



**João Gabriel Gonçalves Vellozo**

**Estudo do espalhamento da luz por  
nanopartículas dielétricas através do método  
dos elementos finitos**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em Física pelo Programa  
de Pós-graduação em Física, do Departamento de  
Física da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho  
Coorientador: Prof. Alexandre de Resende Camara

Rio de Janeiro  
junho de 2022



**João Gabriel Gonçalves Vellozo**

**Estudo do espalhamento da luz por  
nanopartículas dielétricas através do método  
dos elementos finitos**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão  
Examinadora abaixo:

**Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho**

Orientadora

Departamento de Física – PUC-Rio

**Prof. Alexandre de Resende Camara**

Coorientador

UERJ

**Prof. José Augusto Oliveira Huguenin**

UFF

**Prof. Ricardo Marques Ribeiro**

UFF

**Prof. Thiago Barbosa dos Santos Guerreiro**

Departamento de Física – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de junho de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

### **João Gabriel Gonçalves Vellozo**

Graduou-se em Física na Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ – em 2019.

#### Ficha Catalográfica

Vellozo, João Gabriel Gonçalves

Estudo do espalhamento da luz por nanopartículas dielétricas através do método dos elementos finitos / João Gabriel Gonçalves Vellozo ; orientador: Isabel Cristina dos Santos Carvalho ; coorientador: Alexandre de Resende Camara. – 2022.

86 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2022.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Espalhamento Mie. 3. Espalhamento Rayleigh. 4. Nanopartículas. 5. Simulação espalhamento. 6. Difusão. I. Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. II. Camara, Alexandre de Resende. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. IV. Título.

CDD: 530

Para a minha mãe, Maria Olivia, e o meu falecido pai, Cesar Augusto. Ambos se esforçaram bastante para me dar a melhor qualidade de vida possível.

## Agradecimentos

À minha mãe por todo apoio e suporte durante esse momento de pandemia da COVID – 19. Muitas vezes duvidei da minha capacidade, mas ela sempre me encorajava a continuar em frente mesmo que fosse difícil.

Ao meu falecido pai que, mesmo após a sua partida, ainda carrego os ensinamentos que ele me deu até os meus 16 anos. Gostaria muito que ele pudesse estar pessoalmente para ver eu me tornar um mestre em Física, todavia, sei que lá do céu ele torce por mim.

À minha orientadora e ao meu orientador, os professores Isabel e Alexandre, respectivamente, por toda a paciência e orientações de como proceder durante o trabalho.

A todas as outras pessoas que fazem parte do grupo do LOpEL (Gleice, Leo, Wanessa e Yan) por toda parceria durante o meu período de mestrado.

Ao Fredy, nosso técnico, que sempre quando o computador do laboratório tinha algum problema, conseguia o resolver em passes de mágica.

Ao professor André Moura da Universidade Federal de Alagoas – UFAL – por todas as discussões frutíferas passadas por meio de reuniões.

Ao CNPq, CAPES e Faperj pelo apoio financeiro me dado neste período.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Resumo

Vellozo, João Gabriel Gonçalves; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos; Camara, Alexandre de Resende. **Estudo do espalhamento da luz por nanopartículas dielétricas através do método dos elementos finitos**. Rio de Janeiro, 2022. 86p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foi feito o estudo do espalhamento da luz realizado por partículas esféricas dielétricas, pelo uso do método dos elementos finitos, através do *software* COMSOL *Multiphysics* 5.6, sendo considerado o comportamento da luz tanto como onda quanto como partícula. Este estudo visa, no futuro, a compreensão do laser aleatório em sistemas com centros espalhadores de diferentes geometrias.

Considerando o comportamento ondulatório da luz, foi estudada a teoria sobre as séries de Mie. Esta, por sua vez, é uma solução que, dado o campo de incidência, pode-se calcular os campos espalhados e absorvidos por partículas esféricas. Foram calculados os valores da seção de choque de espalhamento e a média do cosseno do ângulo de espalhamento para uma partícula de raio ( $r$ ) maior que um décimo do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da luz ( $r > \frac{\lambda}{10}$ ) e uma com ( $r < \frac{\lambda}{10}$ ). Neste último caso, também foi estudada a variação da intensidade da luz espalhada em função do ângulo de espalhamento. Os resultados das partículas pequenas corresponderam ao regime de Rayleigh. As partículas esféricas consideradas foram a rutila,  $\text{TiO}_2$ , e a alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Foi estudado também o espalhamento de luz realizado por duas partículas idênticas. Para esse caso, obteve-se uma luz espalhada mais intensa na região entre as partículas em comparação a outras regiões. Ademais, ao comparar com o espalhamento feito por uma única partícula, foi notado que a luz espalhada por duas partículas, na região entre as duas, também era mais intenso.

Além disso, ao estudar o confinamento de luz entre duas e três partículas de  $r = 230 \text{ nm}$ , viu-se que o espectro do campo espalhado apresentava mais de um pico, como há em lasers aleatórios coerentes.

No que concerne ao comportamento corpuscular da luz, foi considerada a equação de difusão de fótons, onde o espectro de emissão da fluorescência de

R6G incidindo em uma concentração da ordem de  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  partículas foi simulado e, posteriormente, comparou-se o resultado obtido com o comportamento de um sistema de laser aleatório incoerente.

## **Palavras-Chave**

Espalhamento Mie; Espalhamento Rayleigh; Nanopartículas; Simulação Espalhamento; Difusão.

## Abstract

Vellozo, João Gabriel Gonçalves; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos (Advisor); Camara, Alexandre de Resende (Co-Advisor). **Study of light scattering by dielectric nanoparticles by the finite element method.** Rio de Janeiro, 2022. 86p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work, the study of light scattering performed by dielectric spherical particles was carried out, using the finite element method, through the COMSOL Multiphysics 5.6 software, considering the behavior of light both as a wave and as a particle. This study aims, in the future, to understand the random laser in systems with scatter centers with different geometries.

Considering the wave behavior of light, the theory of the Mie series was studied. This is a solution that, given the incidence field, makes it possible to calculate the fields scattered and absorbed by the spherical particles. The values of the scattering cross section and the mean of the cosine of the scattering angle were calculated for a particle with radius ( $r$ ) bigger than one tenth of the light wavelength ( $\lambda$ ) ( $r > \frac{\lambda}{10}$ ) and one with ( $r < \frac{\lambda}{10}$ ). In the latter case, the variation of the scattered light intensity as a function of the scattering angle was also studied. The small particle results corresponded to the Rayleigh regime. The spherical particles considered were rutile,  $\text{TiO}_2$ , and aluminium oxide,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

The scattering of light performed by two identical particles was also studied. For this case, a more intense scattered light was obtained in the region between the particles compared to other regions. Furthermore, when comparing with the scattering done by a single particle, it was noticed that the light scattered by two particles, in the region between the two, was also more intense.

Furthermore, when studying the confinement of light between two and three particles with  $r = 230$  nm, it was seen that the spectrum of the scattered field showed more than one peak, as one has in coherent random lasers.

Concerning the corpuscular behavior of light, the photon diffusion equation was considered, where the emission spectrum of the fluorescence of R6G incident on a concentration of the order of  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  particles was simulated and,



later, the result obtained was compared with the behavior of an incoherent random laser system.

## **Keywords**

Mie Scattering; Rayleigh Scattering; Nanoparticles; Scattering Simulation; Diffusion.

# Sumário

|                                                                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 Introdução                                                                                                                                       | 15 |
| 2 Absorção e espalhamento da luz por uma partícula arbitrária                                                                                      | 19 |
| 2.1 Problema geral do espalhamento de luz                                                                                                          | 19 |
| 2.2 Condições de contorno                                                                                                                          | 22 |
| 2.3 Princípio da superposição                                                                                                                      | 23 |
| 2.4 Seções de choque de absorção, espalhamento e extinção e média do cosseno do ângulo de espalhamento                                             | 23 |
| 3 Absorção e espalhamento de luz por uma partícula esférica                                                                                        | 28 |
| 3.1 Solução da equação de onda para uma partícula esférica                                                                                         | 28 |
| 3.2 Expansão da onda de campo elétrico incidente nos vetores harmônicos esféricos                                                                  | 35 |
| 3.3 Campos internos e espalhados                                                                                                                   | 36 |
| 3.4 Os coeficientes das equações de campo                                                                                                          | 37 |
| 3.5 Espalhamento Rayleigh: um caso especial de espalhamento de luz                                                                                 | 40 |
| 4 Estudo do comportamento ondulatório da luz espalhada por uma partícula                                                                           | 42 |
| 4.1 Simulação do espalhamento de luz referente à partícula de $\text{TiO}_2$ de $r = 125 \text{ nm}$                                               | 43 |
| 4.1.1 Geometria do problema                                                                                                                        | 46 |
| 4.1.2 Definição da equação de onda eletromagnética juntamente com as condições de contorno                                                         | 47 |
| 4.1.3 Discretização da geometria                                                                                                                   | 48 |
| 4.2 Resultados obtidos                                                                                                                             | 49 |
| 4.2.1 Resultado das simulações do espalhamento de luz referente às partículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 125 \text{ nm}$ | 51 |
| 4.2.2 Resultado das simulações do espalhamento de luz referente às partículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 5 \text{ nm}$   | 54 |

|                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.3 Confinamento da luz entre duas partículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 5 \text{ nm}$ e $r = 125 \text{ nm}$ | 59 |
| 4.2.4 Espalhamento de luz realizado por partículas arbitrárias de $r = 230 \text{ nm}$                                                    | 61 |
| 5 Estudo do comportamento corpuscular da luz por meio da equação de difusão de fótons                                                     | 64 |
| 5.1 A equação de difusão de fótons juntamente com a condição de contorno                                                                  | 65 |
| 5.2 Parâmetros para simular o comportamento de partícula da luz                                                                           | 66 |
| 5.3 Geometria do problema                                                                                                                 | 69 |
| 5.4 Criação da malha                                                                                                                      | 70 |
| 5.5 Resultado do estudo através da equação de difusão de fótons                                                                           | 71 |
| 6 Conclusão                                                                                                                               | 73 |
| 7 Referências Bibliográficas                                                                                                              | 76 |
| Apêndice. O método dos elementos finitos através do COMSOL e características do <i>software</i>                                           | 79 |
| A1. Parâmetros e variáveis                                                                                                                | 84 |
| A2. A malha                                                                                                                               | 85 |

## Lista de abreviaturas e símbolos

|                                        |                                                                    |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| LOpEL                                  | Laboratório de Optoeletrônica do Departamento de Física da PUC-Rio |
| PUC-Rio                                | Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro                 |
| M                                      | Unidade molar                                                      |
| nm                                     | Nanômetros                                                         |
| $\langle \cos(\theta) \rangle$         | Média do cosseno do ângulo de espalhamento                         |
| $\rho_s$                               | Densidade de centros espalhadores                                  |
| $\sigma_s$                             | Seção de choque de espalhamento                                    |
| $\lambda$                              | Comprimento de onda                                                |
| k                                      | Número de ondas                                                    |
| $\pi$                                  | Número pi                                                          |
| FEM                                    | Método dos elementos finitos ( <i>Finite Element Method</i> )      |
| PML                                    | Camada perfeitamente combinada ( <i>Perfectly Matched Layer</i> )  |
| R6G                                    | Rodamina 6G                                                        |
| TiO <sub>2</sub>                       | Dióxido de Titânio ou rutila                                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | Óxido de Alumínio ou alumina                                       |
| EtOH                                   | Etanol                                                             |
| $\hat{e}_x$                            | Vetor unitário da direção x das coordenadas cartesianas            |
| $\hat{e}_r$                            | Vetor unitário da direção r das coordenadas esféricas              |
| $\hat{e}_\theta$                       | Vetor unitário da direção $\theta$ das coordenadas esféricas       |
| $\hat{e}_\phi$                         | Vetor unitário da direção $\phi$ das coordenadas esféricas         |
| i                                      | Unidade imaginária                                                 |
| $\vec{S}_{\text{inc}}$                 | Vetor de Poynting da luz incidente                                 |
| $\vec{S}_{\text{esp}}$                 | Vetor de Poynting da luz espalhada                                 |
| $\vec{S}_{\text{ext}}$                 | Vetor de Poynting de extinção                                      |
| $\langle \vec{S}_{\text{in}} \rangle$  | Média temporal do vetor de Poynting da luz incidente               |
| $\langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle$ | Média temporal do vetor de Poynting da luz espalhada               |

|                                        |                                                             |
|----------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| $\langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle$ | Média temporal do vetor de Poynting de extinção             |
| $\hat{n}$                              | Vetor unitário normal à superfície                          |
| $dA$                                   | Diferencial de superfície                                   |
| $c$                                    | Velocidade da luz no vácuo                                  |
| $c'$                                   | Velocidade da luz no meio                                   |
| $r$                                    | Raio da partícula                                           |
| $n$                                    | Índice de refração                                          |
| $n_{\text{int}}$                       | Índice de refração interno                                  |
| $n_{\text{ext}}$                       | Índice de refração externo                                  |
| $\Phi_{(r,t)}$                         | Taxa de fluência dos fótons                                 |
| $D_{(r)}$                              | Coeficiente de difusão                                      |
| $\mu_{s'}(r)$                          | Coeficiente de espalhamento reduzido                        |
| $\mu_a(r)$                             | Coeficiente de absorção                                     |
| $\ln(10)$                              | Logaritmo neperiano de 10                                   |
| $\varepsilon$                          | Absorvidade molar                                           |
| $C$                                    | Concentração molar                                          |
| FWHM                                   | Largura à meia altura ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) |

*Você, eu, ninguém vai bater tão forte como a vida, mas não se trata de bater forte. Se trata de quanto você aguenta apanhar e seguir em frente, o quanto você é capaz de aguentar e continuar tentando. É assim que se consegue vencer.*

Rocky Balboa

# 1

## Introdução

Quando uma partícula é iluminada por um feixe de luz, a quantidade e a distribuição angular da luz espalhada pela partícula, bem como a quantidade absorvida, dependem de forma detalhada da natureza da partícula, isto é: sua forma, tamanho e o material de que é composta. Isso fornece um número quase ilimitado de possibilidades para esse fenômeno; no entanto, existem algumas características comuns aos fenômenos de espalhamento e absorção de luz por partículas.

Considera-se como espalhamento qualquer mudança de sentido e/ou direção da onda incidente ao atingir um obstáculo (reflexão e refração são exemplos de espalhamento) e pode-se dizer que o problema mais estudado na teoria da absorção e espalhamento de luz por partículas seja o de uma esfera de raio e índice de refração arbitrários. A solução para isso foi elaborada por Gustav Mie, em 1908 (Bohren & Huffman, 1998), com o intuito de entender a variedade de cores exibidas por pequenas partículas de ouro suspensas em água e tal solução consiste numa soma de séries infinitas (Quinten, 2011) e, apesar de estar disponível há mais de 1 século, apenas com advento dos grandes computadores digitais foi possível realizar cálculos detalhados de tais séries devido às suas complexidades.

As séries de Mie fornecem, para qualquer partícula de formato esférico, soluções numéricas de como o campo eletromagnético se comporta em regiões dentro e fora da partícula e elas são válidas para qualquer forma de onda incidente. Em outras palavras, elas exibem expressões que descrevem os campos elétricos e magnéticos incidentes, absorvidos e espalhados pela(s) partícula(s) esférica(s) e tais expressões dependem do tamanho e material da(s) partícula(s) juntamente com o meio externo a ela(s). Tendo conhecimento do comportamento do campo eletromagnético tanto dentro quanto fora da partícula, parâmetros como as seções de choque de absorção, espalhamento e extinção e a média do cosseno do ângulo de espalhamento podem ser calculados. Para o caso de partículas pequenas ( $r < \frac{\lambda}{10}$ , sendo  $r$  o raio da partícula) - a teoria de espalhamento de Mie pode ser substituída pela de Rayleigh (Quinten, 2011); esta, por sua vez, apresenta soluções mais simples de parâmetros como intensidade da luz espalhada, seções

de choque de absorção e espalhamento e a luz, em primeira aproximação, é espalhada isotropicamente.

Neste trabalho foi utilizado o *software* COMSOL *Multiphysics* 5.6 para estudar o espalhamento da luz por nanopartículas dielétricas, pelo viés corpuscular e pelo viés ondulatório para que, futuramente, seja construído, nesse mesmo *software*, um modelo que seja capaz de simular qualquer sistema de laser aleatório; estes, por sua vez, são uma das linhas de pesquisa do LOpEL.

Os lasers aleatórios são sistemas capazes de gerar a emissão laser, porém, diferentemente dos lasers convencionais, eles não possuem uma cavidade formada por espelhos para fornecer a realimentação ao sistema; ao invés disso, a realimentação é feita através do espalhamento de luz realizado pelas partículas, que se encontram misturadas com o meio de ganho (material onde ocorre a inversão de população), do sistema em questão. Dessa forma, é importante entender este fenômeno por ser um mecanismo essencial no funcionamento dos lasers aleatórios. Pelo fato de possuírem baixa coerência espacial, alta coerência temporal e baixo custo de fabricação (Gomes et al., 2021), os lasers aleatórios possuem diversas aplicações as quais os lasers convencionais não adentram, como a produção de imagens biomédicas sem *speckles*, por exemplo.

A primeira demonstração experimental não ambígua sobre lasers aleatórios foi feita por Lawandy et al. (1994) onde foi utilizado um corante de Rodamina 640 em metanol (meio de ganho) em uma concentração de  $2,5 \times 10^{-3}$  M juntamente com um conjunto de partículas de Dióxido de Titânio (centros espalhadores), embebido nesta solução, cujo raio médio era de 125 nm e a concentração das mesmas variava da ordem de  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  e  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Ao doparem a solução com as partículas de rutila, foi percebido que o espectro de emissão era mais intenso, mais fino e mais próximo à região do infravermelho quando comparado ao espectro de emissão dessa mesma solução sem as nanopartículas (a fluorescência). O que aconteceu, na verdade, é que, neste novo sistema, o corante ainda emitia sua própria luz de fluorescência (emissão espontânea), entretanto ela atingia as partículas, retornava ao meio de ganho e, consequentemente, estimulava os átomos em estados excitados de energia a retornarem ao estado fundamental e, com isso, mais fótons eram liberados. Através desse procedimento, havia então a emissão estimulada, dando origem a este laser cujo *feedback* era dado pelas partículas (centros espalhadores).



A Figura 1 mostra as configurações relativas aos sistemas de lasers convencionais e lasers aleatórios.

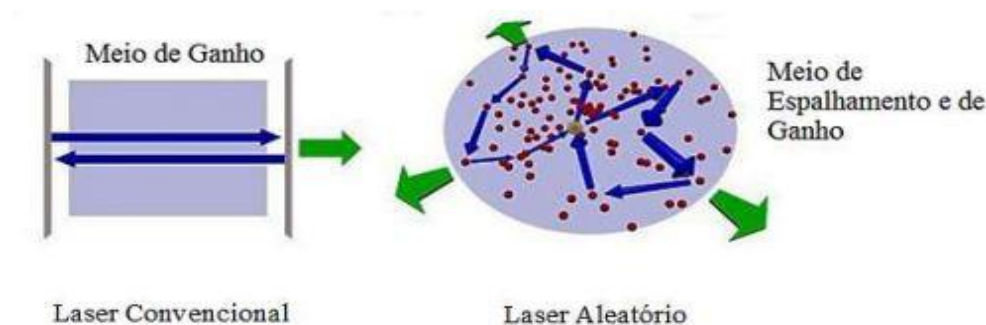


Figura 1 – Configurações do laser convencional (à esquerda) e do laser aleatório (à direita) (Adaptada de da Silva, 2015).

O capítulo 2 é dedicado ao estudo do espalhamento da luz realizado por uma partícula de formato arbitrário através da teoria ondulatória, cujo objetivo é definir expressões importantes, tais como as seções de choque de absorção, espalhamento e extinção e a média do cosseno do ângulo de espalhamento; esta última representa a direção média da luz espalhada e é definida como a média do ângulo de espalhamento ponderada em relação à taxa de energia da luz espalhada (Yushanov et al., 2013).

No capítulo 3, ainda através da teoria ondulatória, o problema do espalhamento da luz é particularizado para o caso de partículas de geometria esférica, cuja solução é obtida através das séries de Mie, que também são descritas. Além disso, será mostrado o que acontece com as grandezas calculadas no capítulo 2 quando as partículas espalhadoras da luz têm formato esférico.

No capítulo 4, são detalhadas as simulações do comportamento da luz como onda, utilizando-se o método dos elementos finitos, onde, em um caso particular, a luz incidente é oriunda da fluorescência da Rodamina 6G (corante comumente utilizado como meio ativo em lasers) e os centros espalhadores são partículas esféricas de Dióxido de Titânio (rutila), Óxido de Alumínio (alumina) e uma partícula arbitrária de  $r = 230$  nm.

No capítulo 5 é descrita a simulação referente ao comportamento da luz como partícula ao ser utilizado uma equação de difusão de fótons. Esta, por sua vez, possibilitou utilizar uma grande concentração de partículas (característica de sistemas de lasers aleatórios) e um dos seus parâmetros foi obtido graças à

simulação de espalhamento da luz. O resultado final, obtido através dessa equação, é exibido e comentado.

No capítulo 6 é apresentada a conclusão deste trabalho e perspectivas futuras.

O capítulo 7 mostra as referências utilizadas neste trabalho.

Por fim, o Apêndice A fornece mais detalhes sobre o COMSOL *Multiphysics*, programa que foi utilizado para realizar as simulações.

## 2

### Absorção e espalhamento da luz por uma partícula arbitrária

Neste capítulo será discutida a teoria do espalhamento de luz realizado por uma partícula de geometria arbitrária. Isso estabelecerá a estrutura matemática e física subjacente para o caso da partícula esférica, que é abordado no capítulo 3.

#### 2.1

##### Problema geral do espalhamento de luz

Tendo-se uma partícula neutra com tamanho, forma e propriedades óticas especificados, sendo iluminada por uma onda eletromagnética, é possível encontrar uma expressão para o campo eletromagnético em todos os pontos dentro desta partícula e outra expressão que seja válida em todos os pontos do meio homogêneo no qual a partícula está inserida (Bohren & Huffman, 1998).

Para isso, primeiramente são definidos os vetores de campo elétrico e campo magnético dentro da partícula como, respectivamente,  $\vec{E}_1$  e  $\vec{H}_1$ ; os campos elétrico e magnético incidentes, como  $\vec{E}_{inc}$  e  $\vec{H}_{inc}$ ; os campos elétrico e magnético espalhados como,  $\vec{E}_{esp}$  e  $\vec{H}_{esp}$  e, por fim, os campos elétrico e magnético relativos ao meio externo à partícula,  $\vec{E}_2$  e  $\vec{H}_2$ , são dados por:

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_{inc} + \vec{E}_{esp} \quad (1)$$

e

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_{inc} + \vec{H}_{esp}. \quad (2)$$

Ao considerar uma onda polarizada, que é o caso mais simples, têm-se:

$$\vec{E}_{inc} = E_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \cdot \hat{r}_E \quad (3)$$

e

$$\vec{H}_{\text{inc}} = H_0 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t} \cdot \hat{r}_H, \quad (4)$$

sendo  $E_0$  e  $H_0$  as amplitudes do campo elétrico e do campo magnético, respectivamente;  $\vec{k} = \frac{2\pi n}{\lambda} \cdot \hat{r}$  é o vetor de onda,  $n$  é o índice de refração do meio,  $\omega = 2\pi f$  é a frequência angular,  $t$  é a variável de tempo,  $\hat{r}$  é o vetor unitário que descreve a direção de propagação das ondas incidentes e  $\hat{r}_E$  e  $\hat{r}_H$  são os vetores unitários que representam a direção de propagação dos campos elétrico e magnético (são vetores diferentes pois os campos são perpendiculares entre si e à direção de propagação (de Oliveira, 2019)), respectivamente.

A Figura 2 ilustra o problema abordado.

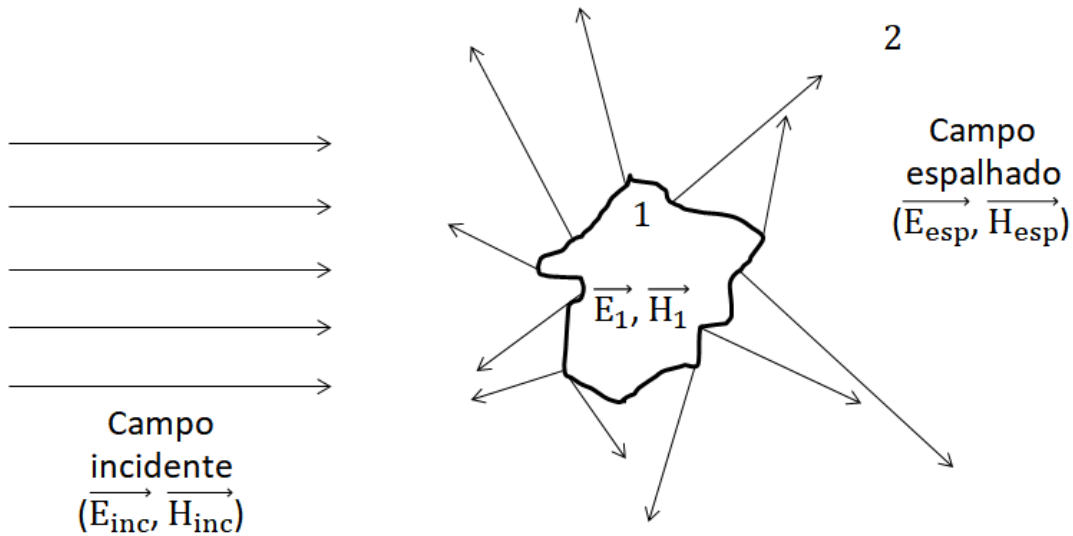


Figura 2 – Partícula arbitrária sendo atingida por uma radiação eletromagnética polarizada.

Na situação demonstrada na Figura 2, os campos devem satisfazer as equações de Maxwell. Elas são dadas, nessas condições, por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad (5)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0, \quad (6)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H}, \quad (7)$$

e

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E}, \quad (8)$$

sendo  $\mu$  a permeabilidade magnética e  $\epsilon$  a permissividade elétrica do meio onde a partícula se encontra. No caso, ao considerar partículas neutras (ou seja, partículas possuindo carga líquida nula), o termo  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$  é igual a zero e, além disso, a lei de Ampère não é expressa na eq. (8) já que não há corrente elétrica para esse caso.

Tomando o rotacional das eqs. (7) e (8), fica-se com, respectivamente:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = i\omega\mu\vec{\nabla} \times \vec{H} = \omega^2\mu\epsilon\vec{E} \quad (9)$$

e

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{H}) = -i\omega\epsilon\vec{\nabla} \times \vec{E} = \omega^2\mu\epsilon\vec{H}. \quad (10)$$

Ademais, pode-se fazer o uso da seguinte identidade vetorial (Barcelos Neto, 2010):

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \nabla(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}. \quad (11)$$

Aplicando a eq. (11) na eq. (9), têm-se:

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = \omega^2\mu\epsilon\vec{E} = \nabla(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}. \quad (12)$$

Foi visto nas eqs. (5) e (6) que as divergências dos campos elétrico e magnético são nulas. Sendo assim, a eq. (12) se reduz a:

$$\omega^2\mu\epsilon\vec{E} = -\nabla^2 \vec{E}. \quad (13)$$

Fazendo  $k^2 = \omega^2\mu\epsilon$ , a eq. (13) pode ser expressa como:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0. \quad (14)$$

Adotando esse mesmo procedimento, chega-se a uma relação análoga para o campo magnético:

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0. \quad (15)$$

Conclui-se que  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  satisfazem a equação vetorial de onda. Qualquer campo vetorial com divergência nula que satisfaça a equação de onda vetorial é um campo elétrico admissível, estando relacionado ao campo magnético através da eq. (7).

## 2.2

### Condições de contorno

É necessário que o campo eletromagnético satisfaça as equações de Maxwell nos pontos onde  $\mu$  e  $\epsilon$  são contínuos. Porém, à medida que se cruza a fronteira entre a partícula e o meio, ocorre, em geral, uma mudança repentina nessas propriedades. Essa mudança ocorre sobre uma região de transição com espessura da ordem das dimensões atômicas. Do ponto de vista macroscópico, portanto, há uma descontinuidade na fronteira.

Em tais pontos de fronteira, impõem-se as seguintes condições aos campos:

$$\vec{E}_1 \times \hat{n} = \vec{E}_2 \times \hat{n}. \quad (16)$$

e

$$\vec{H}_1 \times \hat{n} = \vec{H}_2 \times \hat{n}. \quad (17)$$

onde  $\hat{n}$  é o vetor normal à superfície.

As eqs. (16) e (17) são condições suficientes para que o princípio de conservação de energia seja verificado através da fronteira (Bohren & Huffman, 1998). Ao se calcular a taxa de energia eletromagnética saindo da partícula e indo para o meio externo, será visto que ela será igual à energia eletromagnética vinda do meio externo e atravessando a partícula quando se considera as eqs. (16) e (17).

## 2.3

### Princípio da superposição

Além das condições de contorno anteriormente mencionadas, o princípio de superposição também é válido para calcular o campo elétrico em diferentes pontos do espaço (Quinten, 2011). Em outras palavras, se  $\vec{E}_a$  e  $\vec{E}_b$  são soluções para as equações de campo, significa que  $\vec{E}_a + \vec{E}_b$  também é solução.

Nesse caso, a eq. (16) pode ser substituída por:

$$\vec{E}_{a1} \times \hat{n} = \vec{E}_{a2} \times \hat{n} \quad (18)$$

e

$$\vec{E}_{b1} \times \hat{n} = \vec{E}_{b2} \times \hat{n}, \quad (19)$$

sendo  $\vec{E}_1 = \vec{E}_{a1} + \vec{E}_{b1}$  e  $\vec{E}_2 = \vec{E}_{a2} + \vec{E}_{b2}$ , e a eq. (17) pode ser expressa de forma análoga.

Para um campo elétrico polarizado em uma determinada direção, pode-se resolver o problema do espalhamento para cada uma das direções que a polarização esteja definida. A solução final é a soma das soluções individuais. Por exemplo, no caso do campo elétrico de uma onda eletromagnética polarizada possuindo componentes relativas ao eixo x e y, é permitido resolver o problema mencionado para x, em seguida, para y e, no final, somar os resultados obtidos.

O princípio de superposição será de suma importância para se calcular os coeficientes dos campos eletromagnéticos pelas séries de Mie.

Na seção seguinte, serão definidas as seções de choque de absorção, espalhamento e extinção de uma partícula ao receber uma radiação eletromagnética juntamente com a média do cosseno do ângulo de espalhamento.

## 2.4

### Seções de choque de absorção, espalhamento e extinção e média do cosseno do ângulo de espalhamento

Como forma de simplificar os cálculos, mas sem perda de generalidade, considera-se o caso de perda da energia eletromagnética causada por uma única partícula inserida em um meio não absorvedor e que é iluminada por uma onda

plana. Nessa situação, é construída uma esfera imaginária, A, de raio  $r$  ao redor da partícula, que define o meio no qual a partícula está inserida como mostrado na Figura 3.

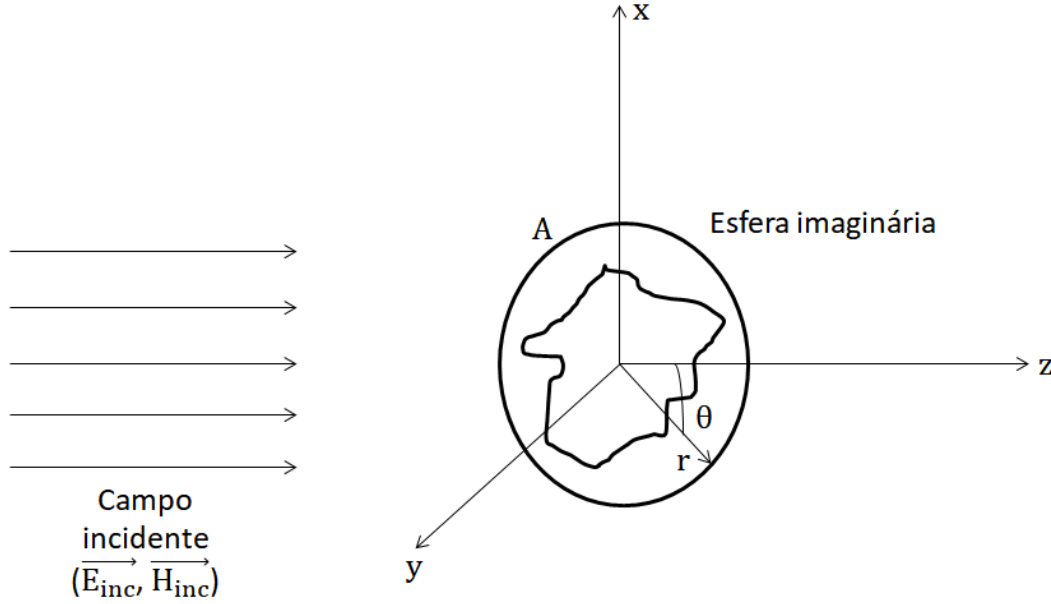


Figura 3 – Radiação incidente no volume no qual a partícula está totalmente inserida (esfera imaginária).

A taxa de energia eletromagnética,  $W_{abs}$ , que passa pela superfície A e é absorvida pela partícula, é dada por (Quinten, 2011):

$$W_{abs} = - \oint \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{n} dA, \quad (20)$$

onde  $\langle \vec{S} \rangle$  é a média temporal do vetor de Poynting e  $dA$  é o diferencial de superfície da esfera imaginária. Ele representa a média temporal da taxa de energia eletromagnética transferida por unidade de área e é dado por (van de Hulst, 1981):

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}[\vec{E} \times \vec{H}^*] = \langle \vec{S}_{inc} \rangle + \langle \vec{S}_{esp} \rangle + \langle \vec{S}_{ext} \rangle, \quad (21)$$

sendo  $\langle \vec{S}_{inc} \rangle$  a média temporal do vetor de Poynting associado à onda incidente,  $\langle \vec{S}_{esp} \rangle$  a média temporal do vetor de Poynting para a onda espalhada e  $\langle \vec{S}_{ext} \rangle$  a média temporal do vetor de Poynting de extinção.  $\langle \vec{S}_{ext} \rangle$ , é um



termo que surge devido à interação entre as ondas incidentes e espalhadas. Essas grandezas são dadas por (Quinten, 2011):

$$\langle \vec{S}_{\text{inc}} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{H}_{\text{inc}}^*], \quad (22)$$

$$\langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\vec{E}_{\text{esp}} \times \vec{H}_{\text{esp}}^*] \quad (23)$$

e

$$\langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re} [\vec{E}_{\text{inc}} \times \vec{H}_{\text{esp}}^* + \vec{E}_{\text{esp}} \times \vec{H}_{\text{inc}}^*]. \quad (24)$$

Ao multiplicar por  $-1$  e integrar em relação à área da esfera imaginária, a eq.(21) pode ser expressa por:

$$W_{\text{abs}} = W_0 - W_{\text{esp}} + W_{\text{ext}}, \quad (25)$$

sendo:

$$W_0 = - \oint \langle \vec{S}_{\text{inc}} \rangle \cdot \hat{n} \, dA, \quad (26)$$

$$W_{\text{esp}} = \oint \langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle \cdot \hat{n} \, dA \quad (27)$$

e

$$W_{\text{ext}} = - \oint \langle \vec{S}_{\text{ext}} \rangle \cdot \hat{n} \, dA. \quad (28)$$

$W_0$ ,  $W_{\text{esp}}$  e  $W_{\text{ext}}$  representam, respectivamente, a taxa de energia absorvida pela esfera imaginária na ausência da partícula, a taxa de espalhamento da luz provocada pela partícula e a taxa de extinção causada por perdas devido à absorção e espalhamento da luz.

Como o meio considerado não absorve luz,  $W_0 = 0$  e a eq. (25) se reduz a:

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_{\text{esp}}, \quad (29)$$

Ao dividir a eq. (29) por  $|\langle \vec{S}_{\text{inc}} \rangle|$ , têm-se:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{esp}}, \quad (30)$$

onde  $\sigma_{\text{ext}}$ ,  $\sigma_{\text{abs}}$ ,  $\sigma_{\text{esp}}$  são, em tal ordem, as seções de choque de extinção, absorção e espalhamento.

As grandezas  $\sigma_{\text{abs}}$ ,  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\sigma_{\text{ext}}$  representam, respectivamente, as probabilidades da partícula em absorver luz, espalhar luz, e realizar perda de energia (seja por espalhamento ou por absorção) (Quinten, 2011). Todas elas possuem unidade de área, mas não devem ser confundidas com a seção de choque geométrica,  $\sigma_{\text{geo}}$ ; esta última representa a projeção da partícula no plano perpendicular à direção de incidência (para o caso de uma esfera,  $\sigma_{\text{geo}} = \pi r^2$ ) e não considera o material que a partícula é formada, apenas o seu tamanho e, portanto, não é capaz de mensurar a quantidade total de luz absorvida e espalhada pela partícula (Quinten, 2011).

Por fim, a média do cosseno do ângulo de espalhamento ( $g$ ), que representa a direção média preferencial da luz espalhada, é expressa considerando  $\langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle$  como a probabilidade associada a essa média (Yushanov et al., 2013) pelo fato de representar a distribuição angular normalizada da intensidade da luz espalhada (Bohren & Huffman, 1998):

$$g = \langle \cos(\theta) \rangle = \frac{\oint \cos(\theta) (\langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle \cdot \hat{n}) dA}{\oint \langle \vec{S}_{\text{esp}} \rangle \cdot \hat{n} dA}, \quad (31)$$

onde  $\theta$  o ângulo de espalhamento da luz em relação a direção de incidência da mesma, mostrado na Figura 4.

Para uma partícula que espalha luz isotropicamente, a eq. (31) resulta em  $g = 0$ ; se o espalhamento da luz pela partícula ocorrer predominantemente no sentido em que a onda incidente se propaga,  $g > 0$ ; no caso em que a luz é mais espalhada no sentido oposto ao da propagação da onda de incidência,  $g < 0$  (Bohren & Huffman, 1998).

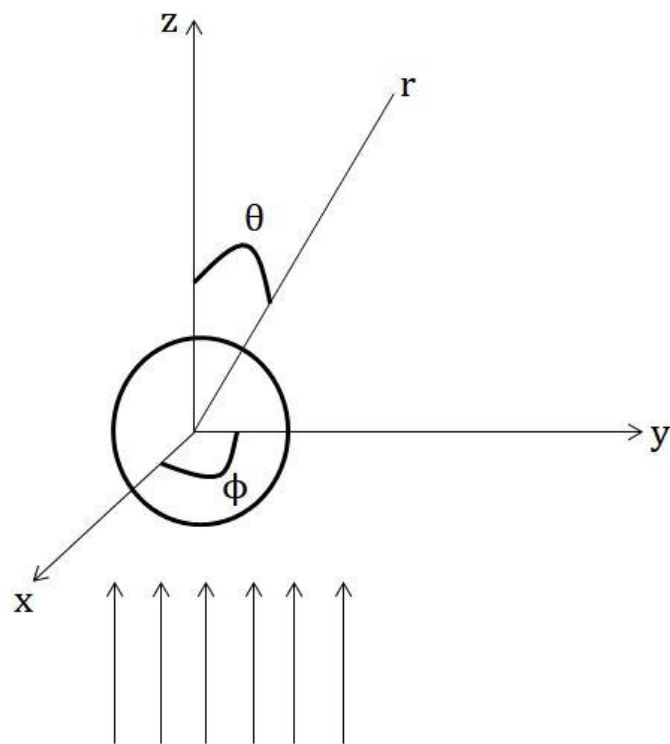


Figura 4 – Partícula centralizada na origem do sistema de coordenadas esféricas, cujo ângulo polar também é o ângulo de espalhamento, sendo iluminada por uma onda eletromagnética polarizada.

Tendo desenvolvida a teoria do espalhamento de luz para uma partícula de formato arbitrário, no próximo capítulo, será estudado o caso particular quando a geometria da mesma é uma esfera. As soluções para as grandezas abordadas neste capítulo, para essa geometria em específico, podem ser encontradas por meio das séries de Mie.

### 3

## Absorção e espalhamento de luz por uma partícula esférica

Neste capítulo, as séries de Mie serão descritas. Elas são a solução teórica para os fenômenos de absorção e espalhamento de luz por partículas de geometria esférica e são válidas para qualquer forma de onda incidente. Aqui será analisado o caso mais simples das séries de Mie, que é quando a onda incidente é linearmente polarizada. Esse caso permitirá que o cálculo dos coeficientes dos campos sejam simplificados, como será explicado na seção.

### 3.1

#### Solução da equação de onda para uma partícula esférica

No capítulo 2, foi mostrado que, para o caso de uma partícula neutra sendo atingida por uma onda polarizada, tanto o campo elétrico quanto o magnético de uma onda eletromagnética devem satisfazer a equação vetorial de onda, possuir divergência nula e serem associados por meio das eqs. (7) e (8).

Para resolver o problema do espalhamento de luz, descrito no capítulo 2, considerando o caso específico de partícula esférica, pode-se fazer o uso de uma função escalar  $\psi$ , um vetor arbitrário constante  $\vec{v}$  e uma função vetorial  $\vec{M}$  definida como:

$$\vec{M} = \vec{v} \times (\vec{v}\psi). \quad (32)$$

Sabe-se que a divergência do rotacional de qualquer função é nula (Barcelos Neto, 2010). Consequentemente:

$$\vec{v} \cdot \vec{M} = 0. \quad (33)$$

Além disso, ao se calcular o laplaciano da eq.(32) e somá-lo com  $k^2\vec{M}$ , tem-se a relação (Bohren & Huffman, 1998):

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \vec{v} \times (\vec{v}[\nabla^2 \psi + k^2 \psi]). \quad (34)$$

Para que  $\vec{M}$  satisfaça a equação vetorial de onda, é necessário que:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0. \quad (35)$$

Como  $\vec{M}$  representará um dos campos (seja o elétrico ou o magnético), é preciso também considerar uma outra função vetorial que represente o outro campo e que atenda os pré-requisitos mencionados. Sendo assim, define-se a função  $\vec{N}$  como:

$$\vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k}. \quad (36)$$

Como  $\vec{N}$  também depende diretamente de um termo rotacional, a sua divergência será nula e, ademais, ela também satisfaz a equação vetorial de onda caso a eq. (35) seja verificada.

$$\nabla^2 \vec{N} + k^2 \vec{N} = \frac{\vec{\nabla}}{k} \times \{ \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} [\nabla^2 \psi + k^2 \psi]) \}. \quad (37)$$

Tomando o rotacional na eq. (36), têm-se:

$$\vec{\nabla} \times \vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{M}}{k}. \quad (38)$$

Ao aplicar a identidade vetorial  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{A} = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$  e lembrando que a divergência de  $\vec{M}$  é nula, obtém-se:

$$\vec{\nabla} \times \vec{N} = \frac{-\nabla^2 \vec{M}}{k}. \quad (39)$$

Pelas eqs. (34) e (35), pode-se afirmar que  $-\nabla^2 \vec{M} = k^2 \vec{M}$ . Logo, a eq. (39) se torna:

$$\vec{\nabla} \times \vec{N} = \frac{k^2 \vec{M}}{k}. \quad (40)$$

Simplificando a eq. (40), chega-se em:

$$\vec{\nabla} \times \vec{N} = k\vec{M}. \quad (41)$$

Dessa forma, as funções vetoriais  $\vec{M}$  e  $\vec{N}$  têm todas as propriedades necessárias de um campo eletromagnético: satisfazem as equações vetoriais de onda (caso a equação escalar de onda seja satisfeita), possuem divergência nula e o rotacional de uma é diretamente proporcional à outra função vetorial. Sendo assim, o problema de encontrar soluções para as equações de campo se reduz ao problema de achar soluções para a equação escalar de onda  $\psi$ , expressa na eq. (35), que também pode ser chamada de função geradora para os harmônicos vetoriais  $\vec{M}$  e  $\vec{N}$ .

Como há o interesse em estudar o espalhamento e a absorção de luz por uma partícula de formato esférico, a eq. (35) deve ser resolvida por meio das coordenadas esféricas. Ao utilizar-se o operador laplaciano em coordenadas esféricas (Barcelos Neto, 2010), a eq. (35) se torna:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (42)$$

Como  $\psi$  possui derivadas em relação a  $r$ ,  $\theta$  e  $\Phi$ , a solução procurada é da forma:

$$\psi(r)(\theta)(\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (43)$$

Substituindo a eq. (43) na eq. (42), fica-se com:

$$\begin{aligned} \frac{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{\Theta(\theta)\Phi(\phi)}{r^2 \sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) \\ + \frac{R(r)\Theta(\theta)}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{d^2 \Phi(\phi)}{d\phi^2} + k^2 R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = 0. \end{aligned} \quad (44)$$

Multiplicando ambos os lados da eq. (44) por  $\frac{r^2 \text{sen}^2(\theta)}{R(r)\theta(\theta)\Phi(\phi)}$  e isolando o termo que contém  $\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{\text{sen}^2(\theta)}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{\text{sen}(\theta)}{\theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen}(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right) + k^2 r^2 \text{sen}^2(\theta) \\ = - \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2}. \end{aligned} \quad (45)$$

Como há uma igualdade de funções de diferentes variáveis, para que ela seja sempre verdadeira, é necessário que ela seja igual a uma constante de separação, a qual se chamará  $m^2$ . Com isso, ela vira:

$$\begin{aligned} \frac{\text{sen}^2(\theta)}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{\text{sen}(\theta)}{\theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen}(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right) + k^2 r^2 \text{sen}^2(\theta) \\ = - \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = m^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Ao separar em partes a eq. (46), gera-se:

$$- \frac{1}{\Phi(\phi)} \frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = m^2. \quad (47)$$

e

$$\begin{aligned} \frac{\text{sen}^2(\theta)}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + \frac{\text{sen}(\theta)}{\theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \text{sen}(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right) + k^2 r^2 \text{sen}^2(\theta) \\ = m^2. \end{aligned} \quad (48)$$

Duas soluções possíveis para a eq. (47) são:

$$\Phi_e = \cos(m\phi) \quad (49)$$

e

$$\Phi_o = \text{sen}(m\phi), \quad (50)$$

onde  $m$  são inteiros e  $\Phi_e$  e  $\Phi_o$  representam, respectivamente, as soluções pares e ímpares.

Na eq. (48), ao dividir ambos os lados por  $\sin^2(\theta)$  e isolar os termos dependentes de  $r$ , chega-se em:

$$\frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + k^2 r^2 = \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} - \frac{1}{\sin(\theta)\theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right). \quad (51)$$

Nota-se que a eq. (51) também é uma igualdade entre funções de variáveis diferentes, portanto cada uma de suas partes deverá ser igual a uma nova constante,  $\beta$ . Com isso, fica-se com:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(r)} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + k^2 r^2 &= \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} - \frac{1}{\sin(\theta)\theta(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right) \\ &= \beta. \end{aligned} \quad (52)$$

Desmembrando a eq. (52), têm-se:

$$\theta(\theta) \left( \beta - \frac{m^2}{\sin^2(\theta)} \right) + \frac{1}{\sin(\theta)} \frac{d}{d\theta} \left( \sin(\theta) \frac{d\theta(\theta)}{d\theta} \right) = 0 \quad (53)$$

e

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + k^2 r^2 R(r) - \beta R(r) = 0. \quad (54)$$

A solução da eq. (53) são os polinômios associados de Legendre,  $P_n^m(\cos(\theta))$ . Seus autovalores são da forma  $\beta = n(n+1)$  (Caruso & Oguri, 2016).

Como mencionado,  $\beta = n(n+1)$ . Por conseguinte, a eq. (54) pode ser escrita como:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR(r)}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R(r) = 0. \quad (55)$$



Ao introduzir a variável  $\rho = kr$  e a função  $Z = R(r)\sqrt{\rho}$ , a eq. (55) se torna:

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[ \rho^2 - \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0. \quad (56)$$

A solução desta equação é dada pelas funções esféricas de Bessel (Bohren & Huffman, 1998),  $z_n(\rho)$ .

Tendo encontrado os resultados das funções  $R(r)$ ,  $\Theta(\theta)$  e  $\Phi(\phi)$ , pode-se dizer que a função geradora, expressa na eq. (43), é dada por:

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr) \quad (57)$$

ou

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr). \quad (58)$$

Após esse procedimento, e ao considerar  $\vec{v} = \hat{e}_r$ , sendo  $\hat{e}_r$  o vetor unitário normal à superfície esférica e constante, pode-se afirmar que as funções vetoriais  $\vec{M}$  e  $\vec{N}$ , podem ser expressas por:

$$\vec{M}_{emn} = \vec{v} \times (\hat{e}_r \psi_{emn}), \quad (59)$$

$$\vec{M}_{omn} = \vec{v} \times (\hat{e}_r \psi_{omn}), \quad (60)$$

$$\vec{N}_{emn} = \frac{\vec{v} \times \vec{M}_{emn}}{k} \quad (61)$$

e

$$\vec{N}_{omn} = \frac{\vec{v} \times \vec{M}_{omn}}{k}. \quad (62)$$

Desmembrando as eqs. (59)-(62), chega-se em:

$$\begin{aligned}\overrightarrow{M}_{emn} = & -\frac{m}{\sin(\theta)} \sin(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr) \cdot \hat{e}_\theta \\ & - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(kr) \cdot \hat{e}_\phi,\end{aligned}\quad (63)$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{M}_{omn} = & \frac{m}{\sin(\theta)} \cos(m\phi) P_n^m(\cos(\theta)) z_n(kr) \cdot \hat{e}_\theta \\ & - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} z_n(kr) \cdot \hat{e}_\phi,\end{aligned}\quad (64)$$

$$\begin{aligned}\overrightarrow{N}_{emn} = & \frac{z_n(kr)}{kr} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \cdot \hat{e}_r \\ & + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} (rz_n(kr)) \cdot \hat{e}_\theta \\ & - m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} (rz_n(kr)) \cdot \hat{e}_\phi\end{aligned}\quad (65)$$

e

$$\begin{aligned}\overrightarrow{N}_{omn} = & \frac{z_n(kr)}{kr} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos(\theta)) \cdot \hat{e}_r \\ & + \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos(\theta))}{d\theta} \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} (rz_n(kr)) \cdot \hat{e}_\theta \\ & + m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos(\theta))}{\sin(\theta)} \frac{1}{kr} \frac{d}{dr} (rz_n(kr)) \cdot \hat{e}_\phi.\end{aligned}\quad (66)$$

As eqs. (63)-(66) são de extrema importância pois todas as expressões dos campos elétrico e magnético serão representadas por elas. O campo eletromagnético incidente, que será considerado no formato de onda plana, pode ser expresso pelas funções vetoriais destas equações e, dessa forma, o campo eletromagnético espalhado e o campo eletromagnético dentro da partícula também, como será mostrado nas próximas seções.

### 3.2

#### Expansão da onda de campo elétrico incidente nos vetores harmônicos esféricos

O problema que se visa resolver neste trabalho é o espalhamento de uma onda eletromagnética incidente polarizada em x que se propaga em z ao atingir uma partícula esférica. Neste caso, o campo elétrico de incidência assume a forma:

$$\vec{E}_{\text{inc}} = E_0 e^{ikr \cos(\theta)} \cdot \hat{e}_x. \quad (67)$$

Representando o campo elétrico incidente através dos vetores de harmônicos esféricos, têm-se:

$$\vec{E}_{\text{inc}} = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} B_{emn} \vec{M}_{emn} + B_{omn} \vec{M}_{omn} + A_{emn} \vec{N}_{emn} + A_{omn} \vec{N}_{omn}. \quad (68)$$

Devido às condições de ortogonalidade das funções  $\sin(m\phi)$  e  $\cos(m\phi)$ , os coeficientes  $B_{emn}$  e  $A_{omn}$  (relativos a  $\vec{M}_{emn}$  e  $\vec{N}_{omn}$ , respectivamente) serão sempre nulos. Além disso, devido às funções associadas de Legendre e das relações de produto escalar do  $\hat{e}_x$  com  $\hat{e}_r$ ,  $\hat{e}_\theta$  e  $\hat{e}_\phi$ , o campo elétrico incidente assume a forma (Bohren & Huffman, 1998):

$$\vec{E}_{\text{inc}} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right), \quad (69)$$

onde foi colocado o índice (1) para especificar que as funções dependem apenas da função esférica de Bessel do primeiro tipo,  $j_n$ , onde não ocorre divergência na origem; ademais, devido também as ortogonalidades das funções seno e cosseno, apenas os termos com  $m = 1$  fazem com que o campo incidente não seja nulo.

Ao tomar o rotacional de  $\vec{E}_{\text{inc}}$  através da eq. (7), o campo magnético é dado por:

$$\vec{H}_{\text{inc}} = -\frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i \vec{N}_{o1n}^{(1)} \right). \quad (70)$$

### 3.3 Campos internos e espalhados

Encontradas as expressões para o campo eletromagnético incidente ( $\vec{E}_{\text{inc}}, \vec{H}_{\text{inc}}$ ) através da expansão dos vetores de harmônicos esféricos, é possível encontrar os campos dentro da partícula ( $\vec{E}_1, \vec{H}_1$ ) e espalhados ( $\vec{E}_{\text{esp}}, \vec{H}_{\text{esp}}$ ).

Pelas condições de contorno expressas nas eqs. (16) e (17) e lembrando que o campo no meio externo à partícula é dado pela superposição dos campos incidentes e espalhados, pode-se escrever:

$$(\vec{E}_{\text{inc}} + \vec{E}_{\text{esp}} - \vec{E}_1) \times \hat{e}_r = (\vec{H}_{\text{inc}} + \vec{H}_{\text{esp}} - \vec{H}_1) \times \hat{e}_r = 0. \quad (71)$$

A eq. (71), a ortogonalidade dos vetores harmônicos esféricos e a forma que o campo incidente foi expandido determinam a forma que serão expandidos os campos espalhados pela partícula e dentro dela (Bohren & Huffman, 1998).

Como visto anteriormente, o campo elétrico incidente não será nulo apenas quando  $m = 1$ . Pelo fato de estar sendo considerada a partícula centrada na origem, apenas a função esférica de Bessel  $j_n(kr)$ , que possui bom comportamento neste ponto (não diverge), será utilizada na definição de  $\vec{E}_1$  e  $\vec{H}_1$ .

Sendo assim, os campos dentro da partícula assumem a forma:

$$\vec{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)} \right) \quad (72)$$

e

$$\vec{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{o1n}^{(1)} \right), \quad (73)$$

sendo  $k_1$  é o número de ondas dentro da esfera e  $\mu_1$  a permeabilidade dela.

Para o caso do campo espalhado, que é a região fora da esfera, ambas as funções esféricas de Bessel são bem comportadas (não divergem); portanto, ao expandir este campo, deve-se levar em conta as funções  $j_n(kr)$  e  $y_n(kr)$ . Seus resultados são:

$$\vec{E}_{\text{esp}} = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( -b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)} + ia_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} \right) \quad (74)$$

e

$$\vec{H}_{\text{esp}} = \frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)} + ib_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} \right), \quad (75)$$

onde o índice (3) sinaliza que a dependência radial é dada pelas funções de Hankel do primeiro tipo,  $h_n^{(1)}(kr) = j_n(kr) + iy_n(kr)$ , que, por sua vez, dependem de ambas as funções de Bessel.

### 3.4

#### Os coeficientes das equações de campo

Agora que as expressões dos campos dentro e fora da partícula foram encontradas, é necessário encontrar os valores dos coeficientes  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n$  e  $d_n$ .

Eles podem ser obtidos através das condições de contorno das eqs. (16) e (17) na forma de componentes das coordenadas esféricas.

$$E_{\text{inc}} \hat{e}_\theta + E_{\text{esp}} \hat{e}_\theta = E_1 \hat{e}_\theta, \quad (76)$$

$$H_{\text{inc}} \hat{e}_\theta + H_{\text{esp}} \hat{e}_\theta = H_1 \hat{e}_\theta, \quad (77)$$

$$E_{\text{inc}} \hat{e}_\phi + E_{\text{esp}} \hat{e}_\phi = E_1 \hat{e}_\phi \quad (78)$$

e

$$H_{\text{inc}} \hat{e}_\phi + H_{\text{esp}} \hat{e}_\phi = H_1 \hat{e}_\phi. \quad (79)$$

Essas condições de contorno geram as equações (Bohren & Huffman, 1998):

$$j_n(wx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n(x), \quad (80)$$

$$\mu[w x j_n(wx)]'c_n + \mu_1[x h_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1[x j_n(x)]', \quad (81)$$

$$\mu w j_n(wx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 j_n(x) \quad (82)$$

e

$$[w x j_n(wx)]'d_n + w[x h_n^{(1)}(x)]'a_n = w[x j_n(x)]', \quad (83)$$

sendo que o símbolo ' indica a diferenciação em relação ao termo em parênteses.

As incógnitas  $x$  e  $w$  são:

$$x = kr \quad (84)$$

e

$$w = \frac{n_1}{n}, \quad (85)$$

onde  $r$ ,  $n$  e  $n_1$  representam o raio da partícula, o índice de refração do meio e o índice de refração da partícula, respectivamente.

As soluções das eqs. (80)-(85) podem ser obtidas numericamente. Elas resultam em:

$$a_n = \frac{\mu w^2 j_n(wx)[x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x)[w x j_n(wx)]'}{\mu w^2 j_n(wx)[x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[w x j_n(wx)]'}, \quad (86)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(wx)[x j_n(x)]' - \mu j_n(x)[w x j_n(wx)]'}{\mu_1 j_n(wx)[x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[w x j_n(wx)]'}, \quad (87)$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu_1 j_n(wx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [wx j_n(wx)]'} \quad (88)$$

e

$$d_n = \frac{\mu_1 w j_n(wx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 w h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]'}{\mu w^2 j_n(wx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [wx j_n(wx)]'}. \quad (89)$$

Finalmente, ao aplicar os resultados das eqs. (86)-(89) nas eqs. (72)-(75), chega-se nas expressões numéricas de  $\vec{E}_{\text{inc}}$ ,  $\vec{H}_{\text{inc}}$ ,  $\vec{E}_{\text{esp}}$  e  $\vec{H}_{\text{esp}}$  de forma completa. Logo, as seções de choque de espalhamento ( $\sigma_{\text{esp}}$ ) e extinção ( $\sigma_{\text{ext}}$ ) de uma partícula esférica são dadas por (Bohren & Huffman, 1998):

$$\sigma_{\text{esp}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (90)$$

e

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n). \quad (91)$$

Para achar a seção de choque de absorção,  $\sigma_{\text{abs}}$ , basta subtrair a eq. (91) da eq. (90).

Ademais, a média do cosseno do ângulo de espalhamento se torna (Quinten, 2011):

$$g = \langle \cos(\theta) \rangle = \frac{4\pi}{k^2 \sigma_{\text{esp}}} \text{Re} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{n(n+2)}{n+1} (a_n a_{n+1}^* + b_n b_{n+1}^*) + \frac{2n+1}{n(n+1)} a_n b_n^* \right\}. \quad (92)$$

As eqs. (90)-(92) são soluções teóricas das seções de choque de espalhamento e extinção e da média do cosseno do ângulo do espalhamento no estudo do espalhamento da luz feito por uma partícula esférica independente do seu tamanho e material. No caso em que a partícula esférica possui dimensões pequenas ( $r < \frac{\lambda}{10}$ ), a solução pode ser aproximada para o regime de Rayleigh, que é discutido na seção 3.5.

### 3.5

#### Espalhamento Rayleigh: um caso especial de espalhamento de luz

Para o caso de partículas pequenas em relação ao comprimento de onda da luz de incidência,  $r < \frac{\lambda}{10}$  (Quinten, 2011), o espalhamento da luz pode ser descrito pelo espalhamento Rayleigh. Este fenômeno foi nomeado em homenagem ao Lord Rayleigh, que publicou um trabalho em 1871 sobre este espalhamento (Young, 1981).

Para este caso, diferente do espalhamento Mie, a intensidade da luz espalhada é fortemente dependente do comprimento de onda da luz incidente. Essas duas grandezas se relacionam por (Young, 1981):

$$I_{\text{esp}} = I_{\text{inc}} \frac{[1 + \cos^2(\theta)]}{2d^2} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \left(\frac{w^2 - 1}{w^2 + 2}\right)^2 r^6, \quad (93)$$

sendo  $d$  a distância à partícula e  $r$  o raio da partícula.

Outra característica do espalhamento Rayleigh é ser isotrópico, ao contrário do espalhamento Mie. Desse modo, a média do cosseno do ângulo de espalhamento,  $\langle \cos(\theta) \rangle$ , em teoria, deve ser nula. A Figura 5 mostra as direções da radiação espalhada nesses dois regimes e a Tabela 1 exibe um resumo sobre os dois regimes de espalhamento da luz citados neste trabalho.

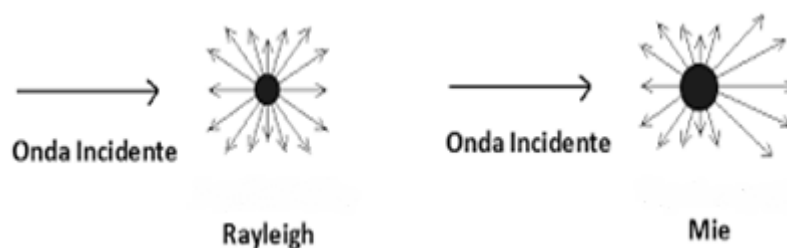


Figura 5 – Esquema de espalhamento da luz nos regimes de Rayleigh e Mie (Adaptada de Espejo, 2016).



Tabela 1 – Resumo sobre as características dos espalhamentos Rayleigh e Mie.

| Regimes de espalhamento da luz por partículas esféricas                            |                                                                                        |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| Rayleigh:                                                                          | Mie:                                                                                   |
| Descreve bem os resultados para o caso de $r < \frac{\lambda}{10}$ .               | Descreve bem os resultados para partículas de qualquer tamanho.                        |
| Espalhamento aproximadamente isotrópico.                                           | Espalhamento anisotrópico.                                                             |
| A intensidade da luz espalhada depende fortemente do comprimento de onda da mesma. | A intensidade da luz espalhada não depende fortemente do comprimento de onda da mesma. |
| As soluções podem ser obtidas analiticamente.                                      | As soluções só são capazes de serem obtidas numericamente.                             |

Uma vez discutida a teoria do espalhamento da luz por partículas esféricas, no capítulo seguinte serão descritas as simulações e os resultados obtidos do espalhamento de partículas de rutila ( $\text{TiO}_2$ ) e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) feitos por meio do método dos elementos finitos através do *software* COMSOL *Multiphysics* 5.6 (para mais detalhes, deve-se ler o Apêndice A).

## 4

### Estudo do comportamento ondulatório da luz espalhada por uma partícula

Um dos problemas físicos que pode ser resolvido no COMSOL é o espalhamento de luz realizado por uma partícula. Nessa situação, basta que o usuário informe no programa as características da luz de incidência, da partícula e do meio que a envolve e, a partir disso, o *software* resolverá a equação de onda vetorial do campo elétrico (a eq. (14)).

Em um trabalho feito por Yushanov et al. (2013), foi utilizado o *software* COMSOL, para investigar o espalhamento de luz por partículas esféricas metálicas, magnéticas e dielétricas. Esses três tipos de partículas analisadas pelos autores tinham características iguais das partículas estudadas por Mätzler (2002), entretanto, este último, em vez de analisar tais partículas através do COMSOL, elaborou um código em Matlab para resolver as séries de Mie.

A Figura 6 mostra os resultados obtidos da variação dos fatores de eficiência ( $\frac{\sigma_{abs}}{\sigma_{geo}}$ ,  $\frac{\sigma_{esp}}{\sigma_{geo}}$  e  $\frac{\sigma_{ext}}{\sigma_{geo}}$ ), em relação ao parâmetro do tamanho da partícula, de uma partícula dielétrica com  $r = 100$  nm e  $n = 5 - 0,4i$  analisada tanto pelo COMSOL (no trabalho de Yushanov et al. (2013)) quanto pelas séries de Mie (no trabalho de Mätzler (2002)). Para estudar a variação dos fatores de eficiência, pode-se considerar o comprimento de onda sendo fixo e o raio variando ou ainda, como feito nesses dois trabalhos, o comprimento de onda variando e o raio sendo constante (Quinten, 2011). Percebe-se a semelhança dos resultados obtidos através dos dois procedimentos e, conseqüentemente, pode-se concluir que a forma que o COMSOL resolve as equações de onda do campo eletromagnético, quando o espalhamento é feito por partículas esféricas, se encontra de acordo com a teoria de tal fenômeno desenvolvida por Gustav Mie, validando assim os resultados encontrados pelo *software*.

Em relação a partículas de geometrias diferentes, que não foram abordadas neste trabalho, o COMSOL ainda seria capaz de resolver o problema do espalhamento de luz, entretanto, as soluções obtidas não teriam tamanha concordância com teoria de Mie pois, como discutido anteriormente, esta só é válida para partículas esféricas devido as soluções encontradas da equação de

onda escalar, eq. (35), terem sido obtidas ao se considerar o operador laplaciano em coordenadas esféricas.

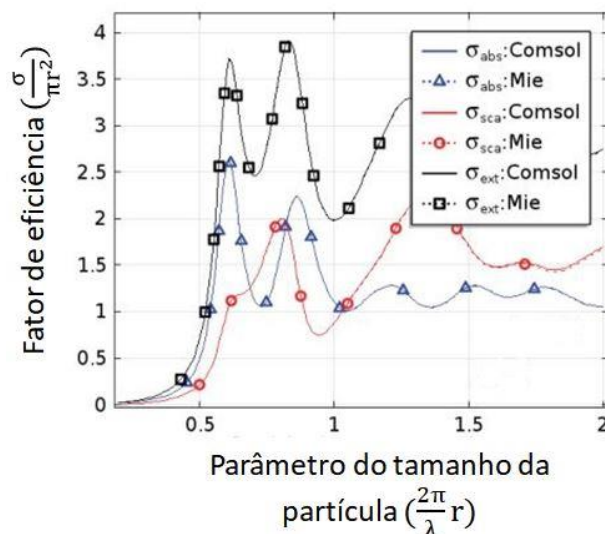


Figura 6 – Variação dos fatores de eficiência obtidas através das séries de Mie e pelo COMSOL para uma mesma partícula (Adaptada de Yushanov et al., 2013).

Além disso, pensando em futuramente simular um laser aleatório – uma das linhas de pesquisas do LOPEL, a luz incidente nas partículas tem origem da fluorescência do corante de Rodamina 6G em etanol em uma concentração de  $10^{-6}\text{M}$ ; esta, por sua vez, varia entre 490 nm e 700 nm. Além disso, os centros espalhadores escolhidos foram as partículas de rutila ( $\text{TiO}_2$ ) e de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pelo fato de serem partículas comumente utilizadas em sistemas de lasers aleatórios incoerentes (Gomes et al., 2021).

#### 4.1

##### **Simulação do espalhamento de luz referente à partícula de $\text{TiO}_2$ de $r = 125\text{ nm}$**

Com o objetivo de simular o espalhamento de luz por uma partícula de Dióxido de Titânio de raio igual a 125 nm, deve-se, primeiramente, definir os parâmetros que serão utilizados. Estes, por sua vez, são termos que serão constantes durante a simulação.

O raio da partícula, a amplitude do campo elétrico incidente e a intensidade da onda incidente são definidos por, respectivamente, “raio”, “E0” e “S\_med”. Os dois últimos termos foram iguais em todas as outras simulações

feitas referentes ao comportamento ondulatório da luz, enquanto o primeiro teve o valor de 125 nm ou 5 nm dependendo da simulação considerada.

Tendo em vista que se deseja estudar o espalhamento de luz no caso em que a luz incidente (correspondente à fluorescência da R6G em uma concentração de  $10^{-6}$  M em EtOH) varia entre 490 nm e 700 nm, deve-se definir o comprimento de onda na aba de *Parametric Sweep*. Esta é responsável por fazer a varredura dentro do programa (mais detalhes são informados na parte A1 do Apêndice A).

Sendo assim, ao colocar o comprimento de onda iniciando em 490 nm, finalizando em 700 nm com um passo de 1 nm, o programa começará a realizar a simulação em questão para o valor de comprimento de onda 490 nm e, em seguida, resolverá para os valores 491 nm, 492 nm, 493 nm... até atingir ao valor de 700 nm.

Considerando então o comprimento de onda como o termo a ser definido no *Parametric Sweep*, foram então definidos, no programa, os parâmetros expressos na Tabela 2.

Tabela 2 – Alguns dos parâmetros utilizados para simular o espalhamento da luz.

| Nome        | Expressão                                    | Descrição                                      |
|-------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| E0          | $3 \times 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$ | Amplitude da onda do campo elétrico incidente. |
| raio        | 125 nm                                       | Raio da nanopartícula .                        |
| r_pml       | 10 x raio                                    | Raio da PML.                                   |
| t_pml       | 3 x raio                                     | Espessura da PML.                              |
| lambda      | 490 nm                                       | Comprimento de onda .                          |
| lambda_min  | 490 nm                                       | Comprimento de onda mínimo.                    |
| lambda_max  | 700 nm                                       | Comprimento de onda máximo.                    |
| lambda_step | 1 nm                                         | Variação do comprimento de onda.               |
| S_med       | $\frac{E0^2}{2 \times c \times \mu}$         | Intensidade da onda incidente.                 |

Nota-se que foram definidos os termos  $\lambda$ ,  $\lambda_{\min}$ ,  $\lambda_{\text{step}}$  e  $\lambda_{\max}$  para o comprimento de onda relativo à luz de fluorescência que atingirá a nanopartícula. Isso é feito para, dentro *do Parametric Sweep*, digitar o comando `range( $\lambda_{\min}$ , $\lambda_{\text{step}}$ , $\lambda_{\max}$ )` e, como já explicado, o programa poder fazer a varredura relativa ao mesmo.

Além disso, observa-se que foram definidos parâmetros relativos à PML (camada perfeitamente combinada, que inglês é denominada como *Perfectly Matched Layer*). A PML é uma camada absorvente artificial utilizada para resolver problemas que apresentam soluções numéricas e serve para delimitar o espaço considerado no problema abordado. A PML faz com que todas as ondas que se propagam no seu interior, ao atingirem à borda, sejam 100% absorvidas (Berenger, 1994). Dessa forma, ao considerar a PML ao redor da partícula, o programa entende que a luz espalhada pela partícula não atingirá um outro obstáculo que será capaz de fazê-la retornar à partícula; essa luz espalhada pela partícula será totalmente absorvida pela borda da PML (não haverá reflexão ou refração da luz espalhada pela partícula ao atingir a borda da PML).

Devido à geometria da partícula, considera-se, para esse caso, a PML sendo uma casca esférica com raio e espessura dependentes do raio da partícula considerada, como especificado na Tabela 2.

É necessário também definir, dentro dos parâmetros, a fluorescência da Rodamina 6G em etanol. A Tabela 3 mostra todos os parâmetros que o programa utilizará para realizar esta simulação.

Os parâmetros  $\epsilon$  e  $t$ , mostrados nas duas últimas linhas, são relativos à fluorescência do corante. Ao gerar uma interpolação, o COMSOL salva a variável em questão como  $t$  e, para que ele entenda que  $t$  é a mesma coisa que o  $\lambda$  (comprimento de onda), é preciso incluir tais grandezas nos parâmetros do programa (mais detalhes são mostrados na parte A1 do Apêndice A).

Tabela 3 – Parâmetros definidos no programa do COMSOL.

| Nome        | Expressão                                         | Descrição                                      |
|-------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| E0          | $3 \times 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$      | Amplitude da onda do campo elétrico incidente. |
| raio        | 125 nm                                            | Raio da nanopartícula .                        |
| r_pml       | 10 x raio                                         | Raio da PML.                                   |
| t_pml       | 3 x raio                                          | Espessura da PML.                              |
| lambda      | 490 nm                                            | Comprimento de onda .                          |
| lambda_min  | 490 nm                                            | Comprimento de onda mínimo.                    |
| lambda_max  | 700 nm                                            | Comprimento de onda máximo.                    |
| lambda_step | 1 nm                                              | Variação do comprimento de onda.               |
| S_med       | $\frac{(E0 \times emi)^2}{2 \times c \times \mu}$ | Intensidade da onda eletromagnética incidente. |
| emi         | comp1.emi_norm(t)                                 | Fluorescência normalizada.                     |
| t           | lambda                                            | Comprimento de onda.                           |

#### 4.1.1

##### Geometria do problema

A geometria do problema é composta por uma esfera dentro de uma casca esférica. A esfera corresponde à nanopartícula e fará o papel de espalhar a luz de fluorescência da Rodamina 6G incidente e a casca esférica, por sua parte, representa a PML e o ar.

Como já explicado, em uma simulação de espalhamento da luz, a PML, além de fornecer a condição de contorno a qual todas as ondas eletromagnéticas que atingem sua parte interna sejam 100% absorvidas, também tem a função de delimitar o espaço relativo ao problema. Por essa razão, ao se introduzir na simulação a casca esférica, a parte interna dessa casca (região oca) será o ar e o restante (sua espessura e sua área superficial) será a própria PML. Dessa maneira, o programa considera que a luz incidente e espalhada pela partícula se propaga no ar e a luz espalhada, ao atingir a região de borda da PML será totalmente absorvida não havendo então uma nova incidência na partícula e um novo espalhamento de luz.

A Figura 7 mostra uma representação da geometria utilizada para simular o espalhamento da luz por uma partícula. Em cor roxa, têm-se as componentes do problema que fazem parte dos domínios físicos: a nanopartícula e o meio externo a mesma (o ar). A PML está em cor cinza.

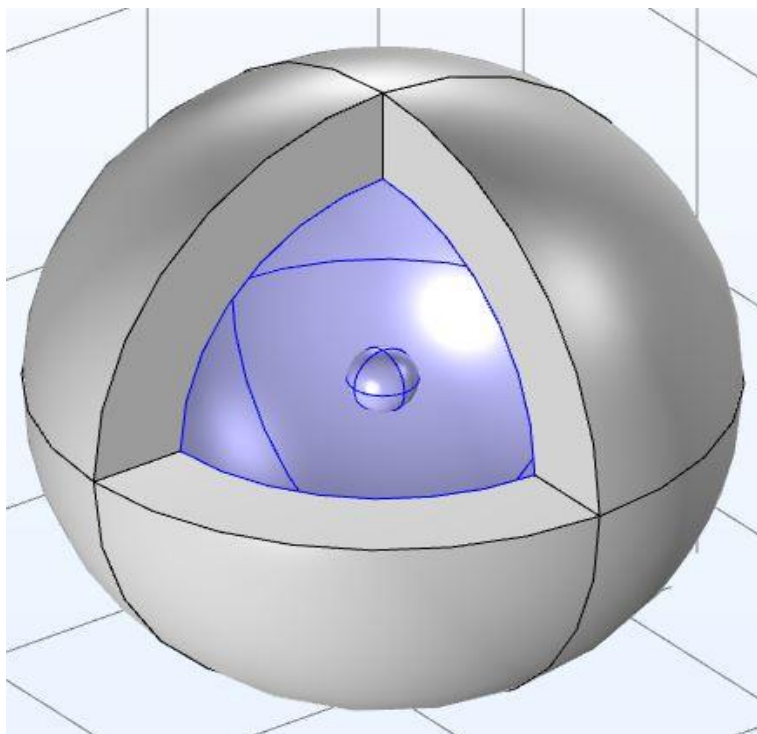


Figura 7 – Domínios físicos marcados em cor roxa (o Autor, 2022).

#### 4.1.2

##### **Definição da equação de onda eletromagnética juntamente com as condições de contorno**

Ao considerar uma onda se propagando no eixo z e polarizada no eixo x, seu campo elétrico é dado por:

$$\vec{E} = E_0 e^{\frac{i2\pi z}{\lambda}} \cdot \hat{e}_x. \quad (94)$$

Todavia, em um sistema de laser aleatório, a luz de fluorescência produzida pelo meio de ganho atinge uma partícula cujo papel é espalhar a mesma. Dessa forma, faremos com que a luz de fluorescência atinja a nanopartícula definida.

Ao invés de se utilizar a eq. (94) para simular o espalhamento de luz, a onda eletromagnética incidente deve ser dada então por:

$$\vec{E} = \text{emi} \cdot E_0 e^{\frac{i2\pi z}{\lambda}} \cdot \hat{e}_x, \quad (95)$$

sendo emi o parâmetro que representa fluorescência normalizada, como explicado anteriormente. Ele faz com que o campo de incidência tenha a sua amplitude variando em relação ao comprimento de onda considerado.

### 4.1.3 Discretização da geometria

Em seguida, precisa-se discretizar a geometria do problema em elementos finitos. Isso consiste em definir malhas, nomeadas como *Mesh*, na simulação (mais informações sobre a malha são exibidas na parte A2 do Apêndice A).

Quanto mais refinada for a malha do problema, o resultado será mais próximo da realidade; porém, também é preciso levar em conta o custo computacional em relação a isso. Na medida em que se diminui o tamanho dos elementos finitos que compõem a malha, mais tempo é necessário para que o programa gere o resultado e existe um consumo de memória muito maior, que é um recurso limitado pelo computador. Desse modo, deve-se pensar no custo x benefício computacional.

Como a ação de espalhamento da luz depende da nanopartícula e pensando em não ter um custo computacional tão elevado, uma boa estratégia é refinar a malha apenas na região próxima à nanopartícula por ser a região de maior interesse. Dessa forma, a malha relativa à partícula possuirá um número maior de elementos finitos (em outras palavras, apresentará uma solução mais precisa) em relação à malha da PML.

Para discretizar a geometria em elementos finitos, primeiramente, define-se a malha relativa à parte externa da PML. Como a mesma não abriga o volume da casca esférica, pode-se usar a discretização *Free Triangular*; esta é considerada o tipo de discretização padrão por ser de simples configuração, alta qualidade e ser capaz de abranger qualquer geometria superficial.



No que diz respeito à região interna da casca esférica, define-se uma malha chamada *Swept* e que é construída a partir da malha utilizada na superfície da PML. Tendo utilizado nesta última a discretização *Free Triangular*, o *Swept* cria então, para a parte interna da casca, uma malha na forma de retângulos cuja largura coincide com as bases dos triângulos utilizados para a parte externa da PML, como mostrado na Figura 8.

Por último, a malha associada à nanopartícula é elaborada. Esta será proveniente da discretização *Free Tetrahedral*, uma malha em 3D mais precisa que o *Swept* e análoga ao que é o *Free Triangular* em 2D; ou seja, qualquer geometria em 3D é capaz de ser modelada com esse tipo de malha e a mesma fornece resultados de alta qualidade e além disso, é simples de ser configurada.

A geometria final do problema dividida nos elementos finitos criados está representada na Figura 8.

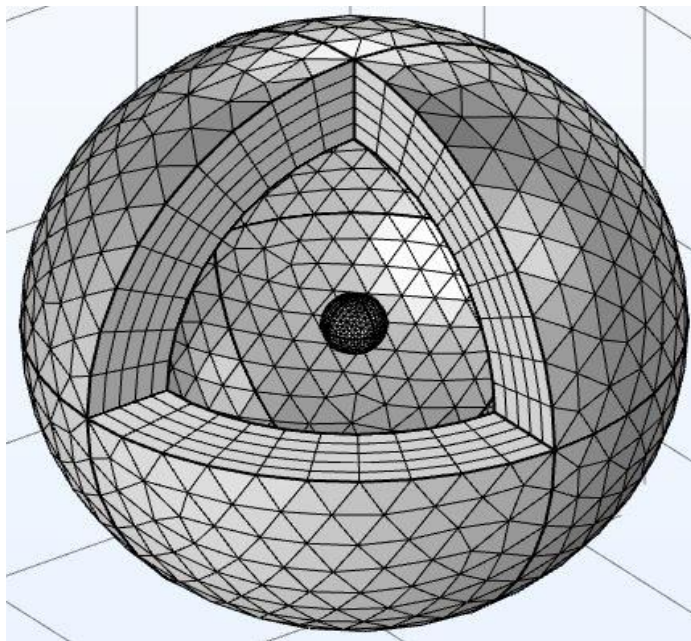


Figura 8 – Malha final para simular o espalhamento de luz por uma nanopartícula (o Autor, 2022).

## 4.2 Resultados obtidos

Após a simulação ser finalizada, os resultados obtidos podem ser visualizados. Nas subseções 1 e 2 desta seção, eles correspondem aos valores das

seções de choque de espalhamento e a média do cosseno do ângulo de espalhamento quando a luz é espalhada pelas partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sendo que, para ambas, foram considerados os casos de  $r = 125 \text{ nm}$  e  $r = 5 \text{ nm}$ . Foram escolhidos esses dois tamanhos pois eles exemplificam um caso de partícula grande ( $r > \frac{\lambda}{10}$ ) e de partícula pequena ( $r < \frac{\lambda}{10}$ ) e, conseqüentemente, poderia ser verificado se a partícula pequena possuiria resultados próximos aos do Regime de Rayleigh enquanto a partícula grande não, como será discutido nessas próximas subseções. Para o caso das partículas diferentes da rutila com raio de  $125 \text{ nm}$ , os parâmetros utilizados foram os mesmos da seção 4.1 exceto o material o qual partícula é formada e/ou o raio da mesma. Para fazer a simulação do espalhamento de luz ao considerar essas diferentes partículas esféricas, pode-se então seguir a lógica abordada na seção anterior fazendo apenas essa mudança nos parâmetros citados.

Uma característica importante das nanopartículas utilizadas são os valores do índice de refração. A Figura 9 mostra a variação do índice de refração das partículas desses materiais em relação ao comprimento de onda, algo que já está embutido no COMSOL *Multiphysics* 5.6. Caso haja o interesse de estudar a física do problema para um comprimento de onda que não possua o valor do índice de refração pré-definido, o *software* gera uma interpolação a partir dos dados que ele possui de tal grandeza entre o primeiro comprimento de onda menor e o primeiro comprimento de onda maior em relação ao comprimento de onda que se deseja estudar.

Para o caso das partículas de  $\text{TiO}_2$ , foi encontrado o índice de refração até o valor de correspondente ao comprimento de onda de  $635 \text{ nm}$ . Como a intensidade da fluorescência da R6G é baixa nesse comprimento de onda até o valor de  $700 \text{ nm}$ , os resultados não seriam tão afetados ao considerar que, para os comprimentos de onda acima do  $635 \text{ nm}$ , o índice de refração seria igual ao utilizado para esse comprimento de onda, mesmo com a Figura 9 (a) indicando um comportamento de decaimento do índice de refração para comprimentos de onda posteriores; Todavia, nesta seção serão exibidos os resultados dos parâmetros calculados, para esse material, considerando o comprimento de onda máximo como  $635 \text{ nm}$ . Já para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o índice de refração encontrado abrange

toda a faixa de comprimentos de onda considerada e sendo, aproximadamente, constante.

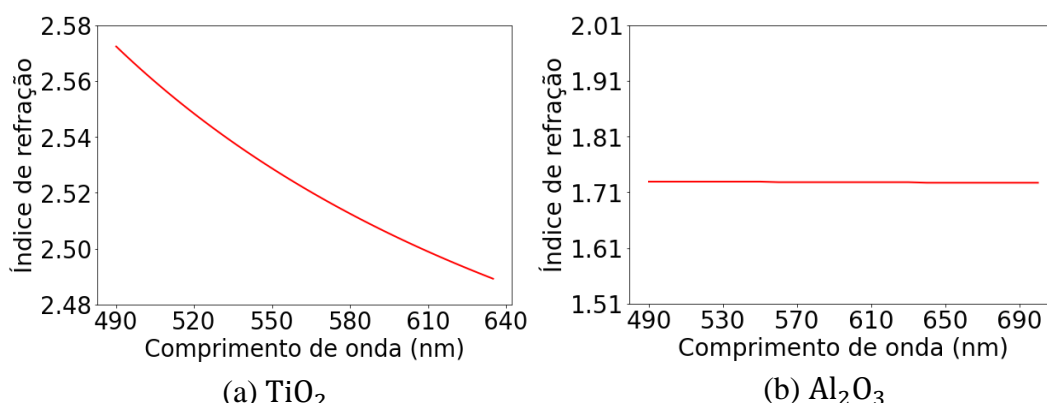


Figura 9 - Variação do índice de refração, em relação ao comprimento de onda de (a)  $\text{TiO}_2$  (Bodurov et al., 2016) (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Querry, 1985).

Após o estudo dos valores das seções de choque de espalhamento e a média do cosseno do ângulo de espalhamento quando a luz é espalhada pelas partículas, a subseção 3, mostra os resultados de estudos feitos do confinamento da luz entre as duas partículas de mesmos materiais e tamanhos utilizados nas subseções 1 e 2. Nessa situação, foi analisado, para cada caso, o confinamento de luz entre as partículas e comparado o valor do campo elétrico no ponto médio da luz confinada com o valor do campo elétrico produzido por apenas uma dessas duas partículas no ponto de mesma distância e direção onde houve o confinamento para o caso de duas partículas.

Além disso, na subseção 4, foi analisado o espectro de campo espalhado por duas e três partículas de  $r = 230 \text{ nm}$ .

#### 4.2.1

##### Resultados das simulações do espalhamento de luz referente às partículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 125 \text{ nm}$

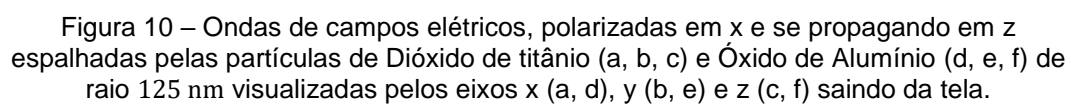
A Figura 10 (a)-(f) mostra o espalhamento da luz sendo feito pelas nanopartículas de rutila e alumina com  $125 \text{ nm}$  de raio através de diferentes eixos. Por elas serem consideradas grandes ( $r > \frac{\lambda}{10}$ ), ao se analisar direções perpendiculares à incidência (10 (a)-(b) para  $\text{TiO}_2$  e 10 (d)-(e) para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o campo elétrico não deve ser espalhado uniformemente em todas as direções, como a Figura mostra através das diferentes cores no espaço que representam a

intensidade do campo elétrico espalhado, sendo a cor vermelha a de maior intensidade e a cor azul a de menor intensidade, indicadas pela barra à direita. Na direção paralela à incidência (10 (c) para  $\text{TiO}_2$  e 10 (f) para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o espalhamento é feito de forma uniforme. Sendo este comportamento característico do espalhamento Mie para partículas esféricas grandes.

As Figuras 11 (a)-(b), por sua vez, exibem a seção de choque de espalhamento em função do comprimento de onda para essas duas partículas. Para a partícula de rutila, nota-se um crescimento da curva a partir de, aproximadamente,  $\lambda = 520$  nm, indicando assim, que a partir desse valor de  $\lambda$ , os denominadores dos coeficientes de espalhamento,  $a_n$  e  $b_n$ , vão diminuindo devido às características da partícula para tais comprimentos de onda e, conseqüentemente, o espalhamento da luz vai ficando mais intenso até que se alcance um valor máximo local. A partícula de alumina, por sua vez, mostra que, para os comprimentos de onda considerados, à medida que eles aumentam, sua seção de choque de espalhamento diminui.

Nas Figuras 11 (c)-(d), são mostrados os valores da média do cosseno do ângulo da luz espalhada em relação ao comprimento de onda para essas mesmas partículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Repara-se que, como as partículas em questão não são pequenas, essa grandeza não se aproxima de zero para nenhum comprimento de onda. Para ambas as partículas, a média do cosseno do ângulo de espalhamento, em relação aos comprimentos de onda exibidos, é sempre maior que zero, o que indica que o espalhamento realizado por ela é predominante no sentido da luz de incidência, característica essa do espalhamento Mie.

Sendo assim, pode-se dizer que as partículas estudadas nesta seção estão de acordo com o regime de Mie do espalhamento de luz devido ao espalhamento não isotrópico conseqüente da média do cosseno do ângulo de espalhamento não se aproximar de zero para nenhum comprimento de onda exibido e pelo fato de tal grandeza possuir, para toda essa faixa de comprimentos de ondas, valores positivos. Tais resultados eram esperados pelo fato das partículas serem grandes.



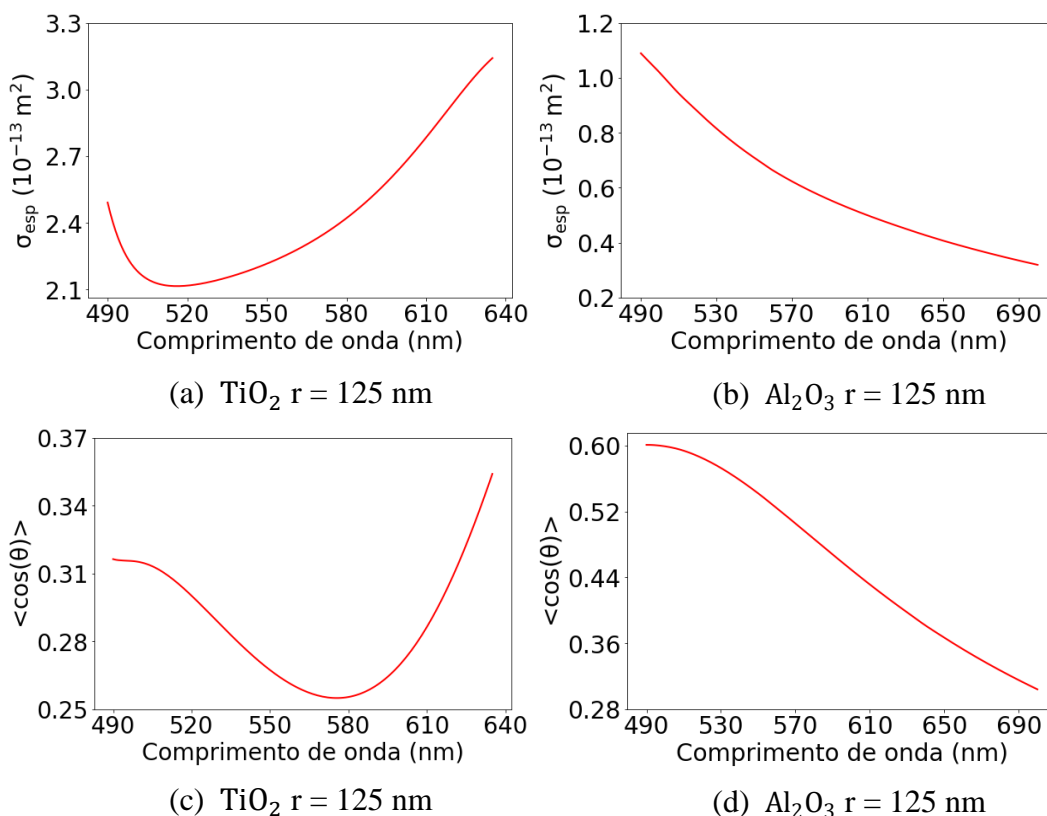


Figura 11 -  $\sigma_{\text{esp}} \times \lambda$  para as partículas de rutila (a) e alumina (b) com raio de 125 nm com suas respectivas relações de  $\langle \cos(\theta) \rangle \times \lambda$  (c) e (d).

#### 4.2.2

#### Resultados das simulações do espalhamento de luz referente às partículas $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 5$ nm

Nesta etapa serão observados os resultados obtidos do espalhamento da luz de fluorescência da Rodamina 6G por uma partícula esférica de rutila e uma de alumina possuindo ambas raio de 5 nm.

A Figura 12 mostra o campo elétrico espalhado por essas duas partículas. Nota-se que, diferentemente, do caso das partículas de  $r = 125$  nm, o campo espalhado é distribuído uniformemente no meio externo (o ar) para qualquer direção visualizada, como é esperado no espalhamento Rayleigh.

A Figura 13 (a)-(b), por sua vez, mostra as seções de choque de espalhamento em função do comprimento de onda para as partículas em questão. Para as duas partículas, nota-se que à medida que o comprimento de onda aumenta, a seção de choque de espalhamento diminui. Além disso, como esperado, os valores de tal grandeza são menores do que a seção de choque de

espalhamento das partículas de 125 nm de raio (como visto na subseção 4.2.1) pois, ao diminuir o tamanho da partícula, as chances da luz ser espalhada também diminui.

Por fim, na Figura 13 (c)-(d) visualiza-se a média do cosseno do ângulo de espalhamento em relação ao comprimento de onda para essas partículas. Vê-se que, para todos os comprimentos de onda exibidos, em comparação às partículas de  $r = 125$  nm, essa grandeza possui valores mais baixos (cerca de 10 vezes menor) e se aproxima mais do caso isotrópico pelo fato de  $\langle \cos(\theta) \rangle$  estar mais próximo de zero, como é esperado no regime de Rayleigh.

Portanto, pode-se dizer que ambas as partículas estão de acordo com o regime de Rayleigh pelo fato do espalhamento ser aproximadamente isotrópico.

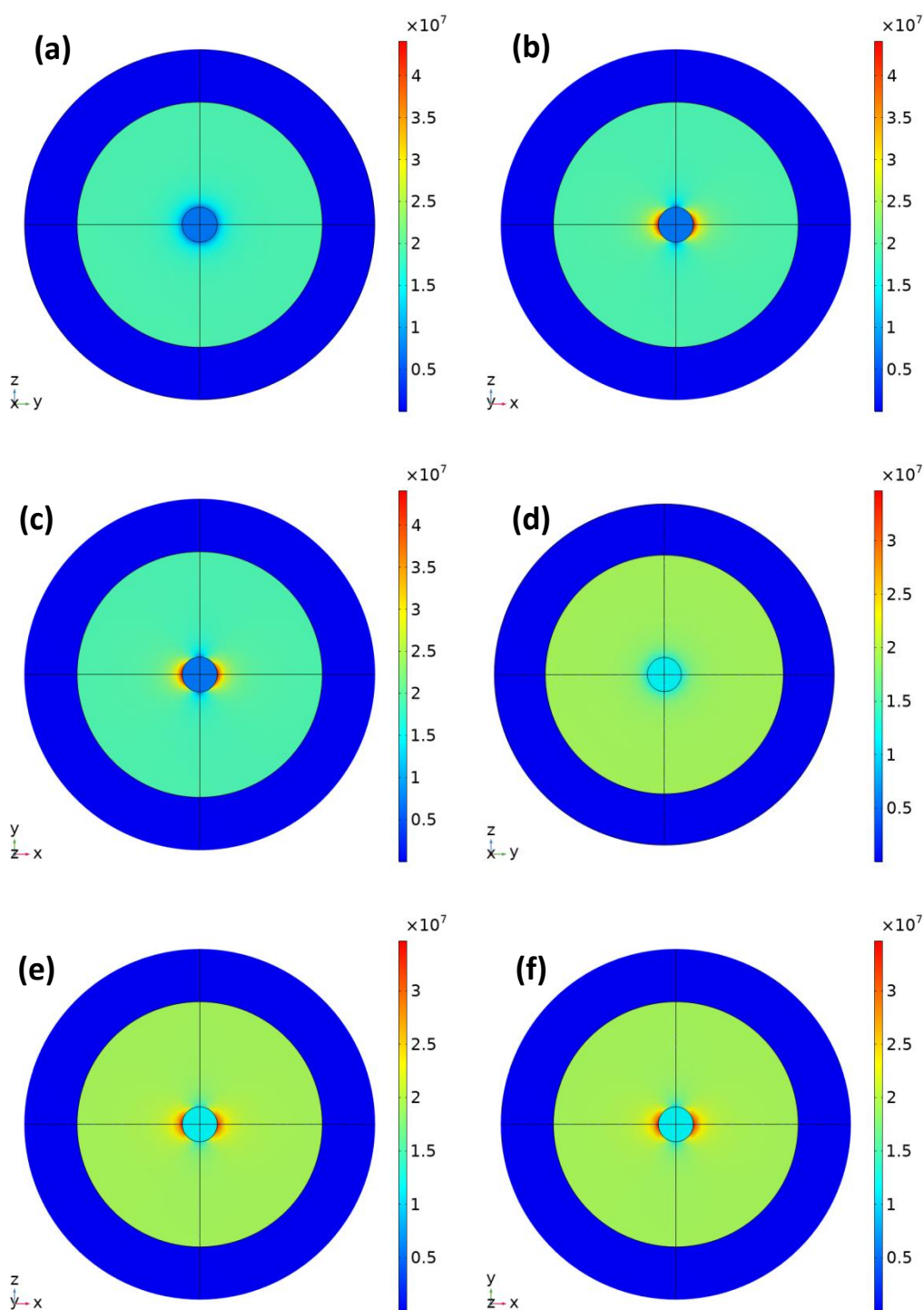


Figura 12 – Ondas de campos elétricos, polarizadas em x e se propagando em z, espalhadas pelas partículas de Dióxido de titânio (a, b, c) e Óxido de Alumínio (d, e, f) de raio 5 nm visualizadas pelos eixos x (a, d), y (b,e) e z (c, f) saindo da tela.



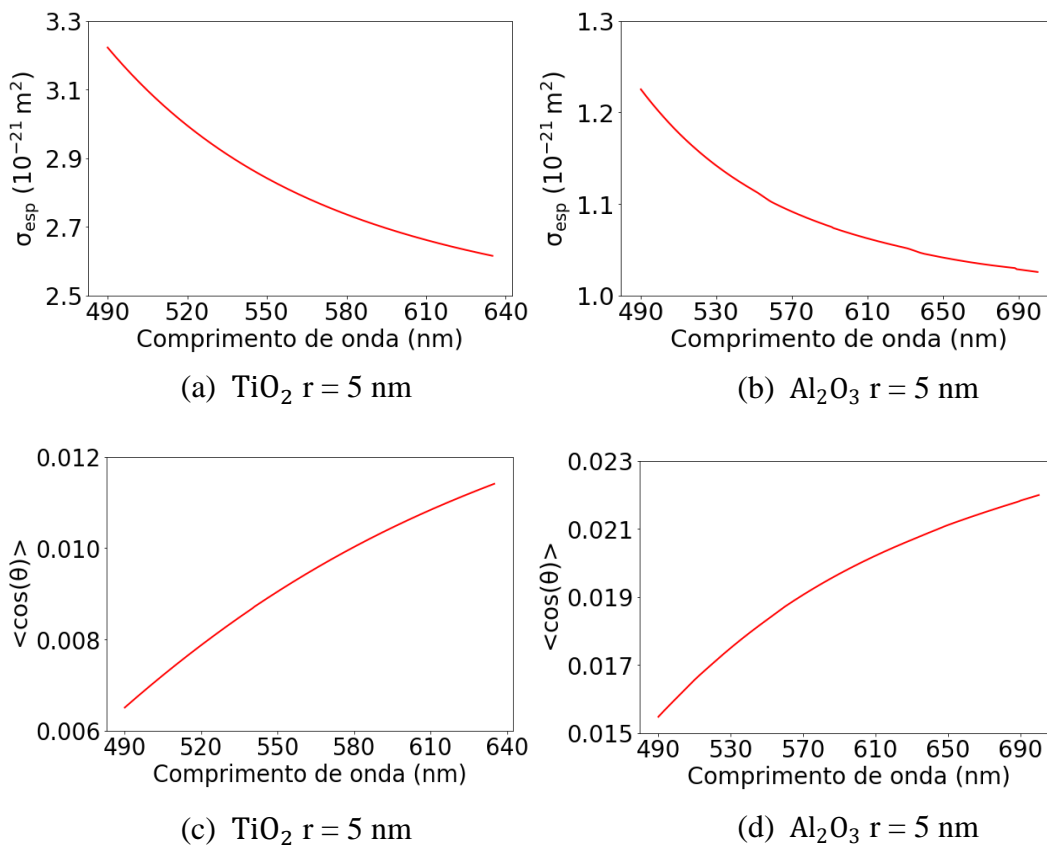


Figura 13 -  $\sigma_{\text{esp}} \times \lambda$  para as partículas de rutila (a) e alumina (b) com raio de 5 nm com suas respectivas relações de  $\langle \cos(\theta) \rangle \times \lambda$  (c) e (d).

Outro estudo interessante a ser feito é de como varia a intensidade da luz espalhada por uma partícula pequena em relação ao ângulo de observação. De acordo com a eq. (93), a intensidade da luz espalhada depende do ângulo de espalhamento na forma  $I_{\text{esp}} = \alpha [1 + \cos^2(\theta)]$ , sendo  $\alpha$  os outros parâmetros que compõe a equação. Ao variar apenas o valor do ângulo de espalhamento, espera-se que o valor da intensidade da luz espalhada seja máximo,  $I_{\text{máx}}$ , quando  $\theta = 0^\circ$ .

Pode-se afirmar então que, neste caso, os valores de intensidade da luz espalhada para os ângulos  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$  se relacionam com  $I_{\text{máx}}$  por, respectivamente,

$$I_{\text{esp}(30^\circ)} = 87,5\% I_{\text{máx}}, \quad (96)$$

$$I_{\text{esp}(45^\circ)} = 75\% I_{\text{máx}}, \quad (97)$$

$$I_{\text{esp}(60^\circ)} = 62,5\% I_{\text{máx}} \quad (98)$$

e

$$I_{\text{esp}(90^\circ)} = 50\% I_{\text{máx}}. \quad (99)$$

Ao analisar na simulação pontos equidistantes à partícula, com diferentes valores do ângulo de espalhamento, pode-se verificar se o programa exibe resultados próximos aos das eqs. (96)-(99).

A Tabela 4 sintetiza os resultados apresentados nas simulações referentes às pequenas partículas de ambos os materiais juntamente com os valores teóricos apresentados para este fenômeno.

Tabela 4 – Variação da intensidade da luz espalhada em relação ao ângulo de espalhamento realizado por diferentes partículas de 5 nm.

| Previsão teórica:                                   | Resultados obtidos na simulação para $\text{TiO}_2$ : | Resultados obtidos na simulação para $\text{Al}_2\text{O}_3$ : |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| $I_{\text{esp}(30^\circ)} = 87,5\% I_{\text{máx}}.$ | $I_{\text{esp}(30^\circ)} = 90,14\% I_{\text{máx}}.$  | $I_{\text{esp}(30^\circ)} = 94,31\% I_{\text{máx}}.$           |
| $I_{\text{esp}(45^\circ)} = 75\% I_{\text{máx}}.$   | $I_{\text{esp}(45^\circ)} = 80,53\% I_{\text{máx}}.$  | $I_{\text{esp}(45^\circ)} = 87,91\% I_{\text{máx}}.$           |
| $I_{\text{esp}(60^\circ)} = 62,5\% I_{\text{máx}}.$ | $I_{\text{esp}(60^\circ)} = 72,5\% I_{\text{máx}}.$   | $I_{\text{esp}(60^\circ)} = 81,48\% I_{\text{máx}}.$           |
| $I_{\text{esp}(90^\circ)} = 50\% I_{\text{máx}}.$   | $I_{\text{esp}(90^\circ)} = 63,5\% I_{\text{máx}}.$   | $I_{\text{esp}(90^\circ)} = 73,14\% I_{\text{máx}}.$           |

À medida que o valor para o ângulo observado aumenta, a intensidade da luz diminui. Apesar disso, os resultados obtidos apresentam diferenças em relação à previsão teórica. Portanto, pode-se afirmar que o COMSOL, ao resolver a equação de onda eletromagnética na forma vetorial, para partículas pequenas ( $r < \frac{\lambda}{10}$ ), apresenta um pequeno desvio do espalhamento Rayleigh. Porém, como os resultados obtidos de  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\langle \cos(\theta) \rangle$  para as partículas  $r = 5$  nm se mostraram de acordo com a teoria, ainda se pode considerar a aproximação Rayleigh sendo válida.

### 4.2.3

#### Confinamento da luz entre duas partículas de $\text{TiO}_2$ e $\text{Al}_2\text{O}_3$ com $r = 5 \text{ nm}$ e $r = 125 \text{ nm}$

Além de estudar os regimes de Mie e Rayleigh do espalhamento da luz para as partículas mencionadas na subseção anterior, houve o interesse em estudar o espalhamento da luz realizado por duas partículas idênticas e de mesmas características das descritas na subseção 4.2.2 considerando novamente o campo elétrico de incidência sendo  $\vec{E} = e_{mi} \cdot E_0 e^{\frac{i2\pi z}{\lambda}} \cdot \hat{e}_x$ . Como o tamanho da PML é definido em termos do raio da partícula considerada e as partículas menores espalham menos luz, foi escolhida a distância de 3 nm entre as partículas de  $r = 5 \text{ nm}$ , enquanto que para as partículas de  $r = 125 \text{ nm}$ , a distância de 60 nm foi utilizada. Dessa forma, ao considerar, para cada caso, a distância entre as partículas sendo aproximadamente metade do raio das mesmas, foi possível obter um espalhamento de luz mais intenso entre as partículas em comparação as outras regiões, como mostra a Figura 14.

A Tabela 5 mostra, para cada caso, os valores campo elétrico espalhado no ponto médio onde há o confinamento da luz juntamente com o valor do campo espalhado por uma única partícula em um ponto de igual distância à metade da distância de separação do caso de duas partículas. Percebe-se que o campo elétrico espalhado é maior entre duas partículas do que em relação ao espalhamento de apenas uma.

O espalhamento de luz realizado por uma determinada partícula atingindo uma outra partícula é um mecanismo que participa na emissão de um laser aleatório. Ao acrescentar mais partículas, haveria então o multiespalhamento da luz e, com isso, para um determinado número mínimo de partículas, os ganhos do sistema superariam as perdas e, dessa forma, haveria então a emissão laser (Luan et al., 2015).

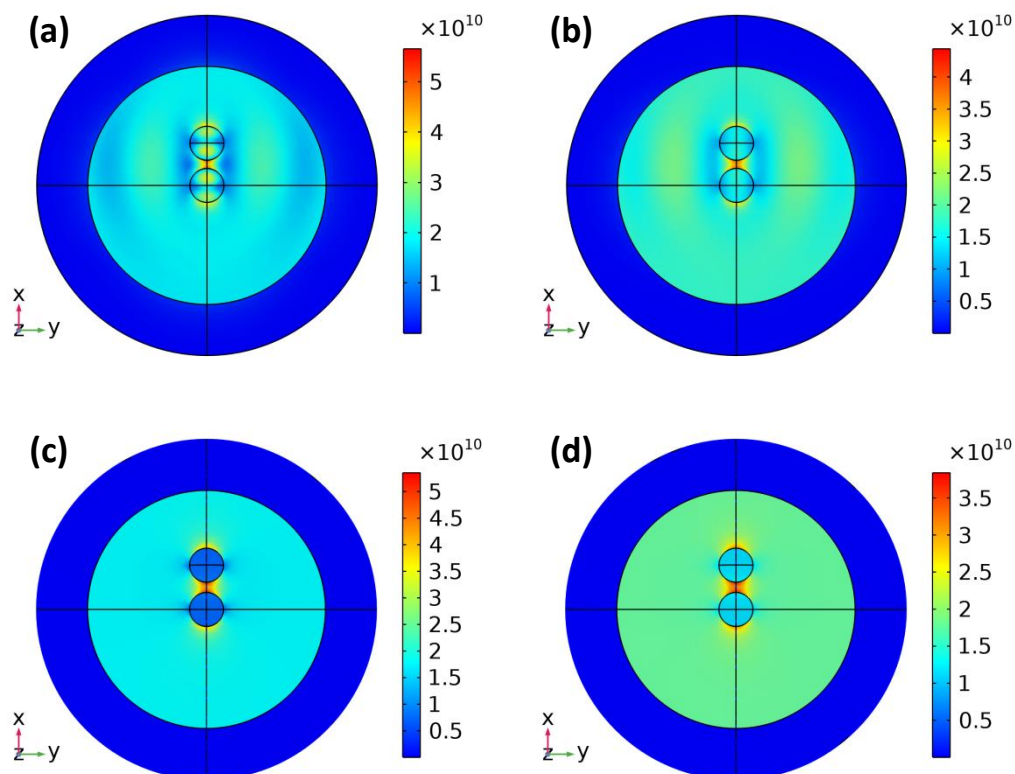


Figura 14 – Espalhamento de luz realizado por duas partículas de (a)  $\text{TiO}_2$   $r = 125$  nm (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r = 125$  nm (c)  $\text{TiO}_2$   $r = 5$  nm (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r = 5$  nm para a luz polarizada em x se propagando em z.

Tabela 5 – Comparação dos valores de campos elétricos espalhados entre duas partículas e por apenas uma.

| Partícula considerada:               | Valor do campo elétrico espalhado por uma partícula ( $10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$ ): | Valor do campo elétrico espalhado entre duas partículas ( $10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$ ): |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$ $r = 125$ nm          | 2,76                                                                                         | 4,47                                                                                             |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ $r = 125$ nm | 2,68                                                                                         | 3,64                                                                                             |
| $\text{TiO}_2$ $r = 5$ nm            | 2,88                                                                                         | 4,21                                                                                             |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ $r = 5$ nm   | 2,47                                                                                         | 3,2                                                                                              |

#### 4.2.4

#### **Espalhamento de luz realizado por partículas arbitrárias de $r = 230$ nm**

Houve o interesse em estudar o espalhamento de luz por uma partícula de raio maior pois, à medida que se aumenta o tamanho da partícula, a luz deve ser mais espalhada (Bohren & Huffman, 1998).

Dessa forma, estudou-se o espectro de emissão da luz confinada entre duas e três partículas de  $r = 230$  nm, e, nesse caso, foi colocado um cilindro em volta das partículas e definido que esse cilindro era de ar. Através desse procedimento, foi possível integrar a região volumétrica desse cilindro que, por sua vez, continha o campo espalhado entre as partículas.

A Figura 15 (a)-(b) mostra o cilindro com duas e três partículas dentro, enquanto a Figura 16 (a)-(b) mostra a luz confinada no espaço dentro do cilindro. Por fim, a Figura 16 (c)-(d) mostra o espectro do campo espalhado dentro do volume desse cilindro. Percebe-se um espectro de emissão contendo múltiplos, característica de um laser aleatório coerente (Luan et al., 2015). Como a luz está confinada em uma região de uma dimensão, ela é capaz de voltar para a sua posição de origem, sofrer interferência e, conseqüentemente, o espectro de emissão é caracterizado por possuir mais de um pico sendo que, cada um deles, corresponde a um modo ressonante do sistema (Gomes et al., 2021).

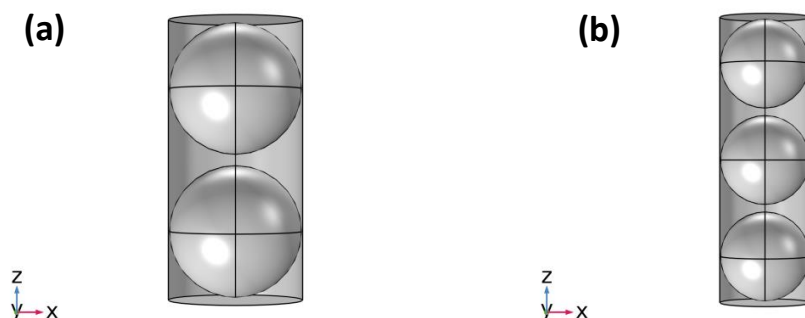


Figura 15 – Cilindro de ar em volta de (a) 2 partículas (b) 3 partículas.

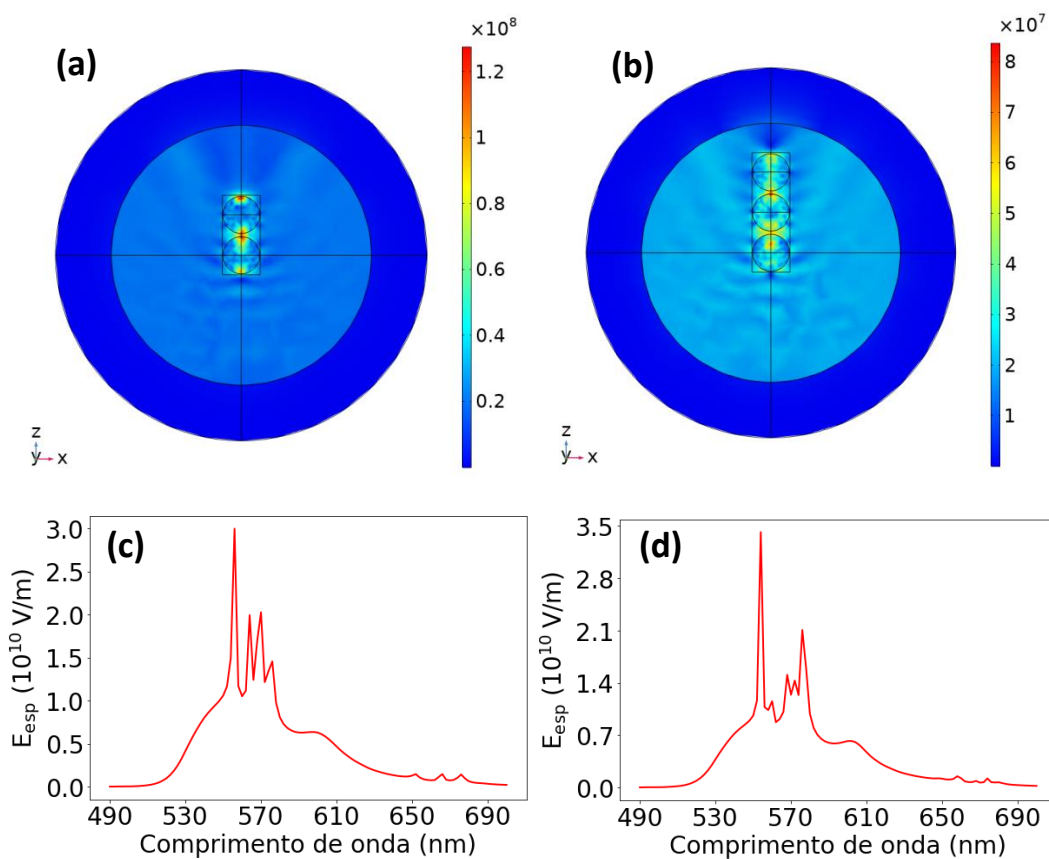


Figura 16 – Campo espalhado dentro do cilindro contendo (a) 2 nanopartículas  $r = 230$  nm (b) 3 nanopartículas  $r = 230$  nm com seus respectivos espectros de campos elétricos espalhados (c) e (d).

Através das simulações descritas neste capítulo, foi visto que, considerando o comportamento da luz como onda, os resultados obtidos, além de estarem de acordo com os regimes de espalhamento Mie e Rayleigh, também apresentaram certas características de um laser aleatório: ao aumentar o número de partículas, a intensidade da luz espalhada aumentou e, além disso, ao integrar o

volume de uma região próxima ao confinamento da luz entre as partículas, houve um espectro emissão de luz espalhada contendo múltiplos picos.

Entretanto, caso se deseje simular o espalhamento da luz feito por uma grande concentração de partículas,  $10^8 \text{ cm}^{-3}$  até  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , como as que são normalmente utilizadas em lasers aleatórios, não é viável abordar o problema da forma realizada neste capítulo pois cada partícula teria que ser acrescentada manualmente pelo usuário do programa e, além disso, a simulação poderia levar dias para ser finalizada.

Na tentativa de contornar as limitações citadas, tentou-se uma outra abordagem na qual o comportamento dual da luz foi explorado e fez-se o uso de uma equação de difusão de fótons, como será descrito no próximo capítulo.

## 5

### Estudo do comportamento corpuscular da luz por meio da equação de difusão de fótons

Nesta nova simulação, foi utilizada uma equação de difusão de fótons dependente do tempo com o intuito de simular como a luz de fluorescência da Rodamina 6G, numa concentração,  $C$ , de  $10^{-6}M$  em etanol (cujo pico de intensidade ocorre no comprimento de onda de 552 nm) seria reemitida após ela colidir com um conjunto de nanopartículas de Dióxido de Titânio.

A equação de difusão de fótons é dada por (Letokhov, 1968):

$$\frac{1}{c'} \frac{d\Phi(r, t)}{dt} + \nabla \left( -\frac{D(r)}{c'} \nabla \Phi(r, t) \right) + \mu_a(r) \Phi(r, t) = S(r), \quad (100)$$

Devido ao coeficiente de espalhamento reduzido,  $\mu_s(r)$ , é possível considerar grandes concentrações de partículas, como as que são geralmente utilizadas em sistemas de laser aleatórios, pois o mesmo é definido como  $\mu_s(r) = (1 - \langle \cos(\theta) \rangle) \rho_s \sigma_{\text{esp}}$ , sendo  $\rho_s$  a concentração de partículas e, ademais,  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\langle \cos(\theta) \rangle$  são as grandezas obtidas pela simulação do espalhamento de luz realizado pelas partículas descritas no capítulo 4. Além disso, para fazer analogia ao trabalho de Lawandy et al. (1994), foi escolhida a concentração de partículas sendo  $\rho_s = 2,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .

Ademais, os outros parâmetros são:  $c' = \frac{c}{n_{\text{int}}}$  a velocidade da luz no meio;  $\Phi(r, t)$  a taxa de fluência da luz se propagando no meio;  $D(r) = \frac{c'}{3(\mu_s(r) + \mu_a(r))}$  o coeficiente de difusão;  $S(r)$ , o termo de fonte (nesse caso, o da fluorescência da R6G em etanol);  $\mu_a(r) = \ln(10) \cdot \epsilon \cdot C$  o coeficiente de absorção (onde  $\epsilon$  é a absorvidade molar e o coeficiente de absorção correspondendo à Rodamina 6G pois, como as nanopartículas em questão são dielétricas, pode-se considerar a absorção de luz sendo dada exclusivamente pelo corante).

A ideia de realizar uma nova simulação, na qual a equação de difusão de fótons foi resolvida, provém da previsão teórica de Letkohov (1968). Nesse caso, o fenômeno de interferência sofrido pela luz pode, em primeira aproximação, ser negligenciado e, por essa razão, a luz passa a assumir o comportamento



corpuscular (fóton) devido à ausência dos modos ressonantes existentes ao se considerar o comportamento ondulatório (Luan et al., 2015). Os fótons, por sua vez, são partículas sem massa e que possuem a mesma velocidade que a luz.

## 5.1

### A equação de difusão de fótons juntamente com a condição de contorno

Em um trabalho realizado por Arnold & Berrocal (2015) é apresentado um tutorial de como modelar no COMSOL *Multiphysics* a fluorescência causada por um tecido biológico. Neste caso, os autores fazem o uso de duas equações de difusão de fótons no regime estacionário: uma para a luz de excitação e outra para a luz de emissão (fluorescência).

Além disso, eles consideram uma condição de contorno do tipo Robin (Lehtikangas et al., 2012). Esta, por sua vez, é uma condição de contorno que envolve a função a ser calculada juntamente com a sua derivada em pontos na fronteira do domínio e é dada por:

$$\Phi(r, t) + 2AD(r)\nabla\Phi(r, t) \cdot \hat{n} = 0, \quad (101)$$

sendo A um parâmetro que considera os índices de refração dentro e fora do domínio.

De acordo com Lehtikangas et al. (2012), o parâmetro A é dado por:

$$A = \frac{\frac{2}{1 - R_0} - 1 + |\cos(\theta_c)|^3}{1 - |\cos(\theta_c)|^2}, \quad (102)$$

onde

$$R_0 = \frac{\left(\frac{n_{\text{int}}}{n_{\text{ext}}} - 1\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{int}}}{n_{\text{ext}}} + 1\right)^2} \quad (103)$$

e

$$\theta_c = \arcsen\left(\frac{n_{\text{ext}}}{n_{\text{int}}}\right), \quad (104)$$

os termos  $n_{\text{int}}$  e  $n_{\text{ext}}$  são, respectivamente, os índices de refração interno (do objeto que luminesce) e externo (o ar).

Ao se considerar a condição de contorno do tipo Robin juntamente com a equação de difusão, o resultado final se aproxima da equação de transporte radiativo e esta, por sua vez, é a que melhor descreve os resultados experimentais de fenômenos relacionadas à luminescência (Lehtikangas et al., 2012). A equação de transporte radiativo, devido às suas complexidades, é trabalhosa demais de ser resolvida até mesmo numericamente; logo, pensando no custo x benefício computacional, utilizar a equação de difusão de fótons com a condição de contorno do tipo Robin é a melhor opção.

## 5.2

### **Parâmetros para simular o comportamento de partícula da luz**

Como feito na simulação do espalhamento de luz, deve-se definir os parâmetros do problema. A Tabela 6 mostra os parâmetros que não dependem de interpolações.

De acordo com Zehentbauer et al. (2014), o índice de refração da Rodamina 6G em etanol é de 1,361. Com tal informação e considerando o índice de refração do ar como 1, a eq. (101) resulta em  $A = 2,5192$ . Esse valor entrará nos parâmetros dessa simulação.

Tabela 6 – Parâmetros que não dependem de interpolação.

| Nome        | Expressão                                    | Descrição                                      |
|-------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|
| A           | 2,5192                                       | Condição de contorno do tipo Robin.            |
| C           | $10^{-6}\text{M}$                            | Concentração de Rodamina 6G em etanol          |
| E0          | $3 \times 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$ | Amplitude da onda de campo elétrico incidente. |
| p_s         | $2,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$         | Concentração de nanopartículas.                |
| n_int       | 1,361                                        | Índice de refração da R6G em EtOH.             |
| c_meio      | $\frac{c}{n_{\text{int}}}$                   | Velocidade da luz no meio.                     |
| lambda      | 490 nm                                       | Comprimento de onda.                           |
| lambda_min  | 490 nm                                       | Comprimento de onda mínimo.                    |
| lambda_max  | 700 nm                                       | Comprimento de onda máximo.                    |
| lambda_step | 1 nm                                         | Variação do comprimento de onda.               |

Além da fluorescência, deve-se realizar mais três interpolações: uma associada à absorvidade molar da Rodamina 6G em etanol,  $\epsilon$ , em função do comprimento de onda, uma de  $\sigma_{\text{esp}} \times \lambda$  e uma de  $\langle \cos(\theta) \rangle \times \lambda$ . Os dados das duas últimas foram obtidos na simulação descrita no capítulo anterior. A Tabela 7 mostra todos os parâmetros usados para simular a fluorescência da R6G atingindo o conjunto de partículas de  $\text{TiO}_2$ .

Como já mencionado anteriormente, ao se gerar uma função de interpolação no COMSOL, a variável que o programa escolhe para a mesma é t. Para que o programa entenda que essa variável é o comprimento de onda, é necessário a definir nos parâmetros e dizer que a sua expressão é lambda.

Tabela 7 – Representação de todos os parâmetros usados nesta simulação.

| Nome        | Expressão                                                | Descrição                                      |
|-------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| A           | 2,5192                                                   | Condição de contorno do tipo Robin.            |
| abs_molar   | comp1.abs_mol(t)                                         | Absorvidade molar da R6G em EtOH.              |
| C           | $10^{-6}\text{M}$                                        | Concentração de R6G em EtOH                    |
| c_meio      | $\frac{c}{n_{\text{int}}}$                               | Velocidade da luz no meio.                     |
| E0          | $3 \times 10^{10} \frac{\text{V}}{\text{m}}$             | Amplitude da onda de campo elétrico incidente. |
| emi         | comp1.emi_norm_r6g(t)                                    | Fluorescência da R6G em EtOH                   |
| g           | comp1.cos_media(t)                                       | Média do cosseno do ângulo de espalhamento     |
| I           | $\frac{(E0 \times \text{emi})^2}{2 \times c \times \mu}$ | Intensidade da fluorescência.                  |
| lambda      | 490 nm                                                   | Comprimento de onda.                           |
| lambda_min  | 490 nm                                                   | Comprimento de onda mínimo.                    |
| lambda_max  | 700 nm                                                   | Comprimento de onda máximo.                    |
| lambda_step | 1 nm                                                     | Variação do comprimento de onda.               |
| n_int       | 1,361                                                    | Índice de refração da R6G em EtOH.             |
| o_esp       | comp1.sigma_sc(t)                                        | Seção de choque de espalhamento .              |
| p_s         | $2,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$                     | Concentração de nanopartículas.                |
| t           | lambda                                                   | Comprimento de onda.                           |
| u_a         | $\ln(10) \times C \times \text{abs\_mol}$                | Coefficiente de absorção.                      |
| u_s_re      | $(1 - g) \times p_s \times o\_esp$                       | Coefficiente de espalhamento reduzido.         |

### 5.3 Geometria do problema

Foram utilizadas figuras geométricas nas dimensões sugeridas por (Arnold & Berrocal, 2015): um bloco e um ponto. O bloco é criado com o intuito de definir a condição de contorno do tipo Robin dentro do problema e o ponto agirá como o termo de fonte. A Figura 17 ilustra a geometria utilizada.

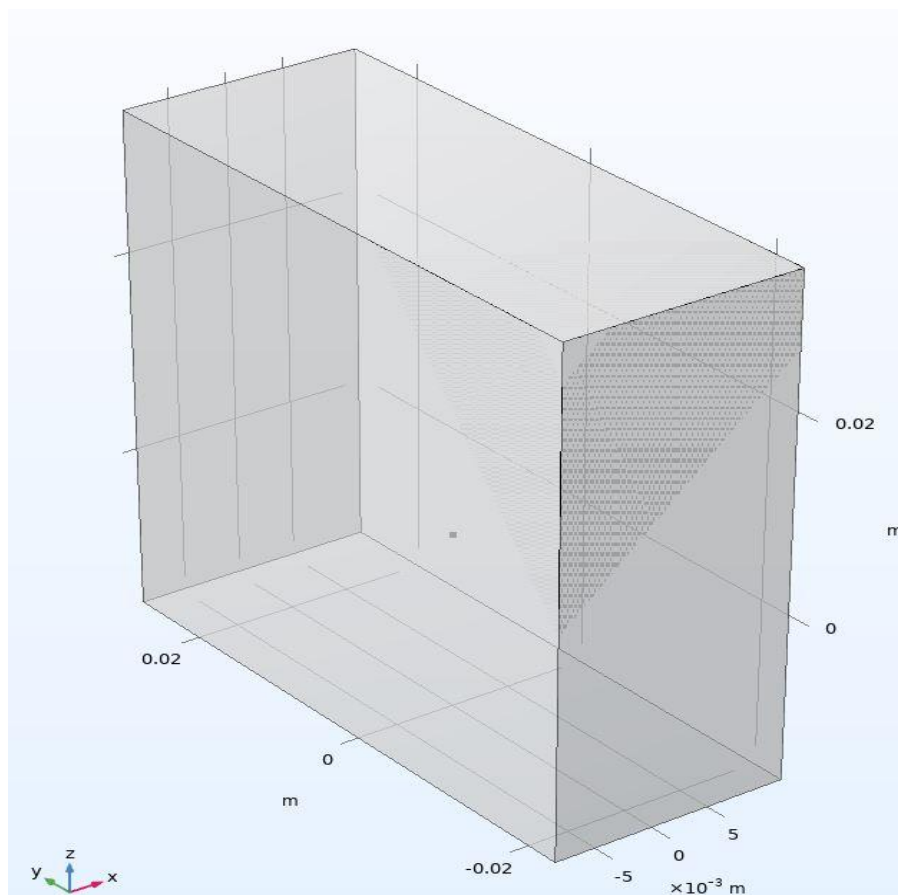


Figura 17 – Geometria utilizada (o Autor, 2022).

## 5.4

### Criação da malha

Como dito na seção 4.1.3, a malha deve ser definida pensando no custo x benefício computacional para se resolver a simulação. Como essa simulação não tem uma grande dependência em relação à geometria, o *Mesh* não precisa ser tão refinado para que o resultado fornecido se aproxime do resultado esperado pela teoria.

Neste caso, será usada a discretização em tetraedros, *Free Tetrahedral*, para toda a geometria pelo mesmo motivo explicado na seção 4.1.3.

A Figura 18 representa a geometria do problema dividida nos elementos finitos escolhidos citados.

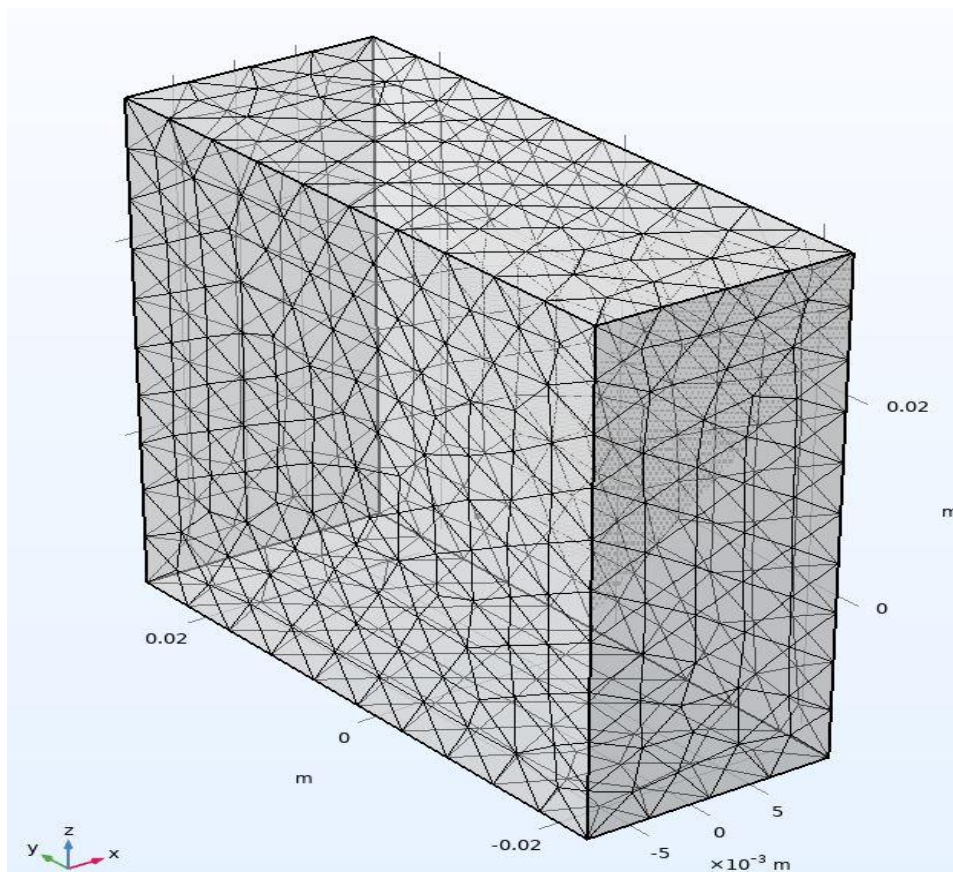


Figura 18 – Geometria dividida em elementos finitos (o Autor, 2022).

## 5.5

### Resultado do estudo através da equação de difusão de fótons

A Figura 19 exibe o resultado da simulação realizada para a equação de difusão de fótons considerando os parâmetros relativos a cada uma das partículas estudadas. Em vermelho é representada a fluorescência da Rodamina 6G, que é a luz espalhada pelas partículas. Em verde, o espectro de saída após a fluorescência desse corante ser espalhada pelas nanopartículas. Em cada gráfico, ambas as curvas foram normalizadas para serem exibidas em um mesmo gráfico de forma que não ficassem fora de escala.

A curva verde - emissão da luz espalhada pelas nanopartículas – possui o pico em um comprimento de onda maior do que a curva vermelha e é mais fina do que a curva vermelha – fluorescência do corante – para todos os casos. Esse efeito ocorre devido ao coeficiente de espalhamento, uma grandeza que depende das seções de choque de espalhamento e a média do cosseno do ângulo de espalhamento e essas, por sua vez, dependem do comprimento de onda; dessa forma, o coeficiente de espalhamento é responsável por determinar o pico de emissão em cada caso. Em lasers aleatórios experimentais, esse efeito é causado pelos processos de reemissão e reabsorção do meio de ganho, que são grandezas não abordadas na equação de difusão de fótons.

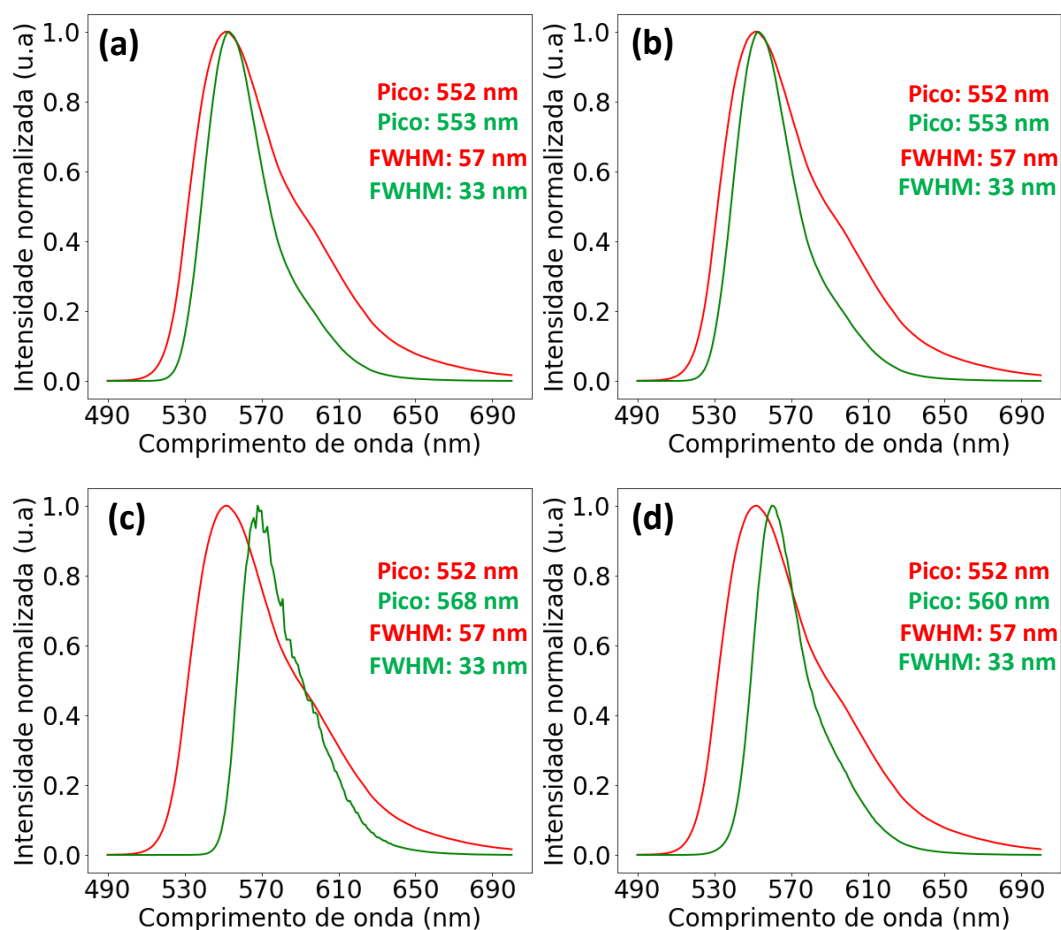


Figura 19 – Intensidade de emissão normalizada x comprimento de onda para a fluorescência, em vermelho, e para a emissão de luz após o choque com as nanopartículas, em verde, de (a)  $\text{TiO}_2$   $r = 5$  nm (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r = 5$  nm (c)  $\text{TiO}_2$   $r = 125$  nm (d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $r = 125$  nm.



## 6 Conclusão

Neste trabalho, foi estudado o espalhamento de luz considerando o comportamento de onda (capítulo 4) e partícula (capítulo 5) da luz através do método de elementos finitos realizado em diferentes simulações no *software* COMSOL *Multiphysics* 5.6. Para o primeiro, os resultados obtidos de  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\langle \cos(\theta) \rangle$  dependeram 100% da geometria das partículas envolvidas, do material que elas são compostas e do meio que as circundam; já para o segundo, tais resultados foram importantes para expressar o coeficiente de espalhamento reduzido da equação de difusão de fótons e a geometria utilizada serviu apenas para definir a condição de contorno do tipo Robin.

Considerando o comportamento da luz como onda, foram feitas simulações de espalhamento da luz de fluorescência da Rodamina 6G realizado por partículas esféricas de rutila e alumina, e calculado, para ambas, as seções de choque de espalhamento e as médias do cosseno do ângulo de espalhamento ao considerar o raio delas como 125 nm e 5 nm. Foi visto que, as partículas de raios maiores possuíam maiores valores de  $\sigma_{\text{esp}}$  do que as partículas de menores dimensões, e o valor de  $\langle \cos(\theta) \rangle$ , para todas as partículas, foi maior que zero na faixa de comprimentos de onda considerada. Esses resultados estão de acordo com a teoria de Mie pois, quanto maior o raio da partícula, maior é a chance da luz ser espalhada e, conseqüentemente, maior são os valores da seção de choque de espalhamento. Além disso, o espalhamento Mie diz que a luz deve ser mais espalhada no sentido de incidência do que no sentido contrário a mesma (Bohren & Huffman, 1998), isso faz com que o valor de  $\langle \cos(\theta) \rangle$ , para partículas esféricas, seja sempre positivo. Ademais, para o caso das partículas pequenas, a média do cosseno do ângulo de espalhamento se aproximava de zero, estando assim de acordo com o regime do espalhamento Rayleigh. Todavia, ao calcular a variação de  $I_{\text{esp}}$  para as partículas de 5 nm de raio, em relação ao ângulo de espalhamento observado, observou-se que os resultados obtidos não seguiram a exata proporção esperada do espalhamento Rayleigh.

Dessa forma, pode-se dizer que ao estudar o espalhamento de luz por partículas esféricas, há um desvio em relação à aproximação de Rayleigh, mas,

ainda assim, essa aproximação pode ser considerada válida devido aos resultados vistos para as grandezas  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\langle \cos(\theta) \rangle$ .

Também foi estudado o confinamento de luz entre tais partículas de rutila e alumina e foi visto que a luz espalhada na região entre elas era mais intensa do que em relação a outras partes do ambiente externo. Adicionalmente, verificou-se que essa luz confinada era mais intensa do que a luz espalhada por apenas uma única partícula de mesmas características em um ponto de igual distância ao centro de confinamento da luz entre duas partículas.

Além disso, ao estudar o espectro da luz espalhada, para o caso de duas e três partículas de  $r = 230$  nm, posicionadas no mesmo eixo, obteve-se um espectro de emissão caracterizado por mais de um pico, como ocorre em lasers aleatórios coerentes (Gomes et al., 2021).

Já para o caso do comportamento como partícula (onde a geometria do problema tem menor relevância) e pensando em usar uma grande concentração de partículas, foi utilizada uma equação de difusão de fótons para analisar o espectro de saída da luz após haver a interação dela com um grande número de partículas de Dióxido de Titânio e Óxido de Alumínio com raios de 125 nm e 5 nm. Foi visto que, ao comparar o espectro de emissão da luz espalhada com o espectro de fluorescência da R6G, houve um estreitamento da largura à meia altura e um deslocamento de pico em sentido à região do infravermelho para todas as partículas consideradas. Esses resultados, que são esperados para sistemas de lasers aleatórios incoerentes, foram devido aos diferentes valores  $\mu_{s'}(r)$  em relação a  $\lambda$ . Além disso, foi percebido que as partículas de tamanho maiores tinham um estreitamento maior da FWHM e um deslocamento em direção ao infravermelho maior em relação às partículas menores, indicando assim que, para a equação de difusão considerada, à medida que o tamanho da partícula aumenta, mais acentuados são observados tais fenômenos. No caso das partículas de rutila de  $r = 125$  nm, devido ao comportamento diferente, em relação às outras partículas analisadas, da seção de choque de espalhamento e a média do cosseno de espalhamento, para os comprimentos de onda considerados, o pico de emissão apresentou distorções em relação ao pico de emissão das outras partículas. Conclui-se que foi possível simular um laser aleatório incoerente, utilizando a equação de difusão de fótons, de acordo com a proposta de Letokhov (1968).

Dessa forma, pode-se dizer que o COMSOL, por meio do método dos elementos finitos, pode ser utilizado para estudar o espalhamento da luz por partículas, por meio de diferentes abordagens, e, futuramente, simular um sistema de laser aleatório com maiores detalhes ao se considerar as equações de taxa dos níveis de energia, condições de *threshold*, centros espalhadores com diferentes geometrias e etc. Em comparação às linguagens de programação convencionais (Python, C++, Matlab, entre outras), o COMSOL possui a vantagem de, para um determinado problema a ser estudado, fornecer ao usuário uma determinada interface com um conjunto de equações pré-estabelecidas onde é necessário apenas informar os parâmetros e variáveis a serem utilizados. Além disso, o usuário poder modificar a interface ao acrescentar mais equações ao programa e, dessa forma, fazer um novo estudo partindo da interface pré-definida pelo *software*.

Conclui-se então que mais estudos precisam ser feitos para chegar em resultados mais próximos aos obtidos experimentalmente para sistemas de lasers aleatórios, mas este trabalho mostra os primeiros passos que devem ser feitos para alcançar tal objetivo.

## Referências Bibliográficas

AMBARTSUMYAN, R.V. et al. **Non-resonant feedback in lasers**. IEEE J. Quantum. Elect. Qe-2, 1966. p. 442-446.

ARNOLD, C.; BERROCAL, E. **Light propagation modelling using Comsol Multiphysics 4.4**. Lund, 2015. 22p.

BARCELOS NETO, J. **Matemática para físicos com aplicações: vetores, tensores e spinors**, volume 1. 1. ed. Rio de Janeiro: Livraria da Física, 2010.

BERENGER, J.P. **A perfectly matched layer for the absorption of electromagnetic waves**. Journal of Computational Physics. 114 (2), 1994. p. 185–200.

BODUROV, I. et al. **Modified design of a laser refractometer**. Nanoscience & Nanotechnology 16, 2016. p. 31-33.

BOHREN, C.F.; HUFFMAN, D.R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. JOHN WILEY & SONS, 1998.

BURIN, A.L. et al. **Model for a random laser**. Phys. Rev. Lett. 87, 2021. p. 215503.

CARDOSO, J.R. **Electromagnetism Through The Finite Element Method. A Simplified Approach Using Maxwell's Equations**. CRC Press Taylor & Francis Group, 2017.

CARPES JUNIOR, W.P. **Introdução ao método de elementos finitos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2020.

CARUSO, F.; OGURI, V. **Física moderna**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

DA SILVA, R.B. **Materiais micro e nanoestruturados para aplicações fotônicas**. Recife, 2015. 191p. Tese de Doutorado – Departamento de Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco.

DE OLIVEIRA, N.A. **Eletromagnetismo - Teoria e Aplicações**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

ESPEJO, T.M.S. **Interferência Devida à Chuva em Ambientes Urbanos na Faixa de Ondas Milimétricas**. Rio de Janeiro, 2016. 114p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

FISH, J.; BELYTSCHKO, T. **A First Course in Finite Elements**. JOHN WILEY & SONS, 2007.

FREI, W. **Meshing Your Geometry: When To Use The Various Element Types**. COMSOL Blog, 2013.

GOMES, A.S.L. et al. **Recent advances and applications of random lasers and random fiber lasers**. Progress in Quantum Electronics 78, 2021. 100343p.

GOTTARDO, S. et al. **Resonance-driven random lasing**. Nat. Photonics 2(7), 2008. p. 429–432.

IDA, N.; BASTOS, J.P.A. **Electromagnetics and Calculation of Fields**. Second Edition. New York: Springer, 1997.

KAMIL, N. et al. **Principles and Characteristics of Random Lasers and Their Applications in Medical, Bioimaging and Biosensing**. AIP Conference Proceedings 2203, 020017, 2020. 8p.

LAWANDY, N. M. et al. **Laser action in strongly scattering media**. Providence: Brown University, 1994. 3p.

LEHTIKANGAS, O.; TARVAINEN, T.; KIM.; A.D. **Modeling boundary measurements of scattered light using the corrected diffusion approximation**. BIOMEDICAL OPTICS EXPRESS 552. Vol. 3, No.3, 2012.

LETOKHOV, V.S. **Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption**. Sov. Phys. JETP 26, 1968. p. 835-840.

LUAN, F. et al. **Lasing in nanocomposite random media**. Nano Today 10, 2015. p. 168–192.

MÄTZLER, C. **MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption, Version 2**. IAP Research Report, No. 2002-11. Institut für angewandte Physik, Bern: Universität Bern, 2002.

POLSON, R.C.; VARDENY, Z.V. **Cancerous tissue mapping from random lasing emission spectra**. J. Opt. 12, 2010. p. 024010.

POLYCARPOU, A.C. **Introduction to the Finite Element Method in Electromagnetics**. First Edition. Morgan & Claypool, 2006.

QUERRY, M.R. **Optical Constants**. Kansas: University of Missouri, 1985. p. 23-25.

QUINTEN, M. **Optical properties of nanoparticle system**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.

VAN DE HULST, H.C. **Light scattering by small particles**. 1st Edition. New York: Dover Publications, Inc:1981.

YI, J.Y. et al. **Behaviors of the Rh6g random laser comprising solvents and scatterers with different refractive indices**. Opt. Commun. 285, 2012. p. 5276-5282.

YOUNG, A.T. **Rayleigh Scattering**. Applied Optics 20.(4), 1981. p. 533-535.

YUSHANOV, S.; CROMPTON, J.S.; KOPPENHOEFER, K.C. **Mie Scattering of Electromagnetic Waves**. 2013 COMSOL Conference in Boston, 2013. 7p.

ZEHENTBAUER, F. M. et al. **Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 121, 2014. p. 147–151.

## Apêndice.

### O método dos elementos finitos através do COMSOL e características do software

Na resolução de problemas físicos, costuma-se buscar a solução através de métodos analíticos (métodos que possibilitam obter a solução exata do problema). Entretanto, os métodos analíticos só podem ser utilizados em problemas cuja configuração permite a imposição das condições de contorno de maneira simples (Carpes Junior, 2020). Um exemplo de problema físico com solução analítica é o cálculo do potencial elétrico entre capacitores de placas paralelas cujos potenciais em cada placa são dados, como mostra a Figura 20 (a). Porém, caso as placas tivessem a configuração mostrada na Figura 20 (b), as condições de contorno não poderiam ser aplicadas de maneira simples (em outras palavras, seria impossível obter a solução exata do problema); neste caso, a solução seria dada através de um método numérico (solução aproximada).

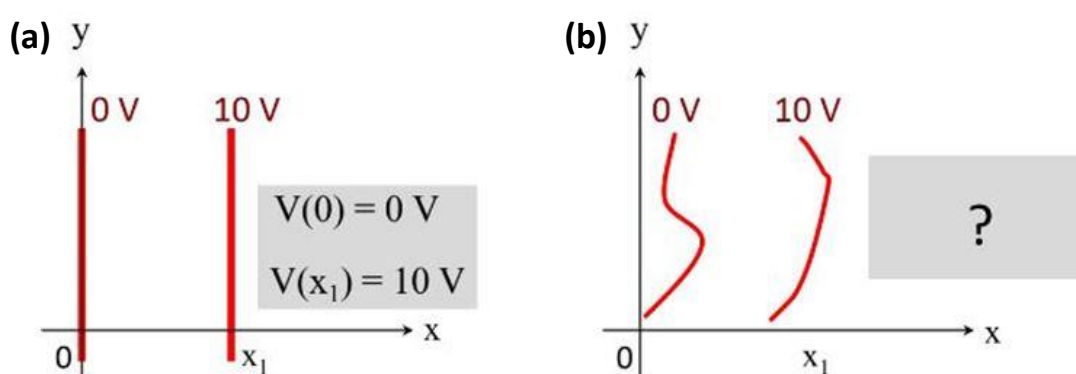


Figura 20 – Capacitores (a) placas paralelas (b) placas desconfiguradas (Adaptada de Carpes Junior, 2020).

Um dos métodos numéricos utilizados para resolver problemas que não possuem solução exata é o método dos elementos finitos (FEM, em inglês: *Finite Element Method*). Esse método foi desenvolvido inicialmente para a resolução de problemas mecânicos (Cardoso, 2017), todavia, hoje ele também é utilizado para resolver problemas em outras áreas e abrange geometrias 1D, 2D ou 3D. Esse método se baseia em quatro etapas (Ida & Bastos, 1997): 1ª - Discretização da região onde a solução é buscada em um número finito de sub-regiões (elementos); 2ª – Aproximação da solução em cada elemento utilizando interpolação polinomial e obtenção das equações correspondentes a cada elemento ; 3ª –

Montagem de um sistema global que inclui as equações de todos os elementos e 4ª – Resolução do sistema de equações resultante de forma a obter a solução do problema.

O conceito fundamental de FEM é a aproximação de uma quantidade contínua (tensão elétrica, temperatura, etc.) através de um modelo discreto composto por um conjunto de funções simples definidas em um número finito de subdomínios (elementos), como representa a Figura 21.

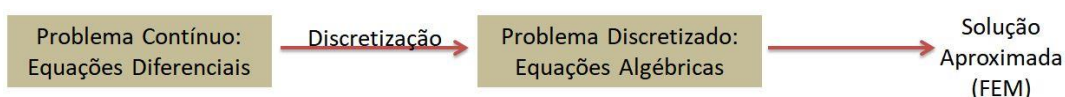


Figura 21 – Representação do método dos elementos finitos (o Autor, 2022).

A Figura 22 (a) representa uma geometria bidimensional arbitrária que se deseja estudar; esse é o domínio de estudo considerado. A Figura 22 (b), por sua vez, mostra o domínio de estudo dividido em elementos finitos triangulares e em elementos finitos quadriláteros. Como se observa, o método dos elementos finitos permite discretizar o domínio de estudo através de diferentes geometrias (diferentes tipos de elementos finitos) e os elementos finitos escolhidos não precisam, obrigatoriamente, possuir o mesmo tamanho em relação aos demais. Caso se deseje fazer uma discretização contendo tanto elementos finitos triangulares quanto elementos finitos quadriláteros, também seria possível.

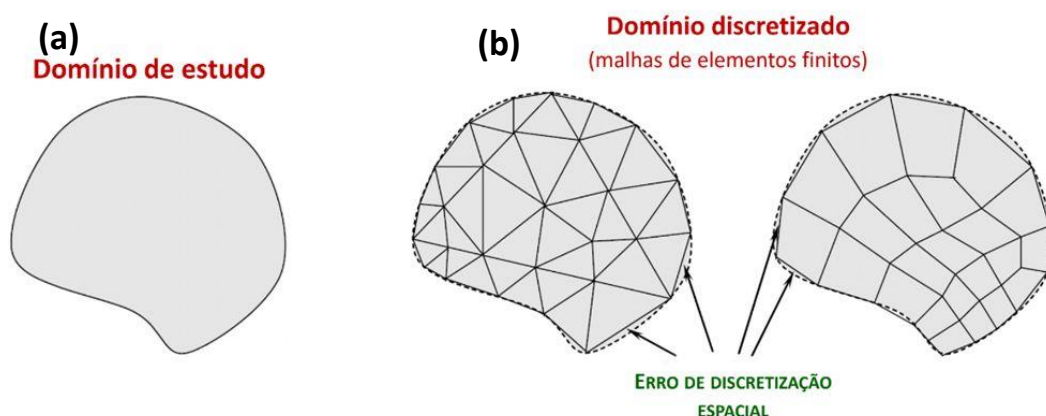


Figura 22 – Domínio (a) de estudo (b) discretizado por diferentes formas (Adaptada de Polycarpou, 2006).



Além disso, como se nota na Figura 22 (b), há o erro de discretização espacial existente no método dos elementos finitos. Isso ocorre pois, em determinadas situações, os elementos finitos não conseguem mapear todo o espaço do domínio de estudo. Porém, o erro de discretização espacial pode ser diminuído ao se utilizar elementos menores (malha mais densa); em contrapartida há um aumento no custo computacional envolvido na resolução do problema. A Figura 23 mostra uma mesma geometria discretizada de duas diferentes maneiras; Percebe-se que a Figura 23 (b) possui um número maior de elementos finitos e de menor tamanho que a Figura 23 (a), consequentemente o erro de discretização na Figura 23 (b) é menor e o resultado, que deve ser obtido através de um custo computacional maior, será mais preciso do que a malha referente à Figura 23 (a).

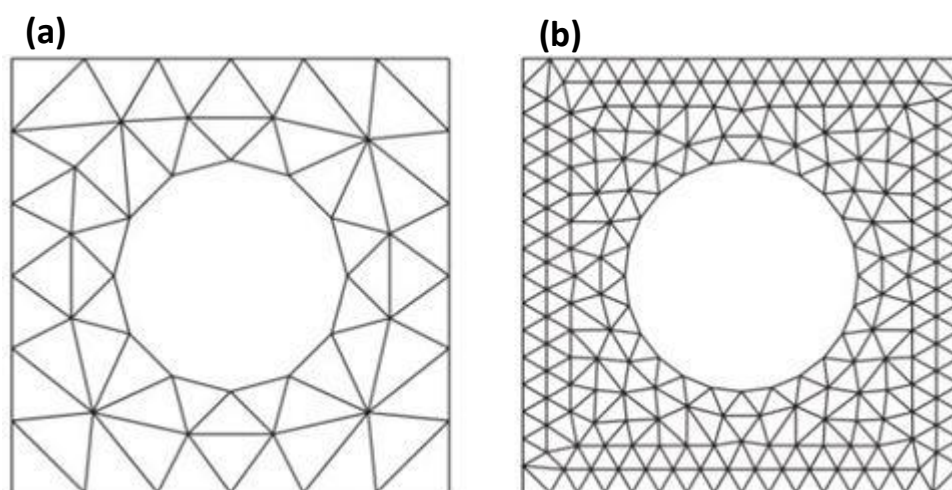


Figura 23 – Geometria discretizada em (a) menos elementos finitos (b) mais elementos finitos (Adaptada de Fish & Belytschko, 2007).

Após a discretização espacial ser feita, identifica-se um número finito de pontos. Esses pontos são chamados nós da malha de elementos finitos, os quais definem os elementos. O valor da grandeza contínua (tensão, temperatura, etc.) em cada nó corresponde à variável a ser determinada e são chamadas de variáveis nodais. Em seguida, a grandeza contínua é aproximada em cada elemento por um polinômio que é definido usando os valores nodais da grandeza; um polinômio diferente é definido para cada elemento, mas os polinômios são escolhidos tal que a continuidade é mantida na fronteira entre elementos.

Como exemplo, considera-se um problema térmico, como ilustrado na Figura 24, no qual se deseja saber a variação de temperatura em todos os pontos de uma barra unidimensional posicionada sobre o eixo  $x$ . Na Figura 24 (a), têm-se

a variação de temperatura,  $T(x)$ , em todos os pontos de uma barra unidimensional (essa é a solução exata do problema); Na Figura 24 (b), onde se supõe que não se conhece a solução exata do problema, marca-se cinco pontos (nós) na barra onde a função  $T(x)$  será calculada. Nesse caso, os nós são dados pelos números 1, 2, 3, 4 e 5 e os valores nodais por  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  e  $T_5$ .

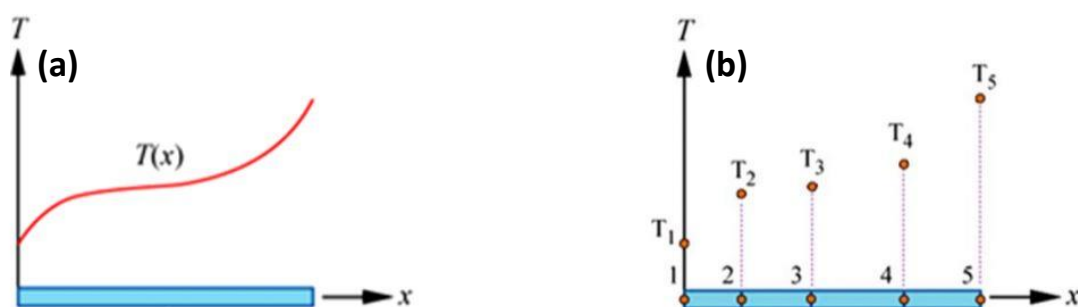


Figura 24 – Variação de temperatura da barra representada por (a) sua função contínua real (b) variáveis nodais (Adaptada de Carpes Junior, 2020).

Calculados os valores nodais, são realizadas as interpolações a partir dos mesmos. A Figura 25 (a) mostra o problema considerado dividido em elementos 1D de primeira ordem. Neste caso, têm-se quatro elementos (1, 2, 3 e 4), cada um definido por dois nós. A aproximação final de  $T(x)$ , como mostra a Figura 25 (b), consiste em quatro funções lineares contínuas por partes, cada uma definida em um elemento.

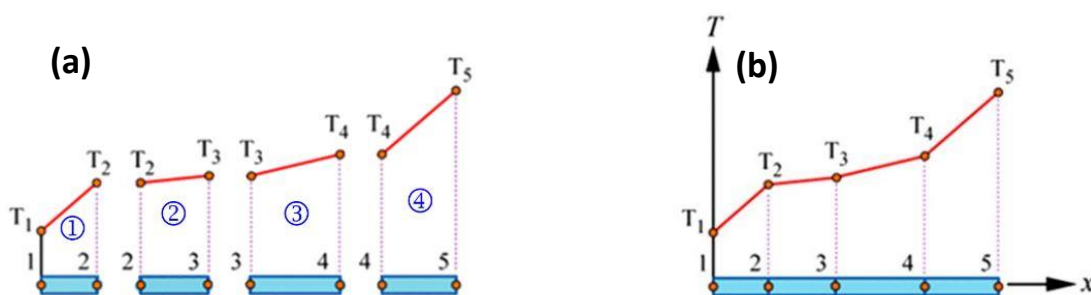


Figura 25 – (a) Temperatura discretizada em elementos finitos 1D de primeira ordem (b) Aproximação final de  $T(x)$  através dos elementos finitos 1D de primeira ordem (Adaptada de Carpes Junior, 2020).

Outra forma de discretizar esse problema, é através de elementos 1D de segunda ordem, como mostra a Figura 26 (a). Nesse caso, o domínio foi dividido em somente dois elementos (1 e 2), cada um deles definido por três nós. Como três pontos definem uma parábola, a aproximação final neste caso consiste em

duas funções quadráticas contínuas por partes, como mostra a Figura 26 (b). Percebe-se que a solução final dada por essa discretização é mais próxima da solução exata (Figura 24 (a)) do que a solução final obtida pelos elementos finitos 1D de primeira ordem (Figura 25 (b)).

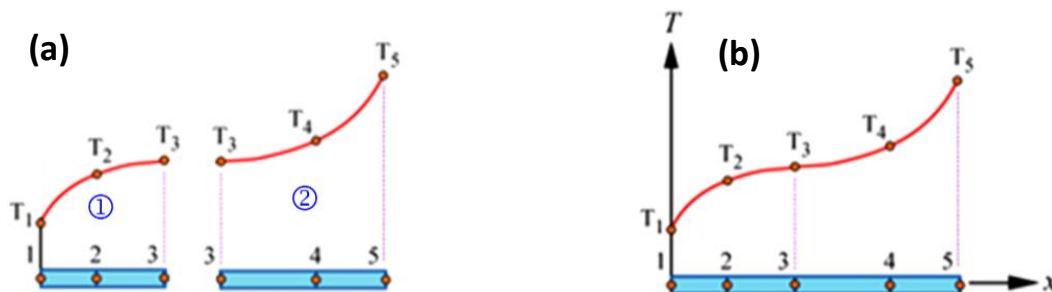


Figura 26 – (a) Temperatura discretizada em elementos finitos 1D de segunda ordem (b) Aproximação final de  $T(x)$  através dos elementos finitos 1D de segunda ordem (Adaptada de Carpes Junior, 2020).

Dessa forma, o método dos elementos finitos, se corretamente manipulado, pode fornecer soluções bem próximas da solução exata de um problema que possa ser resolvido analiticamente e também resolver problemas sem solução exata.

O COMSOL *Multiphysics* 5.6, *software* utilizado para obter os resultados neste trabalho, utiliza esse método para resolver diversos problemas de áreas como Física, Matemática, Química e Engenharia. Nas seções A1 e A2 serão descritas características da configuração dessa plataforma.

Para estudar o comportamento ondulatório da luz, foram resolvidas as equações de onda dos campos elétricos e magnéticos na forma vetorial (eqs. (14) e (15), respectivamente) por esse método. Ao se encontrar os valores dos campos espalhados ( $\vec{E}_{\text{esp}}$  e  $\vec{H}_{\text{esp}}$ ) em todos os pontos do espaço, foi possível determinar os valores de  $\sigma_{\text{esp}}$  e  $\langle \cos(\theta) \rangle$  das partículas estudadas para cada comprimento de onda considerado. Já para o caso do comportamento corpuscular da luz, onde novamente foi utilizado o FEM, a equação de difusão de fótons (eq. (100)) foi resolvida, para pontos internos da geometria considerada e, nas bordas da mesma, a condição de contorno do tipo Robin (eqs. (102)-(104)).

## A1.

### Parâmetros e variáveis

Os parâmetros são termos constantes definidos pelo usuário na realização de uma determinada simulação. Eles podem ser utilizados para a definição das dimensões da geometria, tamanho dos elementos da malha e varredura (*Parametric Sweep*) do problema a ser estudado. Um parâmetro, além de poder possuir unidades, pode conter números, outros parâmetros, constantes matemáticas e/ou físicas, funções definidas pelo usuário e operadores.

Neste trabalho, por exemplo, foi utilizada a expressão de onda incidente como  $\vec{E} = \text{emi} \cdot E_0 e^{\frac{i2\pi z}{\lambda}} \cdot \hat{e}_x$ , sendo  $E_0$  um valor sempre constante,  $\lambda$  a grandeza a qual a varredura foi realizada e  $\text{emi}$  uma função que dependeu de  $\lambda$ . Todas essas grandezas foram definidas na aba de parâmetros da simulação e, dessa forma, uma simulação foi realizada para cada valor de  $\lambda$ . O resultado final foi a contribuição de todas as simulações para cada  $\lambda$  analisado. Para um determinado  $\lambda$ ,  $\text{emi}$  possui valor fixo. Logo, em uma mesma simulação (comprimento de onda fixo),  $\text{emi}$  se enquadra como uma constante.

Além disso, o *Parametric Sweep* deve ser escrito através do comando *range* (valor mínimo, valor máximo, passo). Ao se digitar *range*(490 nm, 700 nm, 1 nm), o COMSOL calculará a física do problema para  $\lambda = 490$  nm até  $\lambda = 700$  nm com a variação de 1 nm entre respectivos comprimentos de onda.

As variáveis, por sua vez, são termos que não são constantes dentro de uma mesma simulação. Ao se calcular, por exemplo, a seção de choque de espalhamento de uma partícula ( $\sigma_{\text{esp}}$ ) para um determinado ( $\lambda$ ), como foi feito neste trabalho, essa grandeza irá variar de acordo com a região do espaço a ser observada pois a luz é espalhada de diferentes formas em diferentes direções para um mesmo comprimento de onda. Logo, por não ser constante em relação ao comprimento de onda (uma única simulação),  $\sigma_{\text{esp}}$  deve ser definida como variável.

Em resumo: toda grandeza que não for constante ou depender um termo que não seja o parâmetro definido em *Parametric Sweep* (nesse caso, o comprimento de onda) deverá ser considerada como variável.

## A2. A malha

A malha, também denominada como *Mesh*, serve para subdividir a geometria em questão nos elementos finitos e sua configuração determina a quantidade de elementos a serem calculados e a precisão do resultado final obtido pelo Método dos elementos finitos.

Para as geometrias em 3D, existem quatro tipos de malha: tetraedros, tijolos, prismas e pirâmides. Esses quatro elementos podem ser usados, em várias combinações, para criar a malha de qualquer modelo 3D.

Elementos tetraédricos são o tipo de elemento padrão para a maioria dos problemas tridimensionais resolvidos no COMSOL (Frei, 2013). Os tetraedros são conhecidos por serem capazes de aderir a qualquer volume 3D contínuo, independentemente da forma do mesmo. Além disso, eles também são o único tipo de elemento que pode ser usado com refinamento de malha adaptável (Frei, 2013). Por essas razões, os tetraedros podem ser utilizados como primeira escolha ao se resolver um problema 3D neste *software*.

Os outros três tipos de elementos (tijolos, prismas e pirâmides) devem ser utilizados apenas em razões específicas. Vale ressaltar que esses elementos nem sempre serão capazes de serem utilizados como malha em uma geometria específica. A configuração dessa malha requer um pouco mais de esforço a ser realizado em comparação à configuração da malha tetraédrica. A principal motivação para o uso de elementos de tijolos e prismas é que eles podem reduzir significativamente o número de elementos na malha (Frei, 2013). Esses elementos podem ter proporções muito altas (a proporção da aresta mais longa para a mais curta), enquanto o algoritmo usado para criar uma malha tetraédrica tentará manter a proporção próxima à unidade. É razoável usar elementos de tijolo e prisma de alta proporção quando se sabe que a solução varia gradualmente em determinadas direções ou se houver um grande interesse em resultados precisos nessas regiões por já se saber que os resultados interessantes estão em outras partes do modelo. A malha de pirâmide, por sua vez, têm a função exclusiva de fazer uma transição da malha tetraédrica para a malha de tijolos (Frei, 2013).

Como exemplo para ilustrar uma geometria subdivida em elementos finitos, considera-se o aro de uma roda, como ilustrado na Figura 27. A Figura 27-

(a) é composta apenas por tetraedros, enquanto a Figura 27-(b) possui tetraedros (verde), tijolos (roxo) e prismas (vermelho), além de pirâmides para transição entre os tetraedros e os tijolos. A malha mista, representada na Figura 27-(b), usa tetraedros menores ao redor dos furos e cantos, onde se espera maiores tensões (Frei, 2013); tijolos e prismas são usados nos raios e ao redor do aro. Nem o aro nem os raios suportarão tensões de pico e, sendo assim, pode-se considerar uma variação relativamente lenta das tensões nessas regiões (Frei, 2013).

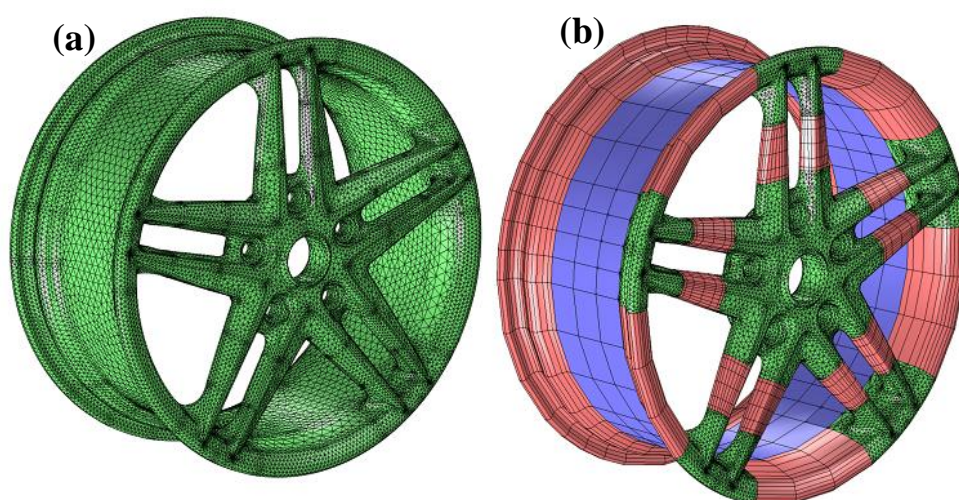


Figura 27 – Aro de roda dividido em elementos finitos por: (a) apenas tetraedros (b) por tetraedros (verde), tijolos(roxo) e prismas (vermelho) (Adaptada de Frei, 2013).

A malha tetraédrica possui cerca de 145000 elementos e 730000 graus de liberdade, enquanto a malha mista tem cerca de 78000 elementos e aproximadamente 414000 graus de liberdade, levando cerca de metade do tempo e memória para resolver (Frei, 2013). A malha mista requer uma interação significativa do usuário para configurar, enquanto a malha exclusivamente tetraédrica não requer essencialmente nenhum esforço do usuário.