilon_{Np}$  independe do tamanho da esfera. O campo  $E$  em coordenadas cartesianas é dado por:

$$\vec{E} = \vec{E}_x \hat{x} + \vec{E}_y \hat{y} + \vec{E}_z \hat{z} \quad (2.5)$$

onde  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$  são os vetores nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Os valores de  $E_x$ ,  $E_y$  e  $E_z$  são controlados pela polarização em  $z$ . Com isto:  $E_x = E_y = 0$  e  $E_z \neq 0$ . Suponha que o campo na direção  $z$  seja da forma  $E_z = E_0 \cos(kx - \omega t)$ . A solução geral deste problema envolve a solução das equações de Maxwell para encontrar os campos  $E$  e  $B$  dependentes do tempo em toda região do espaço. As equações de Maxwell são dadas por:

#### Equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.7)$$

$$c^2 \nabla_x \vec{B} = \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{j}{\epsilon_0} \quad (2.8) \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.9)$$

Uma simplificação substancial matemática desta situação ocorre quando entramos na essência do problema físico. Se o comprimento de onda for largo, como mostrado na figura 2b, poderemos considerar que  $kx \ll \omega t$ , implicando que:

$$E_z = E_o \cos(\omega t) \quad (2.10)$$

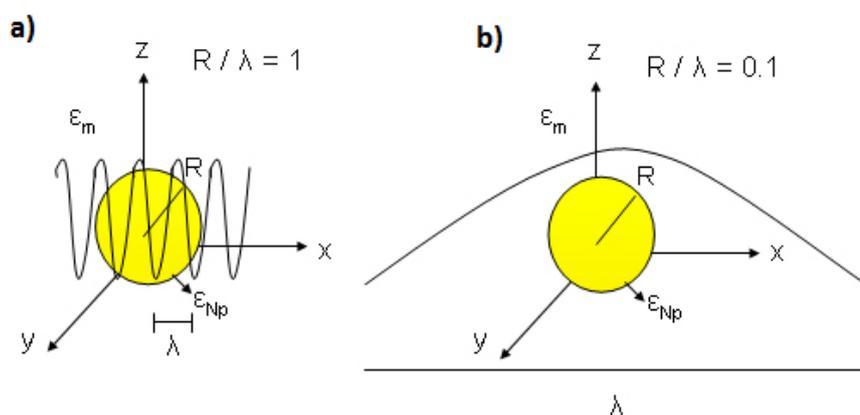


Figura 2: Esquema retratando a diferença da relação raio da partícula metálica com comprimento da luz incidente. (a) um problema mais complicado envolvendo um campo não uniforme em torno da partícula metálica, enquanto que em (b) temos o caso mais simples em que o raio da partícula é muito menor em relação ao comprimento de onda da luz incidente. Neste caso o campo pode ser considerado como sendo constante em torno da partícula metálica.

Se tomarmos  $\frac{R}{\lambda} < 0.1$  então o campo eletromagnético sentido pela esfera metálica pode ser considerado uniforme em todo o seu volume (e em uma grande região em seu entorno), já que nesta situação a dimensão da mesma é muito menor que o comprimento da luz incidente (Figura 2b). Com isto vamos considerar o problema de uma esfera metálica imersa em um campo elétrico uniforme e estático  $\vec{E} = E_o \hat{z}$  (Figura 3).

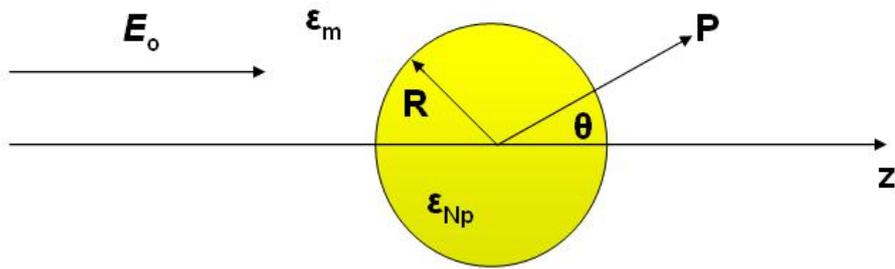


Figura 3: Esfera homogênea e isotrópica imersa em um campo elétrico  $E_0$  estático na direção  $z$ .

Se  $E_0$  é aproximadamente constante no tempo, então:

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$$

Com isto podemos reescrever as equações de Maxwell listadas acima:

**Equações de Maxwell para campo aplicado constante no tempo:**

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.11) \quad \nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.12)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{j}{\epsilon_0 c^2} \quad (2.13) \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.14)$$

Vamos ignorar as equações magnetostáticas de modo que estamos interessados na determinação do campo elétrico dentro e fora da esfera metálica (nanopartícula). Com isto, as equações se resumem a:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.15) \quad \nabla \times \vec{E} = 0 \quad (2.16)$$

Sabemos do eletromagnetismo que  $\vec{E} = -\nabla V$  onde  $V$  é o potencial escalar. Então, utilizando-se das equações (2.15) e (2.16) obteremos a **equação de Laplace:**

$$\nabla \cdot \nabla V = \nabla^2 V = 0 \quad \rightarrow \quad \nabla^2 V = 0 \quad (2.17)$$

A solução geral para o potencial em coordenadas esféricas com simetria azimutal é dado por (**Seção 5.1**):

$$V(r, \theta) = \left( Ar^l + \frac{B}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta) \quad (2.18)$$

onde  $P_l$  é o polinômio de Legendre e  $l$  o índice inteiro.

**Aplicando as condições de contorno na solução geral:**

Em geral, o campo elétrico  $E$  dentro da esfera metálica é diferente do campo elétrico fora da esfera. Sabemos também que o campo elétrico incidente não será afetado pela esfera para distâncias muito afastadas da esfera ( $r \rightarrow \infty$ ). Além disso, o campo no centro da esfera poderá ter valor finito<sup>21,22,17</sup> (o campo será diferente de zero). É a quarta e última condição que garante a continuidade da função  $E$  e  $V$  na interface entre a partícula e o meio ( $r = R$ ). Estas quatro condições estão expressas da Tabela 1:

**Resumo das condições de contorno para o campo elétrico**

Dentro vs fora da esfera

Superfície da esfera ( $r = R$ )

**Condição E1A:**

$$\vec{E}_{ext}(x, y, z) \rightarrow E_o \hat{z} \quad \text{se } r \rightarrow \infty$$

**Condição E2A:**

$$\varepsilon_{Np} \vec{E}_{r,int} = \varepsilon_m \vec{E}_{r,ext}$$

(Condição radial)

**Condição E1B:**

$$\vec{E}_{int}(x, y, z) \rightarrow \text{Finito} \quad \text{se } r \rightarrow 0$$

**Condição E2B:**

$$\vec{E}_o \text{ e } \vec{E}_\phi \text{ são contínuas}$$

(Condição tangencial)

Tabela 1: Resumo das condições de contorno para o campo elétrico  $E$ . Do lado esquerdo encontram-se as condições associadas às partes interna e externa à esfera metálica (nanopartícula), enquanto que do lado direito as condições associadas à superfície da esfera ( $r = R$ ).

Devido ao fato da dedução ter sido realizada para a obtenção do potencial dentro e fora da esfera, devemos reescrever as condições de contorno para o potencial  $V$  (Tabela 2).

### Resumo das condições de contorno para o potencial

Dentro vs fora da esfera	Superfície da esfera ( $r = R$ )
Condição V1A:	Condição V2A:
$\lim_{r \rightarrow \infty} V_{ext}(r, \theta) \rightarrow -E_o z = -E_o r \cos \theta$	$\epsilon_{Np} \frac{\partial V_{int}}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial V_{ext}}{\partial r}$ para $r = R$
se $r \rightarrow \infty$	(Condição radial)
Condição V1B:	Condição V2B:
$V_{int}(r, \theta) \rightarrow 0$ se $r \rightarrow 0$	$V_{\theta,int} = V_{\theta,ext} \quad V_{\phi,int} = V_{\phi,ext}$
	$V_{int}(R, \theta) = V_{ext}(R, \theta)$ para $r = R$
	(Condição tangencial)

Tabela 2: Resumo das condições de contorno para o potencial. Do lado esquerdo encontram-se as condições associadas às partes interna e externa à esfera metálica (nanopartícula) enquanto que do lado direito encontram-se as condições associadas à superfície da esfera ( $r = R$ ).

Vamos agora examinar a equação do potencial (2.18) para valores específicos de  $l$  (índice da equação 2.18).

☑ Para  $l = 0$  veremos que o potencial externo é dado por (**Seção 5.1**):

$$V_{ext} = -rE_o \cos \theta - \frac{r^2 E_o \cos \theta}{r} = 0! \text{ (que viola uma das quatro condições}$$

da Tabela 2). Com isto, concluímos que para  $l = 0$  não existe nenhuma solução para o problema de contorno.

☑ Seguindo os mesmos passos da **seção 5.1**, veremos que para  $l = 1$  o potencial interno e externo à esfera metálica será dado respectivamente por:

$$V_{int}(r, \theta) = \frac{-3\epsilon_m}{\epsilon_{Np} + 2\epsilon_m} E_o r \cos \theta \quad (2.19)$$

$$V_{ext}(r, \theta) = -E_o r \cos \theta + \left( \frac{\epsilon_{Np} - \epsilon_m}{\epsilon_{Np} + 2\epsilon_m} \right) \frac{E_o R^3 \cos \theta}{r^2} \quad (2.20)$$

Porém, sabemos que  $E = -\nabla V$  (com Laplaciano em coordenadas esféricas). Desta forma o campo elétrico no interior e no exterior da NP é dado respectivamente por:

$$\vec{E}_{\text{int}} = \frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon_{Np}} E_o \hat{z} \quad (2.21)$$

$$\vec{E}_{\text{ext}} = E_o \hat{z} + \frac{2p \cos \theta}{r^3} \hat{r} + \frac{p \sin \theta}{r^3} \hat{\theta}$$

onde

$$\vec{p} = \frac{(\epsilon_{Np} - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_{Np}} R^3 E_o \quad (2.23)$$

Com isto, vemos que o campo elétrico externo à esfera metálica é dado pela superposição do campo aplicado com o campo dipolar estático. Para distâncias

muito longas  $r \rightarrow \infty$  (ou mais precisamente, para  $\frac{p}{r^3} \ll 1$ ) o campo externo à esfera é dado somente pelo campo aplicado, o que está de acordo com a condição E1A da Tabela 1.

Com o momento de dipolo definido, podemos determinar a polarização na esfera e é dada por:

$$\vec{P} = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon_{Np} - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_{Np}} E_o \quad (2.24)$$

Desta forma, podemos mencionar que a densidade de carga superficial presente na esfera metálica surge devido à polarização e sua expressão é dada por:

$$\sigma = \frac{3}{4\pi} \frac{(\epsilon_{Np} - \epsilon_m)}{2\epsilon_m + \epsilon_{Np}} E_o \cos \theta \quad (2.25) \quad \text{já que} \quad \sigma = \vec{P} \cdot \hat{r}.$$

A fase do campo elétrico oscilante pode ser considerada constante por todo o volume da esfera metálica quando esta é muito pequena em relação ao comprimento de onda da luz incidente. A chamada **aproximação quase-estática** é definida a partir das equações (2.21) e (2.22), acrescidas do fator  $e^{i\omega t}$ , e com as constantes dielétricas dependentes da frequência<sup>23</sup>. No caso em que o campo elétrico não é estático e o meio dielétrico no qual ela está propagando possui constante dielétrica  $\epsilon$ , teremos a seguinte expressão para o campo:

$\vec{E} = E_o e^{i(kr - \omega t)}$ , onde  $k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon}$ . Porém sabemos da óptica que o índice de refração de um meio está associado a sua constante dielétrica por:

$$n = \sqrt{\epsilon} = \sqrt{\epsilon_R + i\epsilon_{Im}} = n_R + in_{Im} \quad (2.26)$$

$$\text{Com } n_R = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_{Im}^2} + \epsilon_R}{2}} \text{ e } n_{Im} = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_{Im}^2} - \epsilon_R}{2}} \quad (2.27)$$

onde  $n_R$  e  $n_{Im}$  são as parte real e imaginária do índice de refração (**Seção 5.2**). Se utilizando das equações (2.26) e (2.27) obteremos que o campo elétrico será dado por:

$$|\vec{E}| = |\vec{E}_o| e^{-\frac{\omega}{c} r n_{Im}} \quad (2.28)$$

$$|\vec{E}| = |\vec{E}_o| e^{-\frac{\omega}{c} r \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_R^2 + \epsilon_{Im}^2} - \epsilon_R}{2}}} \quad (2.29)$$

Observando a equação (2.28) que descreve o módulo do campo elétrico, vemos que a intensidade do campo decresce exponencialmente sempre que tivermos  $n_{Im} \neq 0$ . Além disso, podemos afirmar que o campo elétrico dentro do meio é amortecido. O decrescimento do campo é explicado como sendo associado à absorção da radiação eletromagnética. Com isto, vemos a importância da parte imaginária do índice de refração para a absorção da luz pelas NPs metálicas. Em termos da constante dielétrica do meio, ocorre absorção pelo meio quando  $\epsilon_{Im} \neq 0$  e quando  $\epsilon_R < 0$ . Como estamos abordando a interação da radiação eletromagnética com a NP, então a nossa constante dielétrica é  $\epsilon = \epsilon_{NP} = \epsilon_{NP R} + i\epsilon_{NP Im}$  onde  $\epsilon_{NP R}$  e  $\epsilon_{NP Im}$  são as parte real e imaginária da constante dielétrica da NP. A presença do fator imaginário na constante dielétrica da NP causa uma defasagem entre o campo aplicado e o campo no interior da NP e uma redução na intensidade do campo elétrico no interior da NP. Vamos analisar melhor a equação (2.21) em termos das constantes dielétricas  $\epsilon_{NP R}$  e  $\epsilon_m$ , e não consideraremos a parte imaginária neste primeiro momento em que estamos olhando para o campo no interior da nanopartícula:

- Se  $\varepsilon_{NpR} > \varepsilon_m$ , então o denominador da equação (2.21) será maior e, conseqüentemente, o campo no interior da nanopartícula será menor que o campo aplicado  $E_{int} < E_o$  no sentido de  $E_o$ . O campo interno oposto ao campo aplicado gerado pela densidade de carga (2.25) reduz o campo total dentro da nanopartícula.
- Se  $\varepsilon_{NpR} < \varepsilon_m$ , então ocorre o inverso, de modo que o campo no interior da nanopartícula é maior que o campo aplicado ( $E_{int} > E_o$ ). O sentido será o mesmo de  $E_o$  se  $\varepsilon_{NpR} > 0$  e para  $\varepsilon_{NpR} < 2\varepsilon_m$  e no sentido contrário se  $\varepsilon_{NpR} > -2\varepsilon_m$ .
- O terceiro caso, o mais importante, é quando  $\varepsilon_{NpR} = -2\varepsilon_m$ , que está associado a uma ressonância que veremos na próxima seção.

Vemos que poderíamos chegar às mesmas conclusões de ressonância aplicando os mesmos argumentos à equação 2.1, que define a extinção.

### 2.3.3

#### Modelo de Maxwell-Garnett para nanopartículas metálicas

Foi mencionada em seções anteriores a dependência da solução para a seção de choque de extinção com as constantes dielétricas da nanopartícula e do meio. Outra maneira de descrever a interação da radiação eletromagnética com as NPs sobre a matriz vítrea seria considerar o meio como sendo efetivo, isto é, um meio possuindo uma constante dielétrica efetiva associada a uma polarização e campo elétrico efetivos, considerando os resultados obtidos na aproximação quase-estática para o campo dentro e fora da NP. A teoria do meio efetivo de Maxwell-Garnett (MG)<sup>24,25,26</sup> é utilizada quando queremos descrever as propriedades ópticas de um meio composto (compósitos e nanocompósitos), considerando as seguintes aproximações: (1) o sistema possui concentração baixa de nanopartículas, (2) as nanopartículas estão distribuídas uniformemente na matriz hospedeira (soda-lime), (3) considera-se que não há interação entre as nanopartículas. Este modelo serve como aproximação inicial para descrição dos resultados experimentais da caracterização óptica linear das amostras contendo nanopartículas de ouro fabricadas pelo aquecimento à diferentes temperaturas de filmes finos de diferentes espessuras. Consideraremos aqui que as nanopartículas são esféricas. Para partículas com formas diferentes, outros modelos devem ser utilizados, como também para a consideração da interação entre as nanopartículas. O modelo de MG foi escolhido como primeira aproximação, devido a sua simplicidade de dedução, demonstração, e pela compatibilidade com os resultados obtidos no presente trabalho.

Obtivemos na seção 2.3.2 o campo elétrico dentro (2.21) e fora (2.22) da nanopartícula com constante dielétrica ( $\epsilon_{Np}$ ) embebida em um meio com constante dielétrica ( $\epsilon_m$ ) irradiada por uma onda eletromagnética na direção  $z$ . Vimos em (2.22) que o campo elétrico fora da NP é a superposição do campo aplicado  $E_o$  com o campo elétrico devido aos dipolos. No modelo de MG a interação entre as NPs não é considerada, de modo que podemos desprezar a contribuição dos dipolos na equação (2.22). Com isto o campo elétrico externo à NP é o campo aplicado  $E_o$ . Desta forma, o campo médio de MG é uma média

volumétrica dos campos elétricos nas nanopartículas e no meio externo (meio no qual a nanopartícula está embebida), considerando a fração de volume “f” das nanopartículas (fator de preenchimento, “filling factor” em inglês). Com isto, o campo Elétrico de Maxwell-Garnett (EMG) ( $\vec{E}_{MG}$ ) é uma média sobre o volume V do material, composta dos campos no interior e no exterior das nanopartículas. Estamos considerando os campos dentro e fora homogêneos em seus respectivos meios (podemos fazer esta consideração devido às hipóteses mencionadas acima). A expressão para o campo elétrico de MG é dada por:

$$\vec{E}_{MG} = f\vec{E}_{int} + (1-f)\vec{E}_{ext} \quad (2.30)$$

Vamos utilizar as expressões do campo dentro (2.21) e fora (2.22) da nanopartícula na expressão (2.30) (lembre-se que o campo fora é o campo aplicado devido a não contribuição do campo gerado pelos dipolos -  $\frac{p}{r^3} \ll 1$ , obtendo que:

$$\vec{E}_{MG} = [f(\frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon_{Np}}) + (1-f)]E_o \quad (2.31)$$

Porém, sabemos do eletromagnetismo que  $\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \epsilon\vec{E}$  no sistema Gaussiano, onde D é a corrente de deslocamento. Com isto reescrevendo esta equação, teremos que  $4\pi\vec{P} = (\epsilon - 1)\vec{E}$ .

Da mesma forma que foi feito para o campo elétrico, é possível obter a Polarização de Maxwell-Garnett (PMG), que também é uma média no volume V do composto das polarizações no interior e no exterior, isto é:

$$4\pi\vec{P}_{MG} = f(\epsilon_{Np} - 1)\vec{E}_{int} + (1-f)(\epsilon_m - 1)\vec{E}_{ext} \quad (2.32)$$

A equação  $4\pi\vec{P} = (\epsilon - 1)\vec{E}$  pode ser reescrita:

$$4\pi\vec{P}_{MG} = (\epsilon_{MG} - 1)\vec{E}_{MG} \quad (2.33)$$

Substituindo (2.33), (2.21) e (2.22 com aproximação) em (2.32), teremos que:

$$(\varepsilon_{MG} - 1)\vec{E}_{MG} = [f(\varepsilon_{Np} - 1)\left(\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{Np}}\right) + (1 - f)(\varepsilon_m - 1)]E_o \quad (2.34)$$

Substituindo agora a equação (2.31) na (2.34), teremos que:

$$(\varepsilon_{MG} - 1)\left[f\left(\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{Np}}\right) + (1 - f)\right] = \left[f(\varepsilon_{Np} - 1)\left(\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{Np}}\right) + (1 - f)(\varepsilon_m - 1)\right] \quad (2.35)$$

Com isto a constante dielétrica de Maxwell-Garnett é dada por:

$$\varepsilon_{MG} = \frac{f(\varepsilon_{Np} - 1)\left(\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{Np}}\right) + (1 - f)(\varepsilon_m - 1)}{f\left(\frac{3\varepsilon_m}{2\varepsilon_m + \varepsilon_{Np}}\right) + (1 - f)} + 1$$

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_{Np}(3f + 1 - f) + (1 - f)2\varepsilon_m}{\varepsilon_{Np}(1 - f) + \varepsilon_m[2(1 - f) + 3f]} \quad (2.36)$$

Desta forma, a expressão final para  $\varepsilon_{MG}$  fica:

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_m \frac{\varepsilon_{Np}(1 + 2f) + 2\varepsilon_m(1 - f)}{\varepsilon_{Np}(1 - f) + \varepsilon_m(2 + f)} \quad (2.36)$$

onde  $\varepsilon_{Np} = \varepsilon_{NpR} + i\varepsilon_{NpIm}$  é a constante dielétrica da nanopartícula,  $\varepsilon_m$  a constante dielétrica do meio e  $f$  é o fator de preenchimento das NPs. Vemos que a constante dielétrica de MG só depende das características do meio efetivo. Utilizaremos o modelo de elétrons livres de Drude para determinação de  $\varepsilon_{Np}$ .

O modelo aplicado não conseguirá separar a contribuição da nanopartícula da contribuição do meio hospedeiro, isto é, estaremos obtendo as respostas globais relativas ao meio efetivo. O composto (NP + meio) é visto como se fosse um único material de constante dielétrica  $\varepsilon_{MG}$ .

### Modelo de Lorentz:

É possível utilizar um modelo clássico para descrever as propriedades das nanopartículas. Neste modelo os elétrons podem ser considerados como sendo um conjunto de osciladores harmônicos simples. Esta teoria foi desenvolvida por Lorentz, e o modelo ficou conhecido como “Modelo de Lorentz”.

Considere um material em que os elétrons se comportem como um conjunto de osciladores (cada um com massa “m”, carga “e” e constante elástica “k”) irradiado por uma onda eletromagnética. Através da segunda lei de Newton é possível obter a equação que descreve a posição de um elétron durante a oscilação:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + kx = e\vec{E} \quad (2.37)$$

onde “E” é o campo aplicado, “b” a constante de amortecimento, “b(dx/dt)” igual a força de amortecimento, “k” a constante elástica da mola, “kx” a força elástica do oscilador e “eE” a força elétrica originária do campo incidente. O campo E de frequência  $\omega$  é visto por todos os osciladores.

A solução para equação diferencial de segunda ordem acima nos fornece duas partes: a primeira transiente e a segunda oscilatória. A parte transiente da solução desaparece com o tempo, sobrando assim somente a parte oscilatória que é dada por:

$$\vec{x} = \frac{\left(\frac{e}{m}\right)\vec{E}}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.38)$$

onde  $\omega_o = \sqrt{\frac{k}{m}}$  é a frequência natural do oscilador e  $\gamma = \frac{b}{m}$  é o fator de amortecimento. Agora com a solução obtida, podemos determinar a polarização  $\vec{P} = \eta\vec{p}$  a partir do momento de dipolo  $\vec{p} = e\vec{x}$ , onde  $\eta$  é o número de osciladores por unidade de volume. Desta forma, temos que:

$$\vec{p} = e\vec{x} = \frac{\frac{e^2}{m}\vec{E}4\pi}{(\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)4\pi} \quad (2.39) \quad e$$

$$\vec{P} = \eta \vec{p} = \frac{\eta \frac{e^2}{m} \vec{E} 4\pi}{(w_o^2 - w^2 - i\gamma w) 4\pi} = \frac{w_p^2}{(w_o^2 - w^2 - i\gamma w) 4\pi} \vec{E} \quad (2.40)$$

(Sistema Gaussiano)

onde  $w_p$  é a frequência de plasma. Sabemos também que  $\vec{P} = \chi \vec{E}$  onde  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica de primeira ordem. Com isto a função dielétrica de Lorentz para o conjunto de osciladores é dada por:

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi = 1 + \frac{w_p^2}{w_o^2 - w^2 - i\gamma w}$$

Com isto,

$$\varepsilon^L = 1 + \frac{w_p^2}{w_o^2 - w^2 - i\gamma w} \quad (2.41)$$

$$\varepsilon^L = \frac{(w_o^2 - w^2 + w_p^2) + (-i\gamma w)}{(w_o^2 - w^2) + (-i\gamma w)} = \frac{z1}{z2} \quad (2.42)$$

onde  $z1, z2 \in C$  (Espaço complexo) são dados por:

$$z1 = (w_o^2 - w^2 + w_p^2) + (-i\gamma w)$$

$$z2 = (w_o^2 - w^2) + (-i\gamma w)$$

Sabemos da aritmética dos números complexos que, se  $z1 = a + bi$  e  $z2 = c + di$ , então:

$$\frac{z1}{z2} = \frac{ac + bd + (cb - ad)i}{c^2 + d^2}$$

Com isto, podemos reescrever a expressão (2.42) que nos permitirá separar a parte real e a imaginária da constante dielétrica de Lorentz:

$$\begin{aligned} \varepsilon^L &= \frac{(w_o^2 - w^2 + w_p^2)(w_o^2 - w^2) + (-\gamma w)(-\gamma w) +}{(w_o^2 - w^2)^2 + (-i\gamma w)^2} \\ &\quad + \frac{[(w_o^2 - w^2)(-\gamma w) - [(w_o^2 - w^2 + w_p^2)(-\gamma w)]]i}{(w_o^2 - w^2)^2 + (-i\gamma w)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon^L &= \frac{w_o^4 - w_o^2 w^2 - w_o^2 w^2 + w^4 + w_p^2 w_o^2 - w_p^2 w^2 + \gamma^2 w^2 +}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \\
&\quad + \frac{[-w_o^2 \gamma w + -w^2 \gamma w - [-w_o^2 \gamma w + w^2 \gamma w - w_p^2 w \gamma]]i}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \\
\varepsilon^L &= \frac{w_o^4 - w_o^2 w^2 - w_o^2 w^2 + w^4 + w_p^2 w_o^2 - w_p^2 w^2 + \gamma^2 w^2 +}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \\
&\quad + \frac{[-w_o^2 \gamma w + w^2 \gamma w + w_o^2 \gamma w - w^2 \gamma w + w_p^2 w \gamma]]i}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \\
\varepsilon^L &= \frac{w_o^4 - 2w_o^2 w^2 + w^4 + w_p^2 (w_o^2 - w^2) + \gamma^2 w^2 + w_p^2 \gamma w i}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \\
&= \frac{w_o^4 - 2w_o^2 w^2 + w^4 + w_p^2 (w_o^2 - w^2) + \gamma^2 w^2}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} + \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} i \\
&= \frac{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2 + w_p^2 (w_o^2 - w^2)}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} + \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} i \\
&= 1 + \frac{w_p^2 (w_o^2 - w^2)}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} + \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} i = \varepsilon_R^L + \varepsilon_{\text{Im}}^L i
\end{aligned}$$

onde:

$$\varepsilon_R^L = 1 + \frac{w_p^2 (w_o^2 - w^2)}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \quad (2.44) \quad \varepsilon_{\text{Im}}^L = \frac{w_p^2 \gamma w}{(w_o^2 - w^2)^2 + \gamma^2 w^2} \quad (2.45),$$

onde  $\varepsilon_R^L$  e de  $\varepsilon_{\text{Im}}^L$  são as partes real e imaginária da constante dielétrica de Lorentz. Os gráficos de  $\varepsilon_R^L$  e de  $\varepsilon_{\text{Im}}^L$  são mostrados na figura 5:

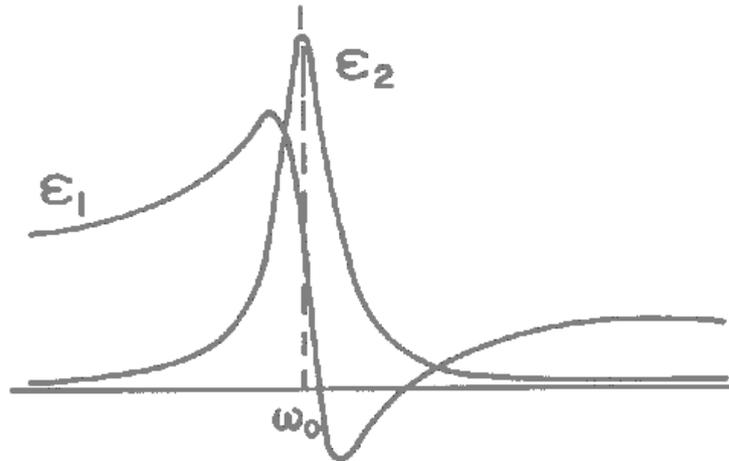


Figura 4: Gráficos da parte real ( $\epsilon_1$ ) e imaginária ( $\epsilon_2$ ) da constante dielétrica de Lorentz para osciladores de elétrons<sup>26</sup>.

Analisando os gráficos acima centrados na frequência  $\omega_o$ , concluiremos que há uma ressonância na parte imaginária e uma queda na parte real. A região a onde a parte real sofre uma redução abrupta com a frequência é conhecida como **Região Anômala**.

O modelo de Lorentz também pode ser utilizado em casos que há vibração na rede cristalina, incluindo a contribuição da constante dielétrica para baixas frequências. A equação que descreve fica então:

$$\epsilon^L = \epsilon_{bf} + \frac{\omega_p^2}{\omega_o^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.46) \text{ e}$$

$$\epsilon_R^L = \epsilon_{bf} + \frac{\omega_p^2(\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.47) \quad \epsilon_{Im}^L = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.48)$$

#### Modelo de Drude:

O modelo de Drude, conhecido também como modelo de elétrons livres, é baseado nos mesmos argumentos do modelo de Lorentz, porém, consideram-se os elétrons livres. Podemos desconsiderar a força da mola fazendo  $k = 0$  na equação que define a constante dielétrica de Lorentz:

$$\epsilon^D = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.49)$$

onde  $\gamma$  agora é substituído pelo inverso do tempo de relaxação do elétron  $\tau$  :

$\gamma = \frac{1}{\tau}$ . Com isto:  $\varepsilon^D = 1 + \frac{w_p^2 \tilde{a}i}{w(1 - i\tau w)}$  com partes reais e imaginárias dadas por:

$$\varepsilon_R^D = 1 - \frac{w_p^2 \tau^2}{1 + (\tau w)^2} \quad (2.50) \quad \text{e} \quad \varepsilon_{\text{Im}}^D = \frac{w_p^2 \tau}{w(1 + (\tau w)^2)} \quad (2.51)$$

Os gráficos das partes reais e imaginárias da constante dielétrica de Drude podem ser observados na figura 5.

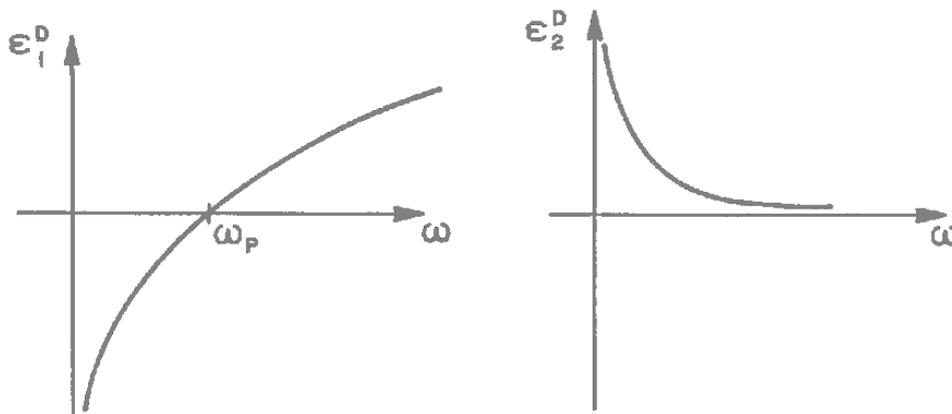


Figura 5: Gráficos da parte real ( $\varepsilon_1^D$ ) e imaginária ( $\varepsilon_2^D$ ) da constante dielétrica de Drude para materiais com elétrons livres<sup>26</sup>.

Além da contribuição dos elétrons livres para o ouro, devemos incluir na constante dielétrica de Drude a influência das transições interbandas  $\varepsilon_{\text{int}}(w)$ . Com isto, a expressão final para a constante dielétrica para materiais tipo elétron livre é dada por:

$$\begin{aligned} \varepsilon(w) &= \varepsilon^D(w) + \varepsilon_{\text{int}}(w) = \\ \varepsilon(w) &= \varepsilon_{\text{int}}(w) - \frac{w_p^2}{w(1 + \frac{i}{\tau})} \quad (2.52) \end{aligned}$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação do elétron.

### 2.3.4 Ressonância de Plasmon de Superfície localizado

Vimos na seção 2.1 que a eficiência de extinção de uma partícula esférica para o caso em que  $R \ll \lambda$  é dada pela equação (2.1). Substituindo o fator de preenchimento  $f$  pela sua definição, obteremos que:

$$K_{Ext} = \frac{18\pi(V/V_a)\varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \times \frac{\varepsilon_{NpIm}}{(\varepsilon_{NpR} + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_{NpIm}^2}, \quad (2.53)$$

onde  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  é o volume da nanopartícula metálica e  $V_a$  é o volume da amostra. A grandeza adimensional  $(V/V_a)$  é o fator de preenchimento definido em seções anteriores. Se a constante dielétrica imaginária da nanopartícula metálica  $\varepsilon_{NpIm}$  for desprezível (isto ocorre quando o valor é pequeno ou é fracamente dependente da frequência), a condição de ressonância na equação (2.53) ocorre quando,

$$\varepsilon_{NpR}(W) = -2\varepsilon_m, \quad (2.54)$$

onde  $W$  é a frequência na qual a seção de choque de extinção explode, isto é, assume o seu maior valor. A condição (2.54) é chamada de **Condição de Ressonância**. No momento em que a condição (2.54) é válida, o campo também é amplificado na mesma condição de ressonância. Veremos mais adiante que a amplificação do campo local será de grande importância para o aumento da não-linearidade da nanopartícula.

O motivo desta amplificação da extinção da luz, como também do campo local, está associado à oscilação coerente dos elétrons livres da banda de condução da nanopartícula. Na seção 2.3.1 foi mencionado que no modelo de Mie a radiação espalhada por uma partícula metálica é uma superposição de modos normais (modos externos). Estes modos são chamados de **Harmônicos esféricos**<sup>27</sup> e surgem durante a resolução da parte angular da EPD de segunda ordem descrita em seção 2.3.2. Sabemos também que existe um campo elétrico interno à nanopartícula descrito pela equação (2.21). Da mesma forma que temos os

Harmônicos esféricos representando os modos normais externos, também temos que considerar os modos internos provenientes do campo elétrico interno uniforme. O campo elétrico uniforme gera uma polarização uniforme que foi mencionada na seção 2.3.2. O campo externo faz os elétrons oscilarem de forma uniforme por todo o volume da nanopartícula. Esta oscilação é chamada de **Oscilação dipolar**. O deslocamento da nuvem eletrônica em relação aos núcleos positivos da rede cristalina cria uma densidade de carga na superfície descrita pela equação (2.25). O surgimento desta densidade de carga na superfície é o motivo pelo qual esta oscilação coerente dos elétrons é chamada de **Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR, do inglês Localized Surface Plasmon Resonance)**. Bohren e colaboradores<sup>27</sup> mostraram que parte dos elétrons se movimenta pela superfície devido à existência dos modos normais de superfície. No momento que o campo elétrico atua na nanopartícula a nuvem de elétrons sofre um deslocamento em relação aos núcleos e as cargas positivas agem como uma força restauradora de origem coulombiana fazendo com que os elétrons oscilem coerentemente (Figura 6).

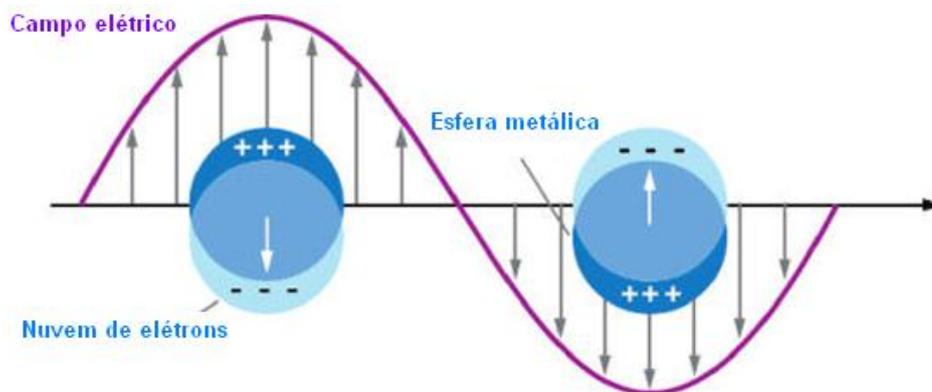


Figura 6: Imagem ilustrativa do efeito LSPR (Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado).

O efeito LSPR é sensível às mudanças das características do ambiente como, por exemplo, o índice de refração. Com isto se torna atraente desenvolver um sensor baseado na alteração do índice de refração. Meriaudeau et al.<sup>18</sup> propuseram um sensor sensível às características do meio no qual as nanopartículas são inseridas, utilizando-se o do espectro da luz transmitida. Para o caso em que estamos trabalhando com filmes contendo nanopartículas de ouro, medidas do espectro de absorção são realizadas utilizando espectroscopia UV.

Medidas do efeito LSPR de filmes finos contendo nanopartículas de ouro foram obtidas por Warmarck et al.<sup>17</sup>

### 2.3.4.1

#### Deslocamento da frequência de ressonância em NPs metálicas

A absorção linear depende implicitamente do tamanho das NPs através da função dielétrica da NP obtida no modelo de Drude:

$$\varepsilon_{Np}^D = \varepsilon_{int} - \frac{w_p^2}{w(w + \frac{i}{\tau})}, \quad (2.55)$$

onde  $w_p$  é a frequência de plasma,  $\tau$  é o tempo de relaxação do elétron livre e  $\varepsilon_{int}$  é a contribuição intrabanda para a constante dielétrica de Drude da nanopartícula. Dalacu e Martinu<sup>28</sup> mostraram que o tempo de relaxação do elétron é inversamente proporcional ao raio da partícula.

$$\tau = \frac{1}{\tau_{bulk}} + \frac{Av_f}{R}, \quad (2.56)$$

onde  $R$  é o raio de nanopartícula,  $v_f$  a velocidade de Fermi dos elétrons,  $\tau_{bulk}$  o tempo de relaxação dos elétrons no bulk e  $A$  é uma constante que pode ser determinado a partir da inclinação da reta do gráfico do comprimento de onda versus raio da partícula.

Com isto, nanopartículas maiores apresentam tempo de relaxação mais curto, aumentando a interação elétron-fonon e, conseqüentemente, aumentando a densidade de elétrons. Este aumento na densidade de elétrons reduzirá o comprimento de onda de ressonância, exibindo, assim, um **deslocamento do comprimento de onda para azul (Blue-Shift)**. Porém, para nanopartículas menores, o tempo de relaxação é mais longo, reduzindo, assim, a interação elétron-fonon e, conseqüentemente, a densidade de elétrons. Esta redução na densidade vai refletir em um aumento no comprimento de onda de ressonância, exibindo assim, um **deslocamento do comprimento de onda para o vermelho (Red-Shift)**. Os argumentos abordados acima estão de acordo com o que foi visto na seção 2.2 (propriedades eletrônicas) em nanopartículas metálicas.

Para compreender a diferença entre o deslocamento para azul e o deslocamento para o vermelho do comprimento de onda de ressonância,

precisamos analisar a processo de formação das NPs. No processo de formação das nanopartículas em que o aquecimento progressivo aglomera pequenas ilhas com centenas de átomos, o parâmetro de rede do ouro é modificado em função da dilatação. Neste caso o **livre caminho médio dos elétrons** ( $\Lambda$ ) aumenta com o aumento da nanopartícula<sup>29</sup>. Podemos assumir que cada caminho livre começa na superfície e termina na superfície, já que o livre caminho médio das NPs não pode ultrapassar o diâmetro da NP<sup>29</sup>. Além disso, a **condutividade do metal em frequência zero (condutividade no nível de fermi)**  $\sigma_o$  é proporcional ao livre caminho médio dos elétrons<sup>29</sup> como pode ser visto na equação (2.57):

$$\sigma_o = \frac{N_o e^2 \Lambda}{m v_f}, \quad (2.57)$$

onde  $N_o$  é o número de elétrons de valência por unidade de volume, e a carga elementar do elétron,  $\Lambda$  o livre caminho médio dos elétrons,  $m$  a massa do elétron e  $v_f$  é a velocidade dos elétrons correspondente ao nível de fermi. Além disso, a largura a meia altura  $\Delta w_{1/2}$  está relacionado com  $\sigma_o$  através da seguinte relação<sup>29</sup>:

$$\Delta w_{1/2} = \frac{N_o e^2}{m \sigma_o} \quad (2.58)$$

Substituindo a equação (2.57) na equação (2.58), veremos a relação direta entre o livre caminho médio e a largura meia altura do pico:

$$\Delta w_{1/2} = \frac{v_f}{\Lambda} \quad (2.59)$$

A largura meia altura  $\Delta w_{1/2}$  do pico LSPR pode também ser relacionada com o raio da partícula utilizando-se de uma teoria de Mie mais completa<sup>29</sup> em que as interações entre as partículas são consideradas.

$$r = \frac{v_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta w_{1/2}}, \quad (2.60)$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de ressonância associado à frequência de ressonância  $W$ ,  $v_f$  velocidade de fermi,  $c$  velocidade da luz.

Com o aumento do livre caminho médio dos elétrons, a condutividade aumenta e, conseqüentemente, ocorre um aumento na densidade de elétrons. Sabemos que a densidade de elétrons é proporcional à frequência de plasmon

$w_p$  que, por sua vez, é inversamente proporcional ao comprimento de onda de ressonância  $\lambda_p$ . Com isto um aumento na frequência de plasmon implica em uma redução no comprimento de onda, resultando em um deslocamento para azul (**Blue-Shift**). Se reduzirmos o diâmetro da NP cada vez mais, estaremos diminuindo o livre caminho médio e, conseqüentemente, a densidade de elétrons. Como foi mencionada acima, a redução na densidade ocasiona um aumento no comprimento de onda de ressonância, provocando um deslocamento para o vermelho (**Red-Shift**).

### 2.3.5 Resultados de simulação e conclusão

Neste item apresentaremos os resultados teóricos para a extinção das NPs se utilizando da constante dielétrica efetiva de Maxwell-Garnett e da constante dielétrica de Drude para a constante dielétrica do metal. Para constante dielétrica do meio hospedeiro utilizou-se  $\epsilon_m = 1$  (ar). O programa utilizado para a modelagem foi o Maple 14. Os comandos utilizados na simulação podem ser visualizados na **seção 5.4**.

Os gráficos teóricos das partes real e imaginária da função dielétrica de Maxwell-Garnett para nanopartículas de ouro dispersas em um meio com  $\epsilon_m = 1$ , no caso onde o fator de preenchimento é  $f = 0,02$  são mostrados nas figuras 7 e 8.

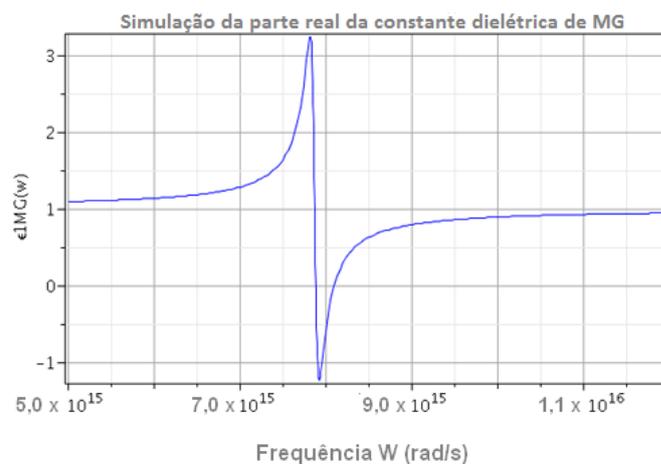


Figura 7: Gráfico da parte real da constante dielétrica de Maxwell-Garnett utilizando-se a constante dielétrica de Drude para o ouro, no caso em que  $\epsilon_m = 1$  e  $f = 0,02$ .

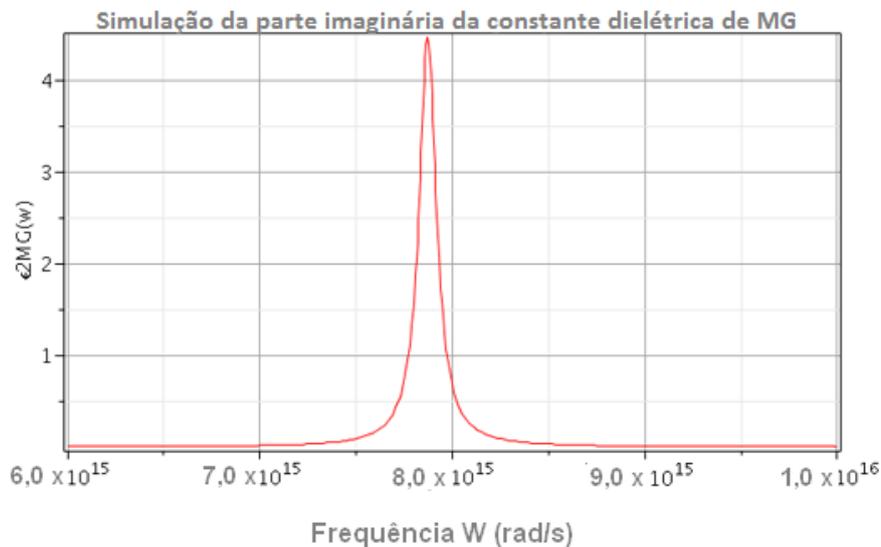


Figura 8: Gráfico da parte imaginária da constante dielétrica de Maxwell-Garnett utilizando-se a constante dielétrica de Drude para o ouro, no caso em que  $\epsilon_m = 1$  e  $f = 0,02$ .

Observando as figuras 7 e 8 veremos a existência de uma frequência de ressonância em que a parte imaginária da constante dielétrica de MG sofre um aumento (figura 8) e de uma região em que a parte real da constante dielétrica de MG sofre uma queda abrupta (figura 7). Observando a equação (2.21), vemos que o campo elétrico interno à NP tende a infinito quando  $\epsilon_{NP} = -2\epsilon_m$ , o que explica o aumento na extinção na figura 8. Este efeito é chamado de LSPR e foi mencionado anteriormente. Conforme mencionado no item anterior, a região em que a parte real da constante dielétrica de MG sofre uma queda com aumento da frequência é chamada de região anômala. De fato, observando a equação (2.52), veremos que o aumento da frequência reduz os valores da parte real da constante dielétrica de MG. A influência do fator de preenchimento das nanopartículas na parte real da constante dielétrica de Maxwell-Garnett pode ser observada na figura 9. Observando o gráfico da parte real da constante dielétrica de MG para vários fatores de preenchimento, veremos um deslocamento para azul (blue-shift) e um aumento na intensidade da função dielétrica do material composto (figura 9). A existência da região anômala para a parte real da constante dielétrica de MG em partículas metálicas dispersas em meio com constante dielétrica está associada às transições interbandas nas proximidades desta região.

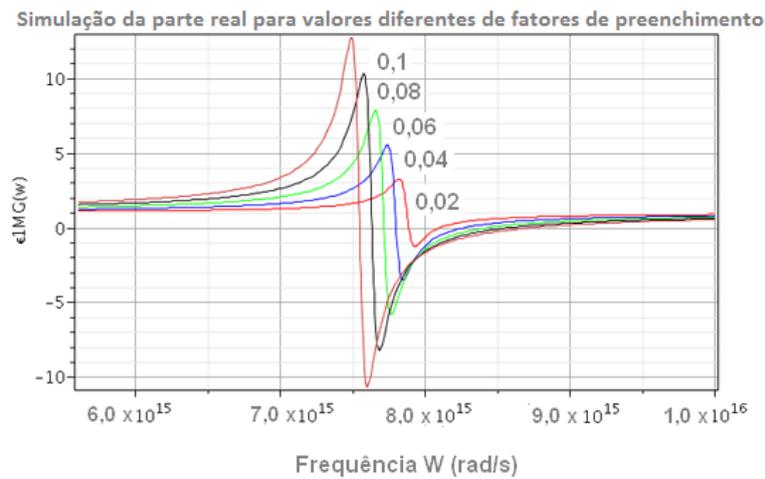


Figura 9: Gráfico da parte real da constante dielétrica de Maxwell-Garnett utilizando-se a constante dielétrica de Drude para o ouro, no caso em que  $\mathcal{E}_m = 1$  e varia ( $f = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$ ).

A influência do fator de preenchimento das nanopartículas na parte imaginária da constante dielétrica de Maxwell-Garnett pode ser observada na figura 10.

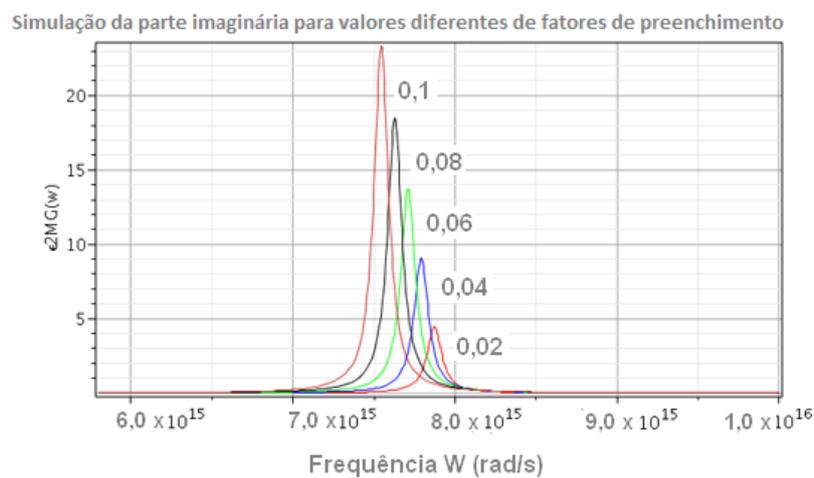


Figura 10: Gráfico da parte imaginária da constante dielétrica de Maxwell-Garnett se utilizando da constante dielétrica de Drude para o ouro no caso em que  $\mathcal{E}_m = 1$  e varia ( $f = 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1$ ).

De fato, observaremos este mesmo comportamento nos resultados experimentais em que o aumento da temperatura aumenta o volume das NPs e,

consequentemente, eleva o fator de preenchimento. O aumento do fator de preenchimento desloca o gráfico da parte imaginária da constante dielétrica de MG para o azul (Blue-Shift), o que será explicado em termos do aumento do livre caminho médio dos elétrons em seções posteriores.

A absorção é proporcional à constante dielétrica efetiva de Maxwell-Garnett e é dada por<sup>30</sup>:

$$Abs = 2 \frac{W}{c} [\text{Im} \sqrt{\epsilon_{MG}}] \quad (2.61)$$

Na figura 11, encontra-se o gráfico teórico da absorção para diferentes fatores de preenchimentos (0,02; 0,03 e 0,04).

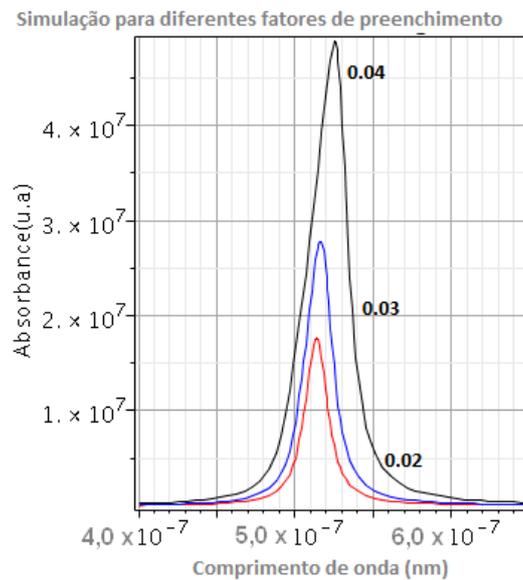


Figura 11: absorbância das NPs em função do comprimento de onda para 3 fatores de preenchimento ( $f = 0,02$ ;  $f = 0,03$ ;  $f = 0,04$ ).

De fato, ao observarmos a figura 11, veremos um aumento no valor da absorção com o aumento do fator de preenchimento. Veremos nos resultados experimentais que o gráfico da figura 11 está de acordo com as medidas de absorção realizadas pelo espectrofotômetro para as amostras contendo nanopartículas de tamanhos diferentes (volumes diferentes – fatores de preenchimento diferentes).