Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Leonardo de Farias Araujo

Estudo da Dinâmica de Alinhamento de Nanobastões de Ouro sob Efeito de um Campo Elétrico Externo

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Pontifícia Universidade Católica
do Rio de Janeiro

Leonardo de Farias Araujo

Estudo da Dinâmica de Alinhamento de Nanobastões de Ouro sob Efeito de um Campo Elétrico Externo

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Profa. Isabel Cristina dos Santos Carvalho
Orientadora
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Anderson Stevens Leonidas Gomes
UFPE

Profa. Greice Kelly Bezerra da Costa
UFRRJ

Prof. Tommaso Del Rosso
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Cristiano Monteiro de Barros Cordeiro
UNICAMP

Profa. Celia Beatriz Anteneodo de Porto
Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 6 de setembro de 2018.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

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

Leonardo de Farias Araujo

Graduou-se em Física na UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro) em 2011. Obteve Mestrado em Física com ênfase em Óptica pela PUC-Rio. Participou de diversos congressos internacionais nas áreas de óptica e nanofotônica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Ficha Catalográfica

Araujo, Leonardo de Farias

Estudo da dinâmica de alinhamento de nanobastões de ouro sob efeito de um campo elétrico externo / Leonardo de Farias Araujo ; orientador: Isabel Cristina dos Santos Carvalho. – 2018.

52 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física, 2018.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Plasmônica. 3. Nanofotônica. 4. Nanopartículas metálicas. 5. Dinâmica de alinhamento. 6. Dispositivo opto-fluídico. I. Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD 530

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Para meu filho Daniel,
razão de prosseguir a jornada.

Agradecimentos

À minha orientadora Professora Isabel Cristina dos Santos Carvalho pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, à FAPERJ, NRG e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

À minha mãe, pela educação, atenção e carinho de todas as horas.

Aos pesquisadores Dr. Walter Margulis e Dr. Jacke Fontana, pelas importantes contribuições.

Aos meus colegas da PUC-Rio.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários do Departamento pelos ensinamentos e pela ajuda.

A todos os amigos e familiares que de alguma forma me estimularam ou me ajudaram.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Resumo

Araujo, Leonardo de Farias; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos. **Estudo da Dinâmica de Alinhamento de Nanobastões de Ouro sob Efeito de um Campo Elétrico Externo.** Rio de Janeiro, 2018. 52p. Tese de Doutorado - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Cristais líquidos são amplamente utilizados atualmente em telas e filtros. Contudo, o alinhamento dos cristais líquidos possui uma resposta relativamente lenta (da ordem de milissegundos) devido à necessidade da interação entre vizinhos próximos. Em contrapartida, nanobastões de ouro são capazes de alinhar-se a um campo elétrico, mesmo quando isolados, devido à sua susceptibilidade elétrica elevada comparada a dos cristais líquidos, apresentando uma resposta de alinhamento significativamente mais rápida que a dos cristais líquidos. A forma alongada dos nanobastões faz com que sua absorção e seu espalhamento de luz, ocasionados pelo efeito de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (Localized Surface Plasmon Resonance – LSPR), sejam altamente dependentes da orientação relativa dos nanobastões à polarização da luz incidente. Por isso, suspensões de nanobastões têm se tornado um novo paradigma em controle de luz por alinhamento induzido por campo elétrico. Neste trabalho, é apresentado um estudo da dinâmica de alinhamento dos nanobastões, por meio de medidas de transmissão de luz por um componente que permite a interação da luz com a suspensão de nanobastões enquanto sob influência de um campo elétrico de alinhamento. Foi encontrado um tempo de resposta de $1{,}5\,\mu s$, 3 ordens de grandeza mais rápido que o de cristais líquidos comuns. Um segundo experimento foi realizado com um componente com dois pares de eletrodos transversais, no qual foi possível eliminar a relaxação lenta do sistema, demonstrando assim um chaveamento óptico digital com tempo de resposta da ordem de $110\,ns$. Dois modelos teóricos foram propostos para descrever a dinâmica de alinhamento dos nanobastões e foi demonstrado que ambos os modelos ajustam bem os dados experimentais. Apresentamos também uma relação de equivalência entre os dois modelos.

Palavras-chave

Plasmônica; Nanofotônica; Nanopartículas metálicas; Dinâmica de alinhamento; Dispositivo opto-fluídico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Abstract

Araujo, Leonardo de Farias; Carvalho, Isabel Cristina dos Santos (Advisor). **Study of the Alignment Dynamics of Gold Nanorods under the Influence of an External Electrical Field.** Rio de Janeiro, 2018. 52p. Tese de Doutorado – Departmento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Liquid crystals are widely used nowadays in displays and optical filters. However, the alignment of liquid crystals has a relatively slow switching response (of the order of milliseconds) due to the near-neighbor interaction. In contrast, the high electrical susceptibility of a single gold nanorod enables its alignment to an external electric field, presenting a significantly faster switching response than that of liquid crystals. The elongated form of the nanorods makes their absorption and scattering, caused by the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) effect, to be highly dependent on their orientation relative to the light polarization. Therefore, gold nanorod suspensions have become a new paradigm in light control by electric field-induced alignment. In this work, a study of the alignment dynamics of nanorods is presented, by means of light transmission measurements by a component that allows the interaction of light with the suspension of nanorods while under the influence of an electric field of alignment. An alignment time of 1.5 μs was found, which is 3 orders of magnitude smaller than traditional liquid crystal alignment mechanism response time. A second experiment was carried out with a component with two pairs of transverse electrodes, in which it was possible to eliminate the slow relaxation of the system, thus demonstrating a digital optical switch with response of the order of $110\,ns$. Two theoretical models were proposed to describe the alignment dynamics of the nanorods and it was demonstrated that both models fit well the experimental data. An equivalence relation between the two models is presented.

Keywords

Plasmonics; Nanophotonics; Metallic nanoparticles; Alignment dynamics; Optofluidic device.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Sumário

1 Introdução 9

2 Estudo Teórico 12
2.1 Espalhamento de partículas 12
2.2 Modelos para simulação do alinhamento de nanobastões de ouro 16
2.3 Relação entre os modelos 21

3 Experimento com Dois Eletrodos para Alinhamento de Nanobastões de Ouro com Campo Elétrico 24
3.1 A suspensão de nanobastões 24
3.2 Componente opto fluídico 25
3.3 Alinhamento dos nanobastões de ouro em estado estacionário 27
3.4 Alinhamento dos nanobastões de ouro resolvido no tempo 29
3.5 Tempo de alinhamento e relaxação dos nanobastões de ouro 31
3.6 Conclusão 32

4 Experimento com Quatro Eletrodos 34
4.1 Material e componente 34
4.2 Medida espectral 36
4.3 Sinal digital resolvido no tempo 37
4.4 Conclusão 39

5 Não Linearidade Óptica dos Nanobastões em Função do Campo Elétrico 41

6 Conclusão 44

7 Referências bibliográficas 46

Apêndice. Detalhamento das Derivações Matemáticas 48
A1. Seção de choque 48
A2. Equação de Einstein-Smoluchowski 50

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

1
Introdução

A tecnologia óptica moderna utiliza amplamente cristais líquidos como base de funcionamento de telas e filtros passa-banda sintonizáveis e moduladores de amplitude, fase e polarização de luz. Os dispositivos baseados em cristais líquidos se utilizam do espalhamento anisotrópico de luz característico destas moléculas e a capacidade de alinhar-se a um campo elétrico externo, quando em solução concentrada, para controlar a luz transmitida pelo dispositivo. A principal limitação deste mecanismo eletro-óptico é seu tempo de resposta relativamente grande (da ordem de milissegundos), que é devido à necessidade de interação entre vizinhos próximos para aumentar o acoplamento como campo e limita a velocidade de operação dos dispositivos [1,2].

Devido ao efeito de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizado (LSPR), nanopartículas metálicas também podem apresentar absorção e espalhamento anisotrópicos, dependendo de sua forma. Em particular, nanobastões de ouro tem sido alvo de inúmeros estudos recentes. Devido a sua forma alongada em um dos eixos (semelhante a uma bola de futebol americano, para partículas pequenas, ou a um charuto, para partículas maiores), os nanobastões de ouro apresentam duas ressonâncias LSPR, a primeira, em $530\ nm$, está associada à oscilação eletrônica ao longo de um dos eixos menores do nanobastão e é chamada de ressonância transversal, e a segunda, a ressonância longitudinal, pode ser sintonizada entre o vermelho ou infravermelho dependendo da razão de aspecto (razão entre o comprimento e o diâmetro do nanobastão) [3,4].

Estudos recentes mostram que suspensões diluídas de nanobastões de ouro podem ser alinhadas a um campo elétrico externo, e usadas como moduladores de amplitude, filtros de comprimentos de onda e polarizadores para comprimentos de onda próximos ao da ressonância longitudinal [5–7].

Apesar do grande potencial para aplicações, um estudo detalhado da dinâmica de alinhamento dos nanobastões, i.e., o tempo de alinhamento e o tempo de relaxação de soluções de nanobastões. Contudo, pelos nanobastões não necessitarem de interações entre vizinhos para se alinharem ao campo, espera-se que a resposta deste sistema seja muito mais rápida que a dos cristais líquidos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

comuns, sendo, portanto, bons candidatos a substituir os cristais líquidos nos dispositivos futuros.

A proposta deste trabalho é estudar a dinâmica de alinhamento dos nanobastões de ouro e sua resposta a um estímulo luminoso, tanto teoricamente, apresentando dois modelos para descrever a dinâmica coletiva de alinhamento dos nanobastões; quanto experimentalmente, inserindo a solução de nanobastões em um dispositivo eletro-opto-fluídico que permite a interação de luz com os nanobastões quando sob a influência de um campo elétrico externo [8–10]. Visamos com estes estudos, verificar a possibilidade dos nanobastões de ouro futuramente substituírem os cristais líquidos em diversos dispositivos.

Para tanto, foi estudada a teoria de transmissão de luz por uma suspensão de partículas anisotrópicas, apresentada no Capítulo 2. Também neste capítulo são apresentados dois modelos diferentes para a dinâmica de alinhamento dos nanobastões na presença de um campo elétrico externo: o primeiro, conhecido como modelo de Einstein-Smoluchowski [11,12], é uma equação do tipo Fokker-Planck para a rotação dos nanobastões sob ação de um torque criado pela interação do campo elétrico e o dipolo elétrico induzido no nanobastão; o segundo é um modelo novo que trata os nanobastões como um sistema de dois estados, no qual é proposta uma equação de taxa para descrever a variação populacional de cada estado em função da intensidade do campo elétrico. Por fim, é apresentada uma conexão entre os dois modelos, mostrando que o modelo de 2-estados, apesar de possuir uma interpretação física diferente, é uma simplificação do modelo de Einstein-Smoluchowski.

No Capítulo 3 apresenta-se o estudo experimental para investigação da dinâmica do alinhamento de nanobastões de ouro em uma solução coloidal com um campo elétrico aplicado, e verifica-se a validade dos dois modelos teóricos apresentados. No experimento realizado, foi monitorado o sinal óptico transmitido pela solução de nanobastões, alinhados pela presença do campo elétrico, em estado estacionário. Foram determinadas a frequência de plasma, o fator de amortecimento óptico e a contribuição interbanda associados ao modelo de Drude modificado aplicado ao sistema, bem como o parâmetro de ordem orientacional em função do campo elétrico ao qual a solução foi submetida. Em seguida, foi investigada a resposta dinâmica dos nanobastões e determinado o tempo de subida (tempo característico de alinhamento) e o tempo de queda (tempo característico de relaxação) do sistema. Finalmente, ambos os modelos foram ajustados aos dados experimentais, de forma a se obter os parâmetros de cada modelo e validando-os para descrever o comportamento do sistema [13].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

No Capítulo 4 apresenta-se um segundo experimento da suspensão de nanobastões no interior de um componente a fibra, porém contendo dois pares de eletrodos posicionados de forma a criarem campos elétricos perpendiculares entre si. O objetivo deste experimento foi criar com os nanobastões uma modulação da luz mais rápida que a obtida pelo experimento descrito no Capítulo 3. Para tanto, os pares de eletrodos foram ligados e desligados de forma alternada, fazendo com que os nanobastões passassem de um estado alinhado para outro (perpendicular ao anterior) sem ter que passar pelo estado desalinhado, já que o tempo de alinhamento dos nanobastões é menor que o tempo característico de relaxação [14].

As amostras de nanobastões usadas em ambos os experimentos foram preparadas no NRL – USA pelo Dr. Jacke Fontana, e as medidas realizadas na ACREO – Suécia pelo Dr. Sebastián Etcheverry e por mim, durante minha visita científica ao laboratório de optoeletrônica da ACREO. A análise de dados e o desenvolvimento e aplicação dos modelos teóricos foram feitos na ACREO e na PUC-Rio em colaboração.

O Capítulo 5 mostra um estudo da óptica não-linear da solução de nanobastões em função do campo elétrico e, equivalentemente, do parâmetro de ordem do sistema. Para medir a não-linearidade óptica dos nanobastões foi utilizada uma técnica nova baseada no detector de frente de onda Hartmann-Shack. Este experimento foi realizado na UFPE durante minha visita aos laboratórios do Departamento de Física da UFPE.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

2
Estudo Teórico

2.1
Espalhamento de partículas

Uma partícula anisotrópica apresenta três eixos principais mutuamente ortogonais. Considerando um sistema de eixos (x_1, x_2, x_3) coincidentes com os eixos principais da partícula, e sendo $\{\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3\}$ os vetores unitários nas direções de (x_1, x_2, x_3), respectivamente, a polarizabilidade da partícula pode ser representada na forma tensorial por uma matriz diagonal [15]

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix}, \tag{2.1}$$

onde α_i é a polarizabilidade da partícula para uma luz incidente polarizada na direção do eixo x_i.

Na aproximação quase-estática, em que a partícula é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, pode-se obter a luz espalhada aplicando a expansão multipolar eletroestática. Em partículas muito pequenas, espera-se que apenas o momento de dipolo elétrico contribua para o espalhamento de luz. O momento de dipolo da partícula é dado por

$$\vec{p} = \varepsilon_m \overleftrightarrow{\alpha} \vec{E}_o \ , \tag{2.2}$$

sendo ε_m a permissividade elétrica do meio no qual a partícula se encontra e $\vec{E}_o$ é a amplitude do campo elétrico da luz incidente.

Assim, a seção de choque de absorção C_{abs} de uma partícula é [15,16](Anexo A1)

$$C_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_m \left|\vec{E}_o\right|^2} \Im m\{\vec{E}_o^* \cdot \vec{p}\} \ , \tag{2.3}$$

no qual k é o número de onda da luz incidente, $\Im m\{x\}$ denota a parte imaginária de x.

É, porém, conveniente usar um sistema de coordenadas (x_1', x_2', x_3'), com vetores unitários $\{\hat{e}_1', \hat{e}_2', \hat{e}_3'\}$, no qual a direção de propagação da luz coincida com

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

o eixo x_3'. Seja $\overleftrightarrow{R}$ a matriz de rotação que leva de (x_1, x_2, x_3) para (x_1', x_2', x_3'), com elementos $r_{ij} = \hat{e}_i \cdot \hat{e}_j'$, a polarizabilidade $\overleftrightarrow{\alpha}'$ e o momento de dipolo $\vec{p}'$ neste novo sistema de coordenadas são escritos como

$$\overleftrightarrow{\alpha}' = \overleftrightarrow{R}^T \overleftrightarrow{\alpha}\, \overleftrightarrow{R} =$$

$$= \begin{bmatrix} \alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2 & \alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32} & \alpha_1 r_{11} r_{13} + \alpha_2 r_{21} r_{23} + \alpha_3 r_{31} r_{33} \\ \alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32} & \alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2 & \alpha_1 r_{12} r_{13} + \alpha_2 r_{22} r_{23} + \alpha_3 r_{32} r_{33} \\ \alpha_1 r_{11} r_{13} + \alpha_2 r_{21} r_{23} + \alpha_3 r_{31} r_{33} & \alpha_1 r_{12} r_{13} + \alpha_2 r_{22} r_{23} + \alpha_3 r_{32} r_{33} & \alpha_1 r_{13}^2 + \alpha_2 r_{23}^2 + \alpha_3 r_{33}^2 \end{bmatrix}, \quad 2.4$$

$$\vec{p}' = \varepsilon_m \overleftrightarrow{\alpha}' \vec{E}_o' \ , \quad 2.5$$

onde $\vec{E}_o'$ é a amplitude do campo elétrico da luz incidente descrita no novo sistema de coordenadas. E a seção de choque para luz polarizada nas direções de $\hat{e}_1'$ e $\hat{e}_2'$ são, respectivamente (Anexo A1),

$$C_{abs,1'} = \frac{k}{\varepsilon_m |E_o'|} \Im m\{p_1'\} = k \Im m\{\alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2\} \ , \quad 2.6$$

$$C_{abs,2'} = \frac{k}{\varepsilon_m |E_o'|} \Im m\{p_2'\} = k \Im m\{\alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2\} \ . \quad 2.7$$

Uma luz que atravessa uma suspensão de partículas será atenuada, com coeficiente volumétrico de atenuação (μ) definido como

$$\mu = \langle C_{abs} \rangle / v_p \ , \quad 2.8$$

onde v_p é o volume de uma partícula, e $\langle C_{abs} \rangle$ é a média da seção de choque de todas as partículas presentes no sistema, que depende da orientação das mesmas.

Duas configurações particulares são consideradas, uma com luz polarizada paralelamente à direção do alinhamento das nanopartículas (direção do campo externo usado para alinhar as partículas - configuração 1) e a outra com luz polarizada perpendicularmente a essa direção (configuração 2). Para ambas as configurações é escolhido o eixo x_1' na direção do campo externo de alinhamento. Na configuração 1 a polarização da luz é na direção de $\hat{e}_1'$, e na configuração 2 a polarização é na direção de $\hat{e}_2'$. A orientação da partícula relativa aos eixos (x_1', x_2', x_3') pode ser definida pelos ângulos de Euler (ϕ, θ, ψ) para rotações intrínsecas do tipo 1-2-1, conforme Figura 1 [17].

Como os nanobastões possuem simetria cilíndrica, um dos eixos principais (definido como x_1) corresponde ao eixo de simetria das partículas e os demais eixos principais (x_2 e x_3) são arbitrários (desde que estejam no plano perpendicular a $\hat{e}_1$ e sejam perpendiculares entre si). Desta maneira, $\alpha_2 = \alpha_3$ e o ângulo de Euler ψ pode ser escolhido como sendo nulo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

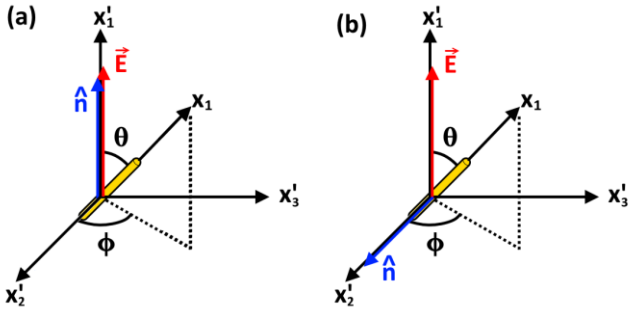

Figura 1 – Orientação do campo elétrico de alinhamento $\vec{E}$, da polarização da luz incidente $\hat{n}$ e do eixo longo dos nanobastões (x_1) relativa aos eixos (x_1', x_2', x_3') em termos dos ângulos de Euler (ϕ, θ, ψ), tanto para a configuração 1 (a), quanto para a configuração 2 (b).

Assim, a seção de choque torna-se

$$C_{abs,1'} = k\Im m\{\alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2(r_{21}^2 + r_{31}^2)\} = k\Im m\{\alpha_1 \cos^2\theta + \alpha_2 \operatorname{sen}^2\theta\}\ , \tag{2.9}$$

$$\begin{aligned} C_{abs,2'} &= k\Im m\{\alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2(r_{22}^2 + r_{32}^2)\} \\ &= k\Im m\{\alpha_1 \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}^2\phi + \alpha_2(1 + \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}^2\phi)\}\ . \end{aligned} \tag{2.10}$$

Se a suspensão possui um número muito grande de partículas, pode-se definir a probabilidade $p(\phi, \theta)$ de se encontrar uma partícula com orientação entre (ϕ, θ) e $(\phi + d\phi, \theta + d\theta)$. Com isso o coeficiente volumétrico de atenuação para luz polarizada na direção de $\hat{e}_1'$ se calcula como

$$\begin{aligned} \mu_1 = \frac{k}{v_p}\Im m\{\alpha_1\} \iint p(\theta,\phi) \cos^2\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta d\phi \\ + \frac{k}{v_p}\Im m\{\alpha_2\} \iint p(\theta,\phi) \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta d\phi\ , \end{aligned} \tag{2.11}$$

e o coeficiente volumétrico de atenuação para luz polarizada na direção de $\hat{e}_2'$

$$\begin{aligned} \mu_2 = \frac{k}{v_p}\Im m\{\alpha_1\} \iint p(\theta,\phi) \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}^2\phi \operatorname{sen}\theta\, d\theta d\phi \\ + \frac{k}{v_p}\Im m\{\alpha_2\} \iint p(\theta,\phi)(1 - \operatorname{sen}^2\theta \operatorname{sen}^2\phi) \operatorname{sen}\theta\, d\theta d\phi\ . \end{aligned} \tag{2.12}$$

Note que, tanto em μ_1 quanto em μ_2, o fator geométrico do integrando do primeiro termo, equivale ao quadrado da projeção de um bastão na direção da polarização da luz, e o fator geométrico do segundo termo é o complementar do fator geométrico do primeiro termo. Assim as expressões dos coeficientes de atenuação da luz podem ser reescritas como:

$$\mu_i = \mu_L I_i + \mu_T(1 - I_i)\ \forall\ i \in \{1, 2\}\ , \tag{2.13}$$

onde $\mu_L = k/v_p\ \Im m\{\alpha_1\}$ é o coeficiente volumétrico de atenuação longitudinal do bastão (coeficiente volumétrico de atenuação se todos os bastões estivessem orientados paralelamente à polarização da luz), $\mu_T = k/v_p\ \Im m\{\alpha_2\}$ é o coeficiente volumétrico de atenuação transversal do bastão (coeficiente volumétrico de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

atenuação se todos os bastões estivessem orientados perpendicularmente à polarização da luz) e $I_1 = \iint p(\theta,\phi)\cos^2\theta\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta d\phi$ e $I_2 = \iint p(\theta,\phi)\,\mathrm{sen}^2\,\theta\,\mathrm{sen}^2\,\phi\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta d\phi$ podem ser interpretados como a fração dos bastões orientada paralelamente à polarização da luz nas configurações de polarização paralela a $\hat{e}_1'$ e a $\hat{e}_2'$ respectivamente.

Assumindo que a forma das partículas possa ser aproximada para um esferoide prolato, e aplicando o modelo de meio efetivo de Maxwell-Garnett, os coeficientes volumétricos de atenuação longitudinal e transversal podem ser reescritos em termos das propriedades ópticas macroscópicas do material do qual as partículas são feitas e do meio no qual elas estão suspensas, assumindo a forma [15]

$$\mu_{T(L)} = \frac{k}{n_m}\Im m\{\varepsilon\}\left|\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{T(L)}(\varepsilon - \varepsilon_m)}\right|^2 , \tag{2.14}$$

onde n_m é o índice de refração do meio, ε_m é a constante dielétrica do meio, ε é a constante dielétrica do material que compõe a partícula, e os fatores geométricos L_T e L_L são funções da excentricidade e do esferoide,

$$L_T = \frac{1-e^2}{e^2}\left[\frac{1}{2e}\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 1\right] ,$$
$$L_L = \frac{1 - L_T}{2} . \tag{2.15}$$

A constante dielétrica da partícula ε é dada pelo modelo de Drude modificado [13]

$$\varepsilon = 1 + \varepsilon_l - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} , \tag{2.16}$$

sendo ω a frequência angular da luz incidente, ω_p a frequência de plasma do material, γ a constante de amortecimento, e ε_l a contribuição dos elétrons ligados do material (transições interbandas).

Em partículas cujo espalhamento é da mesma ordem que a absorção, a seção de choque de extinção de luz deve conter a componente de absorção e de espalhamento ($C_{ext} = C_{abs} + C_{esp}$). Contudo, segundo Huang e El-Sayed [18], a eficiência de espalhamento ($Q_{sca} = C_{sca}/\pi r_{eff}^2$) para nanobastões pequenos pode ser desprezada diante de sua eficiência de absorção ($Q_{abs} = C_{abs}/\pi r_{eff}^2$, Figura 2 (a)), onde r_{eff} é o raio hidrodinâmico da partícula [19]. Os nanobastões que utilizamos nos experimentos possuem $r_{eff} \approx 18\,nm$, justificando a utilização somente da seção de choque de absorção na determinação do coeficiente de extinção das eqs. 2.11 e 2.12.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

A Figura 2 (b) mostra a seção de choque de extinção calculada e medida por Crut *et al*.[20] para a ressonância longitudinal de nanobastões de diferentes tamanhos, mostrando que a aproximação de dipolo é válida para os cálculos das propriedades de interação do nanobastão com a luz. Nesta figura, o nanobastão dos dados verdes possui as mesmas dimensões dos utilizados em nossos experimentos.

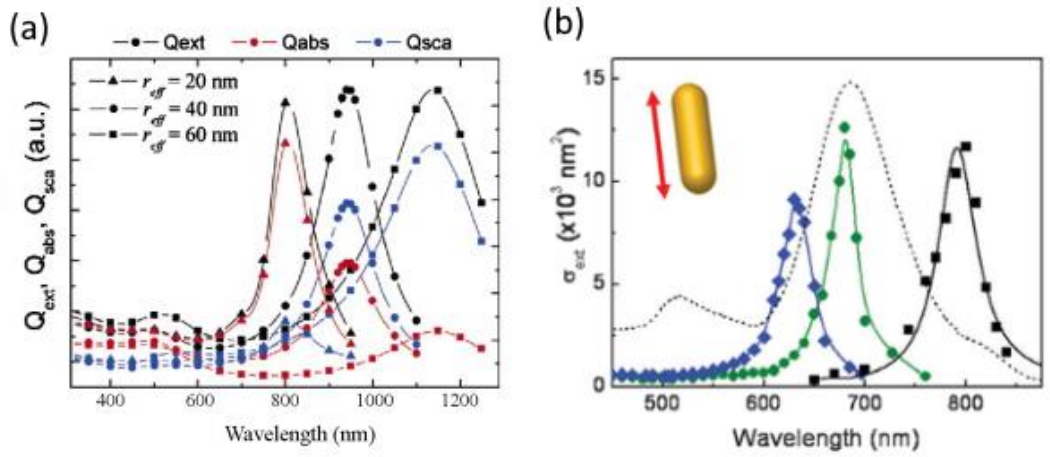

Figura 2 – (a) Eficiência de extinção, absorção e espalhamento ($Q_{ext}, Q_{abs}, Q_{sca}$ respectivamente) de nanobastões de ouro para diferentes tamanhos efetivos calculados usando a aproximação de dipolo [18] e (b) Comparação entre a seção de choque de extinsão medida (pontos) e calculada (linhas) da ressonância longitudinal para nanobastões de ouro de direfrentes tamanhos [20].

2.2
Modelos para simulação do alinhamento de nanobastões de ouro

Quando um nanobastão se encontra em uma região com um campo elétrico uniforme $\vec{E}(t)$, este cria no nanobastão um dipolo elétrico induzido $\vec{p}$ dado por

$$\vec{p}(t) = \varepsilon\vec{\alpha}\vec{E}(t) \ , \qquad 2.17$$

onde ε é a permissividade elétrica e $\vec{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade do nanobastão[1]. Pela interação entre $\vec{p}$ e $\vec{E}$, o nanobastão sofre a ação de um torque $\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E}$.

Como a polarizabilidade no eixo longo do nanobastão (α_1) é maior que a polarizabilidade no eixo curto (α_2), o torque resultante é sempre no sentido de alinhar o eixo longo do nanobastão à direção do campo elétrico.

[1] Este tensor polarizabilidade $\vec{\alpha}$ é formalmente o mesmo apresentado na teoria de transmissão da seção 2.1. É, contudo, importante frisar que este tensor depende da frequência do campo elétrico e, como as diferentes frequências são independentes segundo a teoria da Transformada de Fourier, seus valores são diferentes para o campo elétrico da luz incidente e para o campo elétrico externo de alinhamento, e podem ser determinados de forma independentes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Uma simulação foi feita para um nanobastão de ouro em um campo elétrico uniforme oscilando harmonicamente no COMSOL MULTIPHYSICS, mostrada na Figura 3. O potencial elétrico foi determinado resolvendo a equação de Poisson por elementos finitos e o torque no nanobastão foi determinado a partir do tensor tensão de Maxwell.

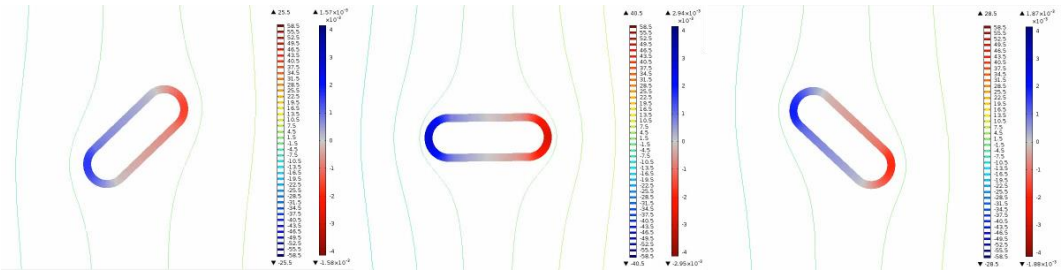

Figura 3 – Simulação de um nanobastão de ouro na presença de um campo elétrico uniforme oscilante em três instantes distintos. As linhas verticais curvadas são as linhas de campo elétrico e a borda do nanobastão indica a distribuição de carga em sua superfície.

Em uma suspensão de partículas a temperatura ambiente, a agitação térmica tende a colocar o nanobastão em uma orientação aleatória. Desta forma, a suspensão nunca terá todos os nanobastões perfeitamente alinhados com o campo, mas (no limite termodinâmico) haverá uma distribuição de orientações $D(\theta, t)$ que representa a quantidade de nanobastões com inclinação entre θ e $\theta + d\theta$ em um instate t, que depende da intensidade do torque, e por consequência, de $E(t)^2$. É mais comum descrever o sistema pela densidade de probabilidade $p(\theta, t)$, que corresponde à razão entre a distribuição de orientações e o número de nanobastões presentes na solução, e deve satisfazer a condição de normalização:

$$\int_0^{\pi} p(\theta, t) \operatorname{sen}\theta \, d\theta = 1 \ . \qquad 2.18$$

Como o torque atuante no sistema não tem componente na direção do campo, a distribuição azimutal de orientações será sempre uniforme, contribuindo com um valor constante após as integrações. Esta constante foi implicitamente incorporada em $p(\theta, t)$.

É possível quantificar o estado de alinhamento deste sistema através do parâmetro de ordem S, que é muito utilizado na análise de cristais líquidos, definido como sendo

$$S(t) = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} (3\cos^2\theta - 1) p(\theta, t) \operatorname{sen}\theta \, d\theta \ . \qquad 2.19$$

Quando o sistema se encontra em um estado totalmente aleatório, temos $p = 1/\pi$ e $S = 0$, enquanto que, se todos as partículas estiverem alinhadas com o campo elétrico externo, teremos $p(\theta) = \delta(\theta)$ e $S = 1$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Os coeficientes de atenuação nas equações 2.11 e 2.12 podem ser reescritos em função do parâmetro de ordem [7] como

$$\mu_1 = \frac{1}{3}[(\mu_L + 2\mu_T) + 2(\mu_L - \mu_T) \times S] \ , \qquad 2.20$$

$$\mu_2 = \frac{1}{3}[(\mu_L + 2\mu_T) - (\mu_L - \mu_T) \times S] \ . \qquad 2.21$$

- **Modelo de Einstein-Smoluchowski**

Assumindo que os nanobastões estejam sujeitos apenas ao torque induzido e às flutuações térmicas, a evolução temporal da densidade de probabilidade $p(\theta, t)$ pode ser obtida por meio da equação de Einstein-Smoluchowski [11,12,21]:

$$\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial t} = D\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial\theta} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon E^2(t)}{kT}p(\theta,t)\sin^2\theta\cos\theta\right)\right] , \qquad 2.22$$

que é uma equação do tipo Fokker-Planck para rotações, escrita em coordenadas polares. Nesta equação, D é a coeficiente de difusão rotacional, $\Delta\alpha = (\alpha_1 - \alpha_2)$ é a anisotropia da polarizabilidade do nanobastão, kT é a energia térmica do sistema e $E(t)$ é o módulo do campo elétrico.

O primeiro termo do lado direito da equação 2.22, representa uma difusão rotacional natural do sistema, enquanto que o segundo termo representa a ação do torque induzido ao sistema.

Nos experimentos da dinâmica do alinhamento, a equação de Einstein-Smoluchowski foi resolvida numericamente impondo a condição de contorno $p(0,t) = p(\pi,t)$ e a condição de normalização $\int_0^\pi p(\theta,t)\,\mathrm{sen}\,\theta\,d\theta = 1$. Quando $E = 0$, não existe alinhamento e $p(\theta,t)$ é uniforme, conforme o esperado. Se $E \neq 0$, os nanobastões se alinham parcialmente e $p(\theta,t)$ apresenta picos em $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ (Figura 4). Para um campo elétrico oscilando harmonicamente no tempo, a probabilidade oscila com o dobro da frequência do campo, e a magnitude de oscilação diminui com o aumento da frequência, uma vez que o tempo que o sistema tem para relaxar, durante a mudança de sinal do campo, é menor.

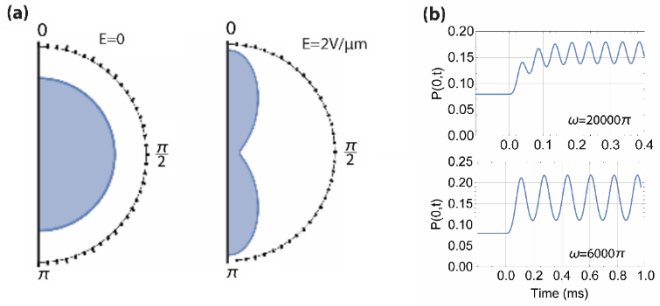

Figura 4 – (a) Simulação da densidade de probabilidade da distribuição angular dos nanobastões $p(\theta)$ para campos estáticos $E = 0$ e $E = 2\,V/\mu m$. (b) Simulação da densidade de

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

probabilidade da distribuição angular em $\theta = 0$ ($p(0,t)$) para campos senoidais de frequência $\omega = 2\pi \times 10^4\ rad/s$ e $\omega = 6\pi \times 10^3\ rad/s$, ambos com amplitude $E = 4\ V/\mu m$. Nesta simulação foi utilizado $D = 4000\ s^{-1}$, $\Delta\alpha = 1{,}2 \times 10^{-22}\ m^3$ e $T = 297\ k$ [13].

A equação 2.22 somente pode ser resolvida analiticamente para o caso estacionário $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$, no qual a solução é a distribuição de Boltzmann:

$$p(\theta) = ae^{-\frac{E^2}{E_c^2}\cos^2\theta}, \qquad 2.23$$

onde $E_c = \sqrt{2kT/D\Delta\alpha\varepsilon}$ é o campo crítico a partir do qual o sistema é considerado totalmente alinhado, e a é uma constante de normalização de $p(\theta)$.

- **Modelo de 2-estados**

Apesar de descrever bem a dinâmica do sistema (conforme é apresentado nas seções 3.3 - 3.5), a equação de Einstein-Smoluchowski (equação 2.22) não pode ser resolvida analiticamente, a não ser para campo nulo, e requer muito tempo computacional para ser resolvida numericamente.

Conforme mencionado ao fim da seção 2.1, os fatores I_i e $(1 - I_i)$ na equação 2.13, que descreve os coeficientes de absorção da luz, podem ser interpretados como a porcentagem de nanobastões alinhados paralelamente e perpendicularmente ao campo elétrico respectivamente. Estendendo este conceito, consideraremos que cada nanobastão do sistema pode somente estar em uma de duas orientações possíveis a cada instante: paralela ao campo ou perpendicular ao campo. Baseado nesta simplificação do sistema, será proposta uma equação alternativa a equação de Einstein-Smoluchowski (equação 2.22) para descrever a dinâmica coletiva de alinhamento do sistema, que é mais simples e intuitiva, além de possuir solução analítica para campos estáticos.

Estando os nanobastões livres em um espaço tridimensional, ao fazer a projeção dos nanobastões sobre os eixos, espera-se que, na situação de distribuição aleatória uniforme (sem campo elétrico), em média $1/3$ dos nanobastões estejam orientados paralelamente à direção do campo e $2/3$ estejam perpendiculares a esta direção ($1/3$ para cada direção sobre o plano perpendicular à direção do campo elétrico).

Sendo N_o o número de bastões disponíveis no sistema para serem alinhados pelo campo, que corresponde a $2/3$ do total de bastões existentes. E sendo $N(t)$ o número de bastões que efetivamente foram alinhados pelo efeito do campo em um determinado instante de tempo t, ou seja, $N(t) =$ *número de bastões orientados na direção do campo* $- \ 1/3$ *do total de nanobastões existentes, que já estavam orientados nesta direção*. Desta maneira, N/N_o pode ser interpretado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

como grau de ordenamento do sistema na direção do campo elétrico, em outras palavras, N/N_o é a porcentagem de nanobastões disponíveis que foram alinhados pela presença do campo.

Baseado na expressão do torque sofrido pelos nanobastões e nas características de difusão rotacional do sistema, pode-se propor as seguintes hipóteses:

- O número de bastões alinhados cresce a uma taxa proporcional ao quadrado do campo elétrico aplicado e ao número de bastões ainda disponíveis para serem alinhados ($\propto (N_o - N)E^2$).
- O número de bastões alinhados decresce a uma taxa proporcional ao número de bastões alinhados ($\propto N$).

Chamando de β e $1/\tau$ as constantes de proporcionalidade, as hipóteses acima podem ser traduzidas na equação de taxa

$$\frac{dN(t)}{dt} = \beta\big(N_o - N(t)\big)E^2(t) - \frac{N(t)}{\tau} \ , \qquad 2.24$$

ou, em termos do grau de ordenamento do sistema $n(t) = N(t)/N_o$,

$$\frac{dn(t)}{dt} = \beta\big(1 - n(t)\big)E^2(t) - \frac{n(t)}{\tau} \ , \qquad 2.25$$

que descreve a evolução do alinhamento dos nanobastões induzido pelo campo elétrico $E(t)$.

As constates β e τ representam, respectivamente, o acoplamento dos bastões com o campo elétrico, que está associado à sua mobilidade rotacional, e o tempo de relaxação do sistema ao desligar o campo.

Para obter o coeficiente volumétrico de atenuação a partir deste modelo, devemos obter I_i a partir de $N(t)$ e N_o. Para tanto, chamaremos de N_1 o número de bastões orientados paralelamente à direção do campo elétrico, de N_2 o número de bastões orientados perpendicularmente à direção do campo elétrico e à direção de propagação da luz, e de N_T o total de nanobastões no sistema. Temos então $I_1 = N_1/N_T$ e $I_2 = N_2/N_T$. Assumindo que as duas direções perpendiculares ao campo elétrico ($\hat{e}_2'$ e $\hat{e}_3'$) são igualmente prováveis para a orientação dos bastões, temos $N_2 = (N_1 - N_T)/2$, e usando as definições $N(t) = N_1 - \frac{1}{3}N_T$ e $N_o = \frac{2}{3}N_T$ obtemos

$$I_1 = \frac{1}{3}\big(1 + 2n(t)\big) \ , \qquad 2.26$$

$$I_2 = \frac{1}{3}\big(1 - n(t)\big) \ , \qquad 2.27$$

e os coeficientes de atenuação para as duas configurações possíveis são

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

$$\mu_1 = \mu_L I_1 + \mu_T(1 - I_1) = \frac{1}{3}\left[\mu_L\left(1 + 2n(t)\right) + 2\mu_T\left(1 - n(t)\right)\right] , \quad 2.28$$

$$\mu_2 = \mu_L I_2 + \mu_T(1 - I_2) = \frac{1}{3}\left[\mu_L\left(1 - n(t)\right) + \mu_T\left(2 + n(t)\right)\right] . \quad 2.29$$

Estas expressões podem ser reorganizadas na seguinte forma

$$\mu_1 = \frac{1}{3}[(\mu_L + 2\mu_T) + 2(\mu_L - \mu_T)n(t)] , \quad 2.30$$

$$\mu_2 = \frac{1}{3}[(\mu_L + 2\mu_T) - (\mu_L - \mu_T)n(t)] , \quad 2.31$$

das quais, comparando com as 2.20 e 2.21, conclui-se que $n(t) = N(t)/N_o$, descrito acima como o grau de ordenamento do sistema, equivale ao parâmetro de ordem $S(t) = \frac{1}{2}\int p(\theta, t)(3\cos^2\theta - 1)\sin\theta\, d\theta$.

A equação de taxa 2.25 pode ser resolvida analiticamente para campos elétricos constantes. Para $N(0) = 0$ a solução é

$$n(t) = \frac{\beta\tau E^2}{1 + \beta\tau E^2}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) , \qquad \tau_1 = \frac{1}{1/\tau + \beta E^2} . \quad 2.32$$

E, para $\beta\tau E^2 \gg 1$,

$$\tau_1 = \frac{1}{\beta}E^{-2} , \quad 2.33$$

ou seja, o tempo característico de alinhamento dos nanobastões é limitado somente pelo campo elétrico. Quanto maior o campo, mais rápido será o alinhamento.

Para campo oscilando harmonicamente, a equação de taxa 2.25 não possui solução analítica mas exige menos recursos computacionais que a equação de Einstein-Smoluchowski 2.22 para ser resolvida numericamente.

2.3
Relação entre os modelos

Uma vez que o coeficiente volumétrico de atenuação não depende diretamente de $p(\theta, t)$, mas de $S(t)$, é interessante manipular a equação de Einstein-Smoluchowski 2.22 para tentar eliminar a dependência angular e torna-la mais simples sem perder a generalidade.

Para tanto, toda a equação deve ser multiplicada por $\frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$ e integrada em $\operatorname{sen}\theta\, d\theta$ no intervalo $[0, \pi]$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

$$\int_0^{\pi} \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial t}\operatorname{sen}\theta\, d\theta = D\left[\int_0^{\pi} \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial\theta} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}p(\theta,t)\sin^2\theta\cos\theta\right)\operatorname{sen}\theta\, d\theta\right] . \quad 2.34$$

Do lado esquerdo da equação, como somente $p(\theta,t)$ depende do tempo, a derivada pode passar para fora da integral, e este termo fica: $\frac{\partial}{\partial t}S(t)$, mostrando que o resultado desta manipulação será uma equação de taxa para $S(t)$.

Os demais termos ficam mais simples ao fazer a substituição $x = \cos\theta$:

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{S(t)} = -\frac{D}{2}\int_{-1}^{1}(3x^2-1)\frac{\partial}{\partial x}\left[(1-x^2)\left(-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}xp(x,t)\right)\right]dx \ . \quad 2.35$$

Fazendo integração por partes para eliminar a primeira derivada parcial obtêm-se

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -3D\int_{-1}^{1}x(1-x^2)\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}dx + 3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\int_{-1}^{1}x^2(1-x^2)p(x,t)dx \ . \quad 2.36$$

Aplicando novamente integração por partes no primeiro termo do lado direito e usando a definição de S na nova variável $S(t) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1}(3x^2-1)p(x,t)dx$, a equação assume a forma

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -6DS(t) + 3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\int_{-1}^{1}x^2(1-x^2)p(x,t)dx \ . \quad 2.37$$

O segundo termo do lado direito pode ser manipulado de diferentes maneiras, obtendo-se diferentes formas da mesma equação de taxa. A mais conveniente, cuja derivação encontra-se no Anexo A2, é

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = \frac{2}{3}D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\left(1 - S(t) + 6\int_{-1}^{1}s(x,t)xdx\right) - 6D\,S(t) \ , \quad 2.38$$

onde $s(x,t) = \frac{1}{2}\int(3x^2-1)p(x,t)dx$.

A equação 2.38 é uma equação de taxa semelhante à do modelo de 2-estados (equação 2.25), a menos do fator de integração dentro do colchetes. Isso mostra que, apesar dos modelos possuírem fundamentos diferentes, a equação de taxa do modelo de 2 estados é uma simplificação do modelo de Einstein-Smoluchowski e é válido quando $\int_{-1}^{1}s(x,t)xdx \propto \big(1 - S(t)\big)$. Assim, ficam

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

definidos os coeficientes do modelo de dois estados em termos das propriedades físicas do sistema

$$\beta = \frac{2}{3} D \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o}{kT} \ , \qquad \tau = 1/6D \ . \tag{2.39}$$

Até o momento, não foi possível demostrar que a condição $\int_{-1}^{1} s(x,t)xdx \propto \big(1 - S(t)\big)$ é sempre válida, ou quais as restrições impostas a $E(t)$ para tornar a condição válida. Mas, como será mostrado no Capítulo 3, ambos os modelos se ajustam bem aos dados experimentais, tanto um campo estático quanto para um campo harmônico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

3
Experimento com Dois Eletrodos para Alinhamento de Nanobastões de Ouro com Campo Elétrico

Para estudar o alinhamento de nanobastões por um campo elétrico externo, uma suspensão de nanobastões de ouro em tolueno foi inserida em um componente eletro-opto-fluídico a fibra, que permite a passagem de luz pela suspensão enquanto um campo elétrico externo é aplicado para alinhar os nanobastões. Este componente foi feito usando fibras capilares e fibras micro estruturadas, e a região de interação entre a luz, a suspensão diluída de nanobastões e o campo elétrico externo, possuía um comprimento de 10 cm. Os modelos teóricos descritos na seção 2.2 foram aplicados aos resultados experimentais mostrando um excelente acordo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

3.1
A suspensão de nanobastões

Os nanobastões de ouro utilizados, com razão de aspecto de 3 ($75\,nm$ de comprimento e $25\,nm$ de diâmetro), brometo de hexadeciltrimetilamio (CTAB) como estabilizante e suspensos em água, foram adquiridos comercialmente (Nanopartz, Inc.). Os fatores geométricos da equação 2.15 são: $L_T = .11$ e $L_L = .44$.

Como a água possui índice de refração menor que o da fibra óptica ($n_{H_2O} = 1{,}33$ e $n_{SiO_2} = 1{,}45$ para $750\,nm$ [22,23]), se a suspensão de nanobastões em água fosse usada no componente, a luz de prova não seria guiada, por isso os nanobastões foram transferidos da água para o tolueno. Esta transferência se deu usando uma técnica de transferência de fase [6,7,24]: $1\,ml$ da suspensão de nanobastões ($10^{-8}\,M$) é adicionado a um frasco com $20\,ml$ de solução de poliestireno-tiol ($M_n = 5000$) contendo $1\,ml$ de tetraidrofurano ($25\,mg/ml$), e agitados vigorosamente. Com isso, o CTAB que estabilizava as nanopartículas é substituído por um revestimento do poliestireno, e os nanobastões se aglomeram nas paredes do frasco. A solução é então colocada para decantar sobre a mesa por $15\,min$. A água com tetraidrofurano é então retirada, e o frasco é seco com

gás nitrogênio. Então, $20\,ml$ de tolueno é adicionado e o frasco é agitado novamente, de forma a suspender novamente os nanobastões.

Para remover o excesso de poliestireno, a suspensão é centrifugada a $10^3\ g$ por $25\,min$, agregando os nanobastões. O sobrenadante é então removido e os nanobastões são novamente suspensos em tolueno. O processo de centrifugação foi repetido três vezes.

3.2
Componente opto fluídico

O componente opto fluídico, esquematizado na Figura 5b, foi fabricado usando uma estação de processamento Vytran GPX-3000 pelo Dr. Sebastián Etcheverry (Acreo-Rise – Suécia) e por mim durante minha visita à Suécia [10].

A célula de interação da luz com os nanobastões consiste em uma fibra capilar se sílica de diâmetros interno/externo de $250/330\,\mu m$ e $10\,cm$ de comprimento. Uma vez que o solvente (tolueno) possui um índice de refração maior que o da sílica, a luz é guiada por este capilar quando está preenchido com a suspensão de nanobastões. O guia de onda de núcleo líquido formado é altamente multimodo (abertura numérica de $0{,}33$, número V de 371) e, portanto, todas as demais fibras usadas neste estudo foram multimodo.

O campo elétrico para alinhar os nanobastões foi criado por dois eletrodos dispostos um de cada lado da célula de interação. Os eletrodos foram feitos pelo preenchimento de capilares $250/330\ \mu m$, similares ao da célula de interação, com uma liga metálica de bismuto-estanho (58Bi-42Sn). Os três capilares foram colocados sobre uma superfície plana e colados com uma cola UV. A separação de ponta a ponta entre os eletrodos é $600\ \mu m$.

A luz e o líquido são entregues e retirados do capilar central por duas fibras de orifícios gêmeos multimodo (fibra THMM na Figura 5c) inseridos nas pontas do capilar central. As dimensões da fibra THMM são: $250\ \mu m$ de diâmetro externo, $62{,}5\ \mu m$ de núcleo e orifícios de $50\ \mu m$ de diâmetro separados por $100\ \mu m$.

Uma fibra multimodo padrão, com $125\ \mu m$ de diâmetro externo e $62{,}5\ \mu m$ de núcleo, é emendada à THMM, permitindo que luz seja acoplada ao núcleo da THMM e, em seguida, transmitida ao capilar central. Como a fibra multimodo padrão possui um diâmetro externo pequeno, a emenda pode ser feita sem que os orifícios laterais da THMM sejam obstruídos, conforme Figura 5b.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

A região da emenda da THMM com a fibra multimodo é colocada dentro de um invólucro capilar $252/330\ \mu m$, bem como uma das pontas de um capilar de $90/125\ \mu m$. O líquido é então inserido no invólucro por meio do capilar $90/125\ \mu m$, de onde segue para os orifícios laterais da THMM e, por fim, para o capilar central. O invólucro é selado em ambos os lados com cola UV, que fixa as fibras e o capilar de inserção no lugar e impede o vazamento do líquido. O capilar de inserção de líquido foi limitado a $4\ cm$ para evitar rotação da polarização da luz antes de chegar à célula de interação.

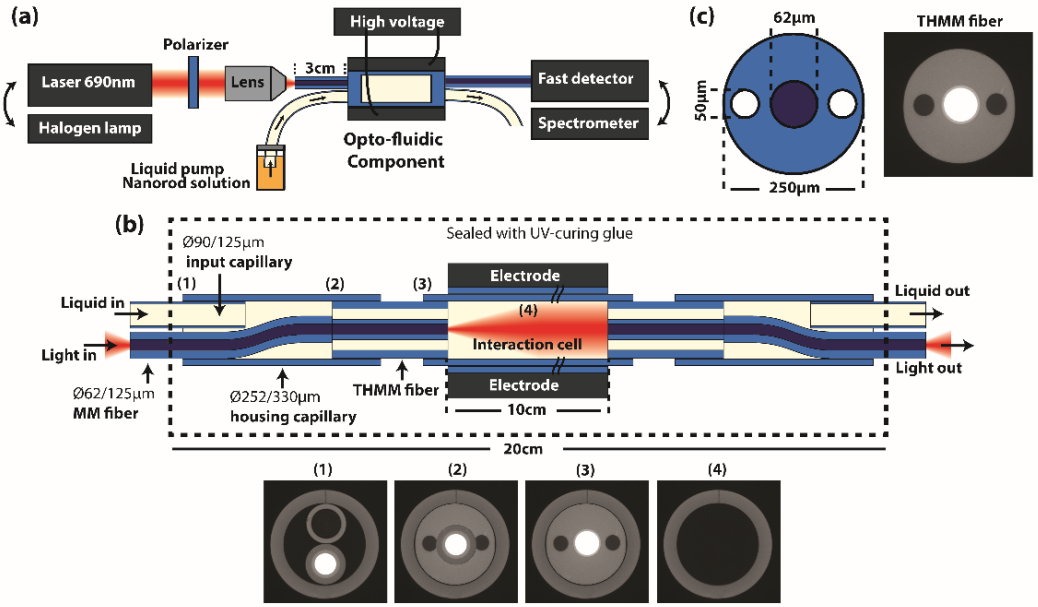

Figura 5 – (a) Configuração experimental. (b) Esquema do componente opto fluídico e, abaixo dele, foto da seção transversal do componente nos pontos de união de fibras 1-4, indicados no esquema. (c) Seção transversal e dimensões da fibra de orifícios gêmeos multimodo (fibra THMM) [13].

A montagem experimental é apresentada na Figura 5a. Duas fontes de luz foram utilizadas: uma fonte de luz branca (lâmpada de halogêneo) e um diodo laser (Thorlabs HL6738MG) com emissão em $690\ nm$, casando com o pico de absorção longitudinal dos nanobastões. A luz foi polarizada paralelamente à direção dos eletrodos (configuração 1) e focalizada no componente com uma lente objetiva de microscópio de 10x.

Medidas da transmissão de luz em regime estacionário foram realizadas usando a fonte de luz branca na entrada do componente, e o espectrômetro Ocean Optics QE65000 na saída. Medidas da dinâmica do sistema foram feitas com o laser na entrada do componente e um detector rápido de silício (Thorlabs PDA10A) com largura de banda de $150\ MHz$ em conjunto com um osciloscópio TDS3034 de $300\ MHz$ da Tektronix. Para criação do campo elétrico de alinhamento, foi aplicada aos eletrodos alta tensão gerada por um amplificador

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

AMT-10B10 da Matsusada, para sinais de CA, ou um chaveador de alta tensão Behlke GHTS 100, para pulsos quase-retangulares.

A suspensão de nanobastões foi injetada no componente a um fluxo constante de $\sim 10\ \mu l/min$ durante todo experimento com uma ajuda de uma bomba de pressão, o que ajuda a minimizar a adesão dos nanobastões às paredes internas do capilar e a evaporação do solvente. O fluxo foi mantido baixo para garantir um escoamento laminar e uma tensão de cisalhamento pequena.

Uma simulação por elementos finitos (COMSOL Multiphysics 5.2) da seção transversal da célula de interação do componente foi realizada para determinar a relação entre a o potencial aplicado e o campo elétrico de alinhamento gerado no interior do componente (Figura 6 (a)). A Figura 6 (b) mostra a intensidade campo elétrico ao longo da linha que cruza o centro das fibras. O campo elétrico foi considerado aproximadamente uniforme dentro da célula de interação, e sua magnitude foi determinada pelo valor do campo elétrico no centro do componente (na posição $x = 0$ e $y = 0$).

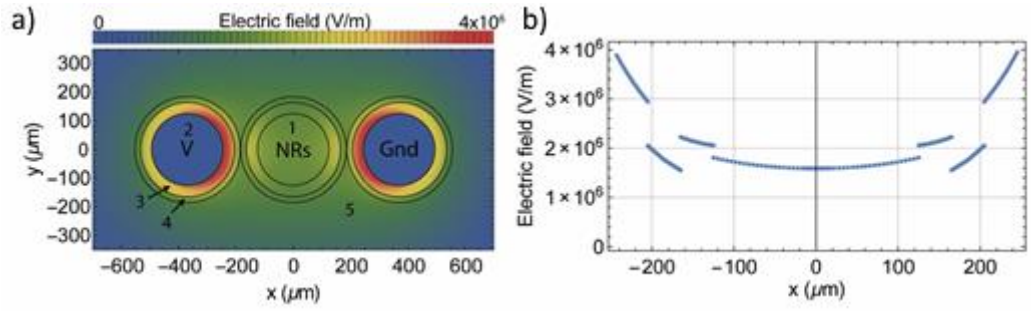

Figura 6 – (a) Distribuição do campo elétrico calculado a partir da solução por elementos finitos da equação de Poisson para um potencial aplicado de $1\ kV$ e (b) valores do campo ao longo da linha horizontal $y = 0$, que cruza o centro dos capilares. Para esta simulação foram usadas as seguintes dimensões: diâmetro interno $= 250\ \mu m$, diâmetro externo $= 330\ \mu m$, espessura do revestimento $= 20\ \mu m$; as constantes dielétricas foram: suspensão de nanobastões $\varepsilon_r = 2{,}38$ (região 1 – tolueno), vidro da fibra $\varepsilon_r = 2{,}09$ (região 3 – sílica), revestimento $\varepsilon_r = 3{,}00$ (região 4 – metacrilato), cola epóxi $\varepsilon_r = 3{,}60$ (região 5). Os eletrodos (região 2) foram considerados metais condutores perfeitos [13].

3.3
Alinhamento dos nanobastões de ouro em estado estacionário

A suspensão de nanobastões foi inserida no componente eletro-opto-fluídico (Figura 5b). Os nanobastões foram então alinhados com um campo elétrico alternado na forma $\vec{E}(t) = E_o\,\mathrm{sen}(\omega t)\,\hat{e}_1'$. A Figura 7 mostra o resultado das medidas espectrais da absorbância do sistema sob efeito de um campo de alinhamento com frequência de $8\ kHz$ e com luz polarizada paralelamente à

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

direção do campo aplicado. Um campo alternado foi utilizado para eliminar a possibilidade de dieletroforese (translação das partículas na direção de um dos eletrodos) durante as medições. A absorbância, $A = -\log(I/I_o)$, foi calculada, onde I e I_o são as intensidades transmitidas pelo componente quando preenchido com a solução de nanobastões e quando preenchido somente com tolueno, respectivamente. Como os nanobastões são alinhados na direção da polarização da luz, conforme os nanobastões são alinhados o pico de absorção correspondente ao LSPR longitudinal ($742\ nm$) cresce, enquanto que o pico de absorção correspondente ao LSPR transversal ($532\ nm$) decresce. Os resultados mostrados na Figura 7 (a) correspondem a uma média da absorbância em $400\ ms$ (3200 vezes maior que o período de oscilação do campo).

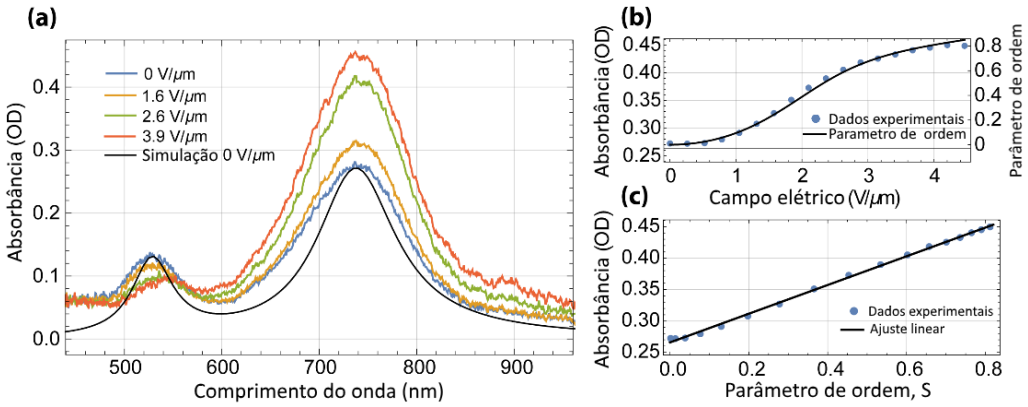

Figura 7 – (a) Espectros de absorbância experimental para vários valores da intensidade do campo elétrico (azul-vermelho) comparados com a simulação do espectro para campo nulo (preto). (b) Absorbância do pico de longitudinal e parâmetro de ordem em função do módulo do campo elétrico. (c) Absorbância do pico longitudinal em função do parâmetro de ordem [13].

A Figura 7 (b) mostra a média temporal da absorbância no pico de absorção do LSPR longitudinal e a média temporal do parâmetro de ordem em função do campo elétrico. E a Figura 7 (c) mostra a absorbância em função do parâmetro de ordem, além de um ajuste linear de Abs X S, do qual foi verificado uma dependência linear entre o parâmetro de ordem e a absorbância [7], conforme previsto pela equação 2.20. A partir do ajuste linear foi obtido Abs = 0,23 S + 0,265. Em ambos os casos, o parâmetro de ordem foi calculado a partir da 2.19, usando uma distribuição de probabilidade $p(\theta)$ segundo o modelo de Boltzmann (equação 2.23), com $D = 5000\ s^{-1}$ e $\Delta\alpha = 9{,}5 \times 10^{-22}\ m^3$ fornecendo o melhor ajuste aos dados experimentais.

Para obter ε_l, ω_p e β, a absorbância espectral foi calculada para $E_0 = 0$, usando as equações 2.14 - 2.16, 2.19, 2.20, com $p = 1/(4\pi)$ e $T = 298\ k$, e é mostrada na Figura 7 (a) (linha preta). Os parâmetros obtidos estão apresentados na Tabela 1.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Tabela 1 - Parâmetros do modelo de Drude obtidos por ajuste aos dados.

ε_l	13.5
ω_p	$14.9 \times 10^{15}\ (rad/s)$
γ	$3.4 \times 10^{14}\ (rad/s)$

3.4 Alinhamento dos nanobastões de ouro resolvido no tempo

Para investigar a dinâmica de alinhamento dos nanobastões, foram aplicados pulsos de tensão alternada harmônica a $2\ kHz$ e $8\ kHz$, Figura 8, e a absorbância relativa $\Delta A/A_o$ foi medida, onde A_o é a absorbância da suspensão sem o campo elétrico aplicado.

Uma vez que $A(t) = \frac{fl}{\ln 10}\mu(t)$, onde f é o fator de preenchimento supracitado e $l = 10\ cm$ é o comprimento da célula de interação luz-partículas, temos

$$\Delta A/A_o = \frac{\mu(t)}{\mu_{E=0}} - 1\ , \qquad 2.40$$

e, usando a 2.20 e considerando que $S = 0$ quando $\mu_{E=0}$, obtemos

$$\Delta A/A_o = 2\frac{(\mu_L - \mu_T)}{(\mu_L + 2\mu_T)}S(t)\ , \qquad 2.41$$

mostrando que as medidas de absorbância relativa eliminam a dependência do comprimento da célula e da concentração de nanobastões, razão pela qual utilizamos esta grandeza.

A amplitude de $\Delta A/A_o$ na Figura 8 (a) aumenta com o aumento do campo elétrico. Conforme a frequência diminui, Figura 8 (b), os nanobastões têm mais tempo por ciclo para alinhar, levando a maiores mudanças de amplitude e saturação das cristas dos picos. Uma defasagem entre a tensão nula, onde a relaxação térmica ocorre, e o mínimo da absorbância relativa (alinhamento) também é observado. Esta diferença de fase corresponde a um atraso na resposta, que aumenta para frequências mais altas e é destacado pelas linhas verticais tracejadas na Figura 8. Quando o campo é suficientemente elevado ($5{,}4\ V/\mu m$), quase todos os nanobastões se alinham paralelamente ao campo aplicado, e o parâmetro de ordem chega perto da unidade ($S = 0{,}96$) tanto para $8\ kHz$ quanto para $2\ kHz$. Na frequência mais alta, os nanobastões não têm tempo relaxar termicamente quando o campo passa de $5{,}4\ V/\mu m$ para zero, e o valor

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

mínimo de S para $8\,kHz$ é de 0,59, contudo é apenas 0,25 para $2\,kHz$. Para campos mais fracos ($2{,}6\ V/\mu m$), o alinhamento é reduzido a S = 0,74 para 8 KHz.

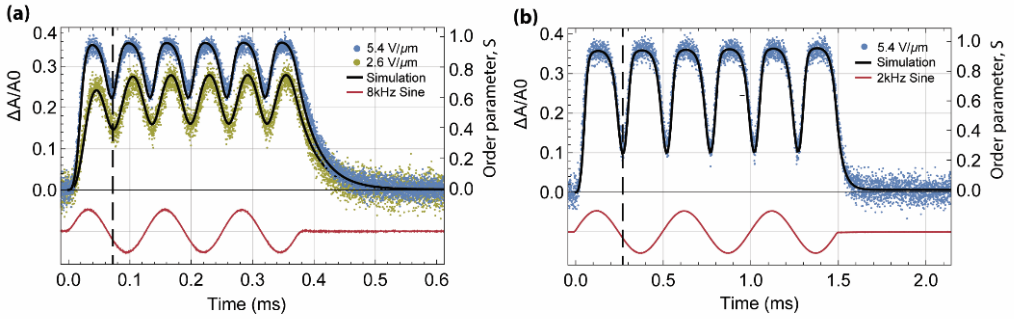

Figura 8 – Absorbância relativa da suspensão de nanobastões (azul / verde - cima) alinhada sob um pulso de tensão sinusoidal de 3 períodos (vermelho - baixo). (a) Frequência $8\,kHz$ e amplitude de campo $5{,}4\ V/\mu m$ (azul) e $2{,}6\ V/\mu m$ (verde). (b) Frequência $2\,kHz$ e amplitude de campo $5{,}4\ V/\mu m$ (azul). Os linhas sólidas pretas correspondem à simulação utilizando o modelo de Einstein-Smoluchowski [13].

Como mostra a Figura 8, que o modelo de Einstein-Smoluchowski se ajusta muito bem aos dados experimentais. Os parâmetros D, $\Delta\alpha$ e ω_p foram extraídos do ajustando os dados experimentais e estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parametros dos modelos de Einstein-Smoluchowski (ES) e de 2-estados, obtidos pelo ajuste dos dados.

Parâmetros	Modelo ES	Modelo 2-estados
D	$4800 - 5200\ s^{-1}$	$4789\ s^{-1}$
$\Delta\alpha$	$6.8 - 9{,}5 \times 10^{-22}\ m^3$	$7{,}52 \times 10^{-23}\ m^3$
μ_L/μ_T	57,9	1,69
ε	$-14{,}8 + 3{,}65i$	

Foi encontrado que o coeficiente de difusão rotacional D tem um valor menor do que o previsto pelos diferentes modelos hidrodinâmicos que variam de 9000 a $12000\ s^{-1}$ [25]. Isto é atribuído ao revestimento de poliestireno-tiol dos nanobastões de ouro, que aumenta a fricção do nanobastão com o líquido. A anisotropia na polarizabilidade $\Delta\alpha$ é $3{,}4$ - $4{,}8$ vezes maior do que a esperada da aproximação de baixa frequência do modelo de Drude ($2{,}0 \times 10^{-22}\ m^3$), calculada como $\Delta\alpha = V\left(\frac{1}{L_L} - \frac{1}{L_T}\right)$, com V sendo o volume do nanobastão ($3{,}68 \times 10^4\ nm^3$) [15]. Os coeficientes de absorção intrínseca $\mu_{L(T)}$ e a constante dielétrica complexa ε foram calculados a partir das equações 2.14 - 2.16 para $\lambda = 690\ nm$.

O modelo de 2-estados também se ajustou bem aos dados experimentais, conforme mostra a Figura 9, para um pulso de campo elétrico harmônico de frequência $8\,kHz$ e amplitude de $5{,}4\ V/\mu m$. Os valores obtidos do ajuste para os

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

parâmetros do modelo são $\beta = 5{,}17 \times 10^{-7}\ \mu m/V\ \mu s^{-1}$, $\tau = 34{,}8\ \mu s$ e $\frac{(\mu_L - \mu_T)}{(\mu_L + 2\mu_T)} = 0{,}187$.

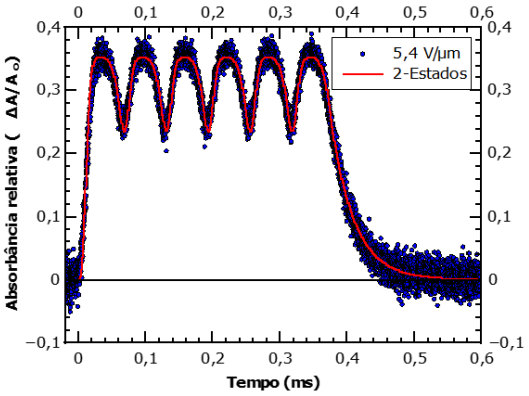

Figura 9 – Absorbância relativa para campo harmônico de $5{,}4\ V/\mu m$ de amplitude e $8\ kHz$ de frequência (azul) e simulação pelo modelo de 2-estados (vermelho) com $\beta = 5{,}17 \times 10^{-7}\ \mu m/V\ \mu s^{-1}$ e $\tau = 34{,}8\ \mu s$.

Podemos usar as equações 2.39 para obter os valores correspondentes de D e $\Delta\alpha$ no modelo de 2-estados, e comparar com os obtidos pelo modelo de Einstein-Smoluchowski Tabela 2. A constante de difusão rotacional D encontrada pelos dois modelos estão na mesma ordem de grandeza, mas anisotropia da polarizabilidade $\Delta\alpha$ foi 10x menor, e a razão entre os coeficientes de absorção intrínseca μ_L/μ_T foi ~35x menor. A origem desta discrepância é desconhecida mas conjectura-se que esteja relacionada ao termo de integração presente na equação de taxa obtida do modelo de Einstein-Smoluchowski (equação 2.38) e que não está presente no modelo de 2-estados.

3.5
Tempo de alinhamento e relaxação dos nanobastões de ouro

Os tempos característicos do sistema podem ser obtidos pela aplicação de um pulso retangular curto, como mostrado na Figura 10 (a), curva vermelha. O tempo de subida τ_1 da curva, que corresponde ao tempo necessário atingir o alinhamento máximo, depende da amplitude do campo elétrico, enquanto o tempo de decaimento τ da curva, que corresponde o tempo característico de relaxação do sistema, depende apenas do meio hospedeiro e das propriedades geométricas dos nanobastões, como mostra a Figura 10 (a). Para um campo de amplitude de 7,7 V / µm, a absorbância relativa atinge rapidamente o seu valor máximo, onde todos os nanobastões estão alinhados, enquanto que para um campo de $3{,}4\ V/\mu m$, os nanobastões não têm tempo suficiente para se alinharem

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

completamente na duração de pulso de $25\,\mu s$. O tempo de subida τ_1 é obtido ajustando a função $1 - ae^{t/\tau_1}$ à curva da absorbância relativa referente ao alinhamento dos nanobastões. Tempos de subida de até $1{,}49\,\mu s$ foram obtidos para um campo elétrico de $8{,}7\ V/\mu m$. O tempo de decaimento da curva/relaxação encontrado foi de $\tau = 33\,\mu s$, que está compatível com o encontrado para o experimento com campo oscilante. Estes resultados experimentais demonstram tempos de transição de orientação 3 ordens de magnitude mais rápido do que a transição de Fréedericksz, que é o mecanismo tradicional de alinhamento de fase de cristais líquidos.

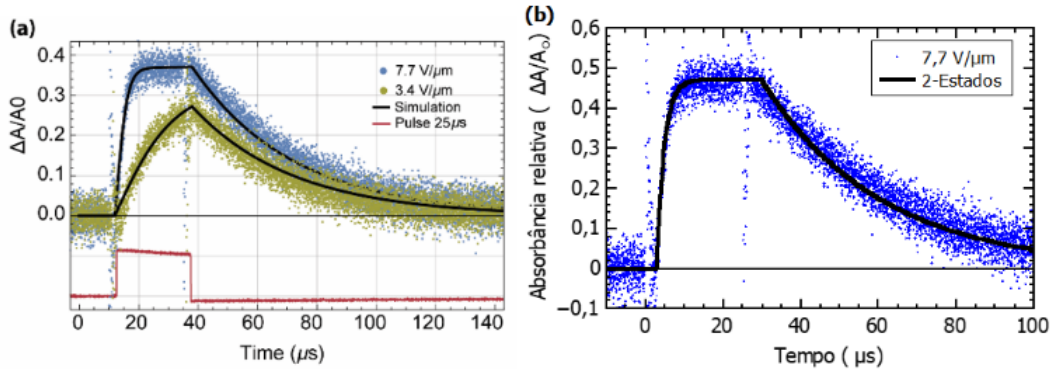

Figura 10 – Absorbância relativa (azul/verde) de nanobastões alinhados por um pulso retangular de campo elétrico (vermelho) de $25\,\mu s$ de duração e intensidade de $7{,}7\ V/\mu m$ (azul) e $3{,}4\ V/\mu m$ (verde). As simulações (linhas pretas) foram obtidas a partir da (a) resolução numérica do modelo ES [13] e da solução analítica do modelo de 2-estados (b).

3.6 Conclusão

Neste capítulo, dois modelos foram empregados para descrever o efeito do campo elétrico aplicado em nanobastões de ouro em soluções coloidais no sinal óptico transmitido. Os modelos empregados foram o de Einstein-Smoluchowski e um novo modelo proposto que envolve a equação de taxa de um sistema de dois níveis. Ambos os modelos se ajustaram bem aos dados experimentais e podem ser utilizados para descrever o sistema. Porém existem diferenças grandes nos valores dos parâmetros encontrados entre os dois modelos. Estas diferenças provavelmente estão associadas ao termo $6\int_{-1}^{1} s(x,t)xdx$ na equação 2.38, que não aparece na equação 2.25.

Entretanto, foi demostrado o alinhamento de nanobastões de ouro em um componente totalmente a fibra, possibilitando a interação de luz e de campos

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

elétricos com a suspensão de nanobastões. Para medidas de transmissão média com campo elétrico harmônico, foi demonstrado que a solução estacionária analítica do modelo de Einstein-Smoluchowski descreve o comportamento do sistema e foi obtido um parâmetro de ordem de até $0{,}8$. Para as medidas com pulso retangular de campo elétrico, foi obtido um tempo de alinhamento de $1{,}5\ \mu s$ e tempo de relaxação de $33\ \mu s$. Como o alinhamento é 3 ordens de magnitude mais rápidos que os de moléculas de cristal líquido comuns, este trabalho abre caminho para o uso de nanobastões de ouro em componentes ópticos baseados em fibra, como moduladores, interruptores ópticos ou controladores de polarização, de alta velocidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

4
Experimento com Quatro Eletrodos

Como foi mostrado, o tempo de alinhamento do sistema de nanobastões, bem como na maioria das moléculas que apresentam alinhamento por campo elétrico, é limitado pelo campo elétrico, sendo $\tau_1 \propto 1/E^2$, podendo, portanto, ser tão pequeno quanto desejado. Porém o tempo característico de relaxação τ é fixo e limita a velocidade de transição. No caso dos cristais líquidos, as interações entre vizinhos próximos criam um forte acoplamento eletro-hidrodinâmico, levando a uma relaxação característica lenta ($\sim ms$). Na suspensão de nanobastões não existe interação entre vizinhos próximos, apenas a viscosidade limita a difusão térmica rotacional. Por conseguinte, o tempo de relaxação pode ser até 1000 vezes menor que nos cristais líquidos ($\sim \mu s$) [1,3].

Apesar do tempo de relaxação dos nanobastões ser pequeno, ele ainda é o fator limitador para a velocidade de operação do sistema com dois eletrodos. Para ultrapassar esta limitação, os nanobastões não podem passar para um estado relaxado, devem permanecer constantemente alinhados. Isso pode ser alcançado utilizando dois pares ortogonais de eletrodos, assim, ao alternar o campo elétrico de um par de eletrodos para o outro, alternamos também a direção de alinhamento do nanobastão, mudando a absorbância do sistema e levando, potencialmente, a tempos de comutação abaixo de $1\ \mu s$.

Neste capítulo é apresentado um experimento de transmissão de luz por um componente opto-eletro-fluídico com quatro eletrodos e preenchido com uma suspensão de nanobastões de ouro. Por meio deste experimento foi demonstrada a modulação de luz por meio da comutação da orientação dos nanobastões entre dois estados alinhados perpendiculares entre si, eliminando a limitação imposta pelo tempo de relaxação do sistema.

4.1
Material e componente

Para verificar a comutação rápida dos nanobastões da suspensão de estado de alinhamento para outro, perpendicular ao primeiro, sem passar pelo estado

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

relaxado, foi montado um experimento de transmissão de luz por um componente opto-eletro-fluídico, baseado em fibras ópticas, com quatro eletrodos.

A solução de nanobastões de ouro utilizada foi semelhante à do experimento com um par de eletrodos: nanobastões de $75\,nm$ de comprimento por $25\,nm$ de diâmetro (razão de aspecto 3), sintetizados pelo método "wet-seed mediated" [6,7,24], revestidos com poliestireno com terminação tiol, $Mn = 5000$ (Polymer Source, Inc.), suspensos em tolueno ($\sim 10^{-4}\ v/v\ \%$).

O componente eletro-opto-fluídico a fibra está esquematizado na Figura 11 (a), desenvolvido na Acreo, Suécia, pelo Dr. Sebastian Etcheverry usando uma estação de processamento Vytran GPX-3000. A luz de prova é linearmente polarizada e acoplada pela esquerda por uma fibra multimodo (fibra MM) de $62{,}5/125\ \mu m$ (diâmetro do núcleo / casca) emendada a uma fibra de $62{,}5/250\ \mu m$ com dois orifícios laterais de $50\,\mu m$ ao longo da casca (THMM). A emenda é inserida em um capilar de $250/330\ \mu m$ (capilar de alojamento). Um capilar de $90/125\ \mu m$ (capilar de entrada), afilado para $\sim 50/70\ \mu m$, introduz a suspensão de nanobastões no componente através do capilar de alojamento. A célula de interação consiste de uma fibra de 5 orifícios, Figura 11 (c), tendo os 4 orifícios exteriores preenchidos com BiSn, que é colocada no lado direito do capilar de alojamento. Os orifícios preenchidos com BiSn servem como pares ortogonais de eletrodos (canal "0" e canal "1"). Os contatos elétricos para os eletrodos são feitos por polimento lateral da fibra de 5 orifícios e colagem de um fio de cobre com cola condutora de nanopartículas de prata. Um pequeno espaçamento ($50\ \mu m$) entre a extremidade de fibra THMM e a célula de interação permite que a suspensão de nanobastões, pressurizada a $\sim 100\,Pa$, flua para o orifício central da fibra de 5 orifícios. Uma construção semelhante é feita de forma simétrica do outro lado da célula de interação, permitindo que a suspensão de nanobastões e a luz transmitida sejam separadas e coletadas individualmente.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

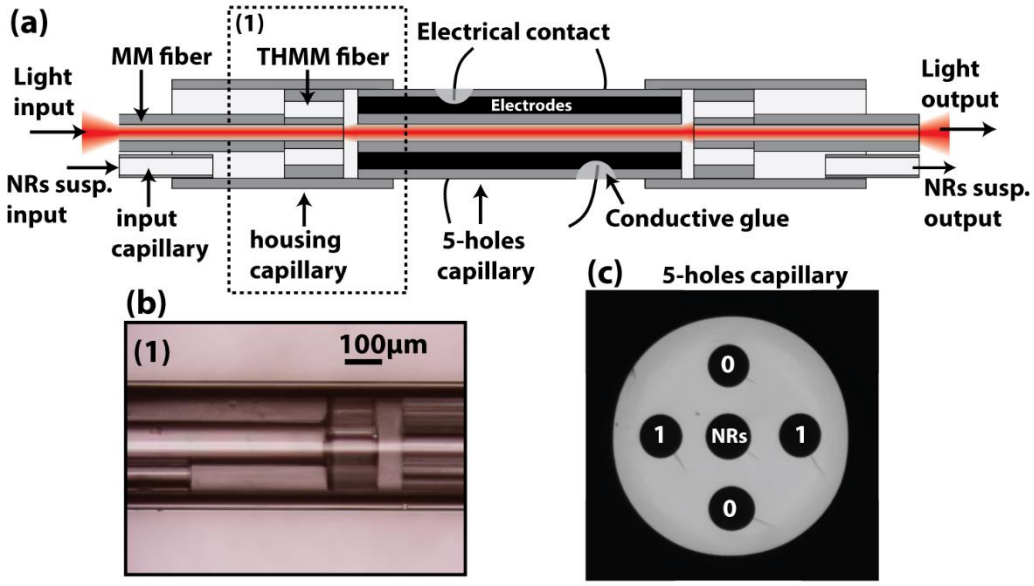

Figura 11 – (a) Esquema do componente a fibra. (b) Imagem de microscópio da parte (1) do componente. (c) Imagem de microscópio do capilar de 5 orifícios [14].

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

4.2
Medida espectral

A caracterização da resposta de operação do componente foi realizada por meio de medidas da transmitância espectral dos nanobastões sem campo. Foram definidos os canais 0 e 1 correspondentes aos pares de eletrodos ortogonais inseridos na fibra, Figura 12.

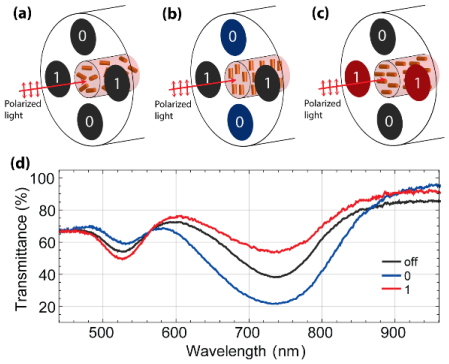

Figura 12 – Esquema da fibra de 5 furos sem um campo elétrico aplicado (a) e com o campo aplicado pelos eletrodos do canal 0 (b) e 1 (c). A luz da sonda foi polarizada ao longo da direção do canal 0. (d) Transmitância espectral coletada na saída do componente. As medidas correspondem a uma média temporal em $100\ ms$ [14].

Estas medições foram realizadas acoplando-se a luz branca ao componente, linearmente polarizada (lâmpada de halogênio) na direção dos eletrodos do canal 0. Para ter um alinhamento estável, foi utilizado um campo

elétrico alternado a 200 kHz com $\approx 20\ V/\mu m$ ($2\ kV$) de amplitude. O campo AC impede a migração dos nanobastões para os eletrodos e a fixação às paredes internas do componente. A luz de saída foi acoplada a um espectrômetro (OceanOptics QE6500) configurado para tempo de integração (média temporal) de $100\ ms$.

Sem um campo elétrico aplicado em qualquer canal, a distribuição de nanobastões dentro do núcleo central da fibra de 5 orifícios é aleatória (Figura 12 (d), curva preta). Os nanobastões distribuídos aleatoriamente têm dois picos de absorção levando a uma diminuição na transmitância, um ocorrendo a $740\ nm$, correspondendo à ressonância no eixo longo do nanobastão, e o outro a $530\ nm$, correspondendo à ressonância no eixo curto.

A Figura 12 demonstra que os nanobastões podem ser alinhados no interior da fibra paralelamente (“0”) ou perpendicular (“1”) à polarização da luz. Quando o canal 0 é ligado, curva azul da Figura 12 (d), os nanobastões se alinham paralelamente à polarização da luz, portanto a transmitância decai em $740\ nm$ devido à maior absorção do eixo longo dos nanobastões alinhados. Por outro lado, a transmitância aumenta em $530\ nm$ por conta redução da absorção do eixo curto dos nanobastões. Se o canal 0 for desligado e o canal 1 for ligado, curva vermelha da Figura 12 (d), então a transmitância aumenta em $740\ nm$ e diminui em $530\ nm$ devido aos nanobastões se alinharem perpendicularmente à polarização.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

4.3
Sinal digital resolvido no tempo

Para demonstrar a resposta rápida do sistema na transição 0-1-0 (paralelo-perpendicular-paralelo). O sistema eletro-opto-fluídico foi submetido a um campo elétrico que comutava periodicamente entre os canais 0 e 1, mantendo a frequência e a amplitude constantes ($f = 200\ kHz, E = 20\ V/\mu m$). Esta frequência foi escolhida por ter um período ($5\ \mu s$) bem menor que o tempo de relaxação térmica dos nanobastões, portanto, quando os nanobastões são expostos ao campo elétrico, eles não têm tempo para decair termicamente em um ciclo do campo. Assim, foi observado um sinal digital de transmissão do sistema (Figura 13), demonstrando uma resposta muito mais rápida que a relaxação do sistema.

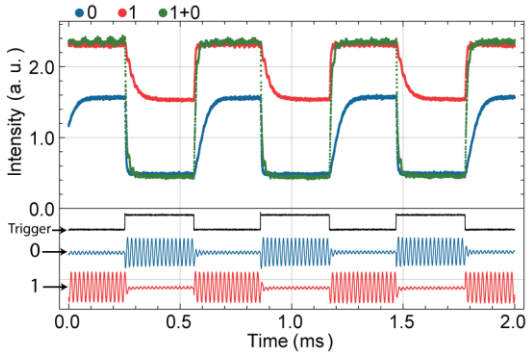

Figura 13 – Resposta dos nanobastões a um sinal digital comutando periodicamente entre os canais 0 e 1 resolvido temporalmente. Na parte superior é apresentada a resposta do sistema com operação apenas do canal 0 (Curva azul), com operação apenas no canal 1 (curva vermelha), e com os dois canais operando alternadamente (curva verde). Na parte inferior, o sinal em cada canal (0 – azul, 1 – vermelho), e sinal do chaveador de alta tensão (preto) [14].

Neste experimento, a fonte de luz branca foi substituída por um laser de diodo (Thorlabs HL7302MG), com comprimento de onda de $730\,nm$, correspondendo ao pico de absorção do eixo longo dos nanobastões. A luz foi linearmente polarizada paralelamente ao canal 0. Um detector rápido de silício (Thorlabs PDA10A) foi usado para medir a intensidade de luz na saída do componente. Dois interruptores de alta voltagem sincronizados, baseados em MOSFETs de potência alta voltagem (IXYS 4500V), foram usados para ativar e desativar o sinal em cada canal (Figura 13 inferior, 0 - azul / 1 - vermelho).

A curva azul na Figura 13 mostra a resposta quando apenas o canal 0 é ligado e desligado. Com o canal ligado, os nanobastões alinham-se rapidamente, levando a uma diminuição na transmitância a $740\,nm$. Quando este canal é desligado, os nanobastões começam a perder o alinhamento devido à difusão rotacional térmica, aumentando a transmitância.

Por outro lado, se o canal 1 estiver ligado, a transmitância aumenta rapidamente (Figura 13, curva vermelha) e decai para a intensidade do estado aleatório quando o canal 1 se desliga.

A curva verde na Figura 13, na qual ambos os eletrodos são ligados e desligados de forma alternada, mostra claramente a resposta digital dos nanobastões, alternando entre os estados alinhados 0 e 1, removendo assim a restrição de difusão de rotação térmica da resposta do sistema. A resposta digital dos nanobastões é limitada pelo tempo de resposta interna do chaveador de alta voltagem e da frequência do campo.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

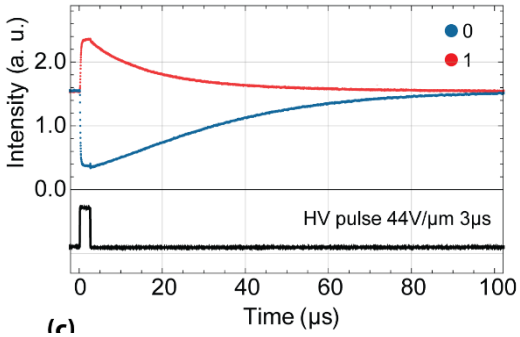

Figura 14 – Intensidade da luz transmitida pela fibra enquanto os nanobasstões se alinham e desalinham com o campo elétrico, tanto paralelamente (azul) e quanto perpendicularmente (vermleho) à polarização da luz incidente. (Preto) pulso de potencial retangular aplicado aos eletrodos para alinhar os nanobastões [14].

Como o tempo de comutação é limitado pela velocidade dos componentes eletrônicos no experimento. O tempo de resposta do sistema foi caracterizado pela medição do tempo para passar de um estado aleatório para um estado alinhado, usando um único par de eletrodos e um interruptor Behlke GHTS 100 para excitação de pulso quase retangular. O pulso ($E = 44\ V/\mu m$, duração = $3\ \mu s$) aplicado ao componente está na Figura 14, bem como a intensidade detectada para cada canal de eletrodos. Os nanobastões respondem rapidamente à presença do campo elétrico, produzindo tempos de alinhamento de até $110\ ns$ (canal 0) e $160\ ns$ (canal 1). À medida que o pulso se desliga e o campo elétrico é removido, os nanobastões então começam a perder o alinhamento, levando a tempos de característicos de relaxação de $33\ \mu s$ (canal 0) e $22\ \mu s$ (canal 1). As diferenças para os tempos de alinhamento e relaxação entre os dois canais podem ter várias contribuições; dentre elas: pequenas imperfeições no núcleo, pequenas variações nas separações entre os eletrodos, levando a diferenças nos campos elétricos para cada canal, a criação de uma camada de carga superficial (iônica) nas paredes do orifício central durante a aplicação do pulso de tensão, e resposta não linear e saturação do fotodetector usado. Todos esses efeitos contribuem para que o sinal se desvie de um decaimento exponencial simples.

4.4 Conclusão

Em resumo, desenvolvemos um componente eletro-óptico-fluídico a fibra que combina luz, suspensão de nanobastões e campos elétricos em um único componente. Usando este componente, demonstramos a capacidade de comutar digitalmente os nanobastões plasmônicos entre dois estados alinhados ortogonais

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

usando campos elétricos. Mostramos que os nanobastões podem se alinhar na direção do campo elétrico aplicado em $110\,ns$, limitados apenas pela eletrônica experimental. Estes resultados podem levar a novas oportunidades para a entrega ponto-a-ponto e modulação da luz.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

5
Não Linearidade Óptica dos Nanobastões em Função do Campo Elétrico

Um estudo do índice de refração não linear dos nanobastões de ouro e sua variação com o alinhamento do sistema, devido à presença de um campo elétrico, foi realizado nos laboratórios do Departamento de Física da UFPE. As a montagem e a medição foram realizadas pela Drª. Melissa Maldonado, pelo Prof. Dr. Leonardo Menezes e por mim. A análise dos resultados foi feita pera Drª. Melissa.

O índice de refração comum de um material, utilizado em diversas áreas da óptica, corresponde ao índice de refração linear ou índice de refração de ordem zero (n_o). Seu valor pode mudar com o comprimento de onda da luz incidente mas não depende da magnitude do campo elétrico associado a esta luz. Se, contudo, a intensidade da luz for muito alta, o índice de refração linear pode não ser o suficiente para descrever o comportamento da luz ao interagir com o material. Neste caso, o índice de refração efetivo n^{eff} do material deve conter tanto a componente de ordem zero (linear) quanto as componentes de ordem superior (não-lineares), assumindo a forma geral [26]

$$n^{eff} = n_o + n_1 E + n_2 E^2 + n_3 E^3 + \cdots , \qquad 2.42$$

onde n_o é o índice de refração linear, n_1 o índice de refração não-linear de primeira ordem, n_2 o índice de refração não-linear de segunda ordem, e assim sucessivamente, e E é o módulo do campo elétrico da luz incidente.

Para meios isotrópicos, como é a solução de nanobastões, os índices de refração de ordem ímpar se anularão, e o primeiro índice de refração não-linear diferente de zero é o de segunda ordem (n_2). O objetivo deste trabalho é determinar a variação do n_2 em função do campo elétrico de alinhamento dos nanobastões.

Para evitar a confusão entre o campo elétrico de alinhamento e o campo elétrico da luz incidente, o índice de refração será descrito como

$$n^{eff} = n_o + n_2 I , \qquad 2.43$$

onde I é a intensidade da luz incidente e as medidas serão apresentadas em termos da diferença de potencial V aplicada aos eletrodos que cria o campo elétrico de alinhamento.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

A determinação do índice de refração não-linear da solução de nanobastões foi feita pela análise da deformação que a solução causa na luz que a atravessa. Para tanto foi utilizada a montagem apresentada na Figura 13. Nela, $\lambda/2$ corresponde a uma lâmina de meia onda, GL é um polarizador Glan-Laser, que serve para controlar a energia do feixe laser incidente, T1 é um sistema de duas lentes formando um telescópio para reduzir o diâmetro do laser para $1{,}1\ mm$ e T2 um segundo telescópio que aumenta o diâmetro do feixe de forma que este cubra toda a região de detecção do sensor Hartmann-Shack (HSWA, Thorlabs WFS 150C). O sistema de alinhamento dos nanobastões (AS) consiste de uma cubeta de $0{,}5\ mm$ de caminho óptico (na qual fica a solução de nanobastões) com eletrodos de ITO em suas faces, que geram um campo na direção de propagação da luz, e uma segunda cubeta de $34\ mm$ de comprimento preenchida com óleo de transformador (Lubrax AV 24) no qual a primeira cubeta fica inserida. O óleo de transformador ao redor da cubeta é importante para impedir que haja um arco de corrente entre os eletrodos viajando por fora da cubeta. Os eletrodos da cubeta foram conectados à saída de um amplificador de tensão de 2000x (Trek 20/20C), o sinal de entrada do amplificador era um potencial senoidal de $60\ Hz$ (gerador de função SRS DS345). A luz de prova foi um laser de Ti:Safira (Coherent Mira, $800\ nm$, $150\ fs$, $76\ MHz$).

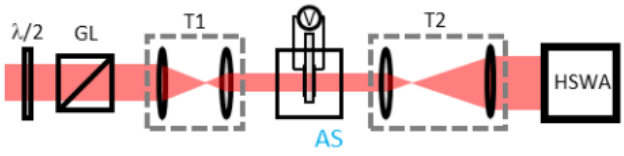

Figura 15 - Esquema da montagem para determinação do índice de refração não-linear de segunda ordem da solução de nanobastões de ouro. [27]

Foi encontrado que o índice de refração da solução de nanobastões de ouro variou de $5{,}0 \times 10^{-15}\ cm^2/W$ a $7{,}8 \times 10^{-15}\ cm^2/W$, uma variação de 40%. A Figura 16 (a) mostra a variação do índice de refração não-linear dos nanobastões de ouro em função do campo/potencial aplicado. A Figura 16 (b) mostra a variação do índice de refração não-linear dos nanobastões em função do parâmetro de ordem S, calculado pela distribuição de Boltzmann, demonstrando uma dependência linear ($\Delta n_2 = A\,S$) entre eles. Do ajuste linear dos dados foi obtido $A = 8{,}6 \times 10^{-16}\ cm^2/W$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

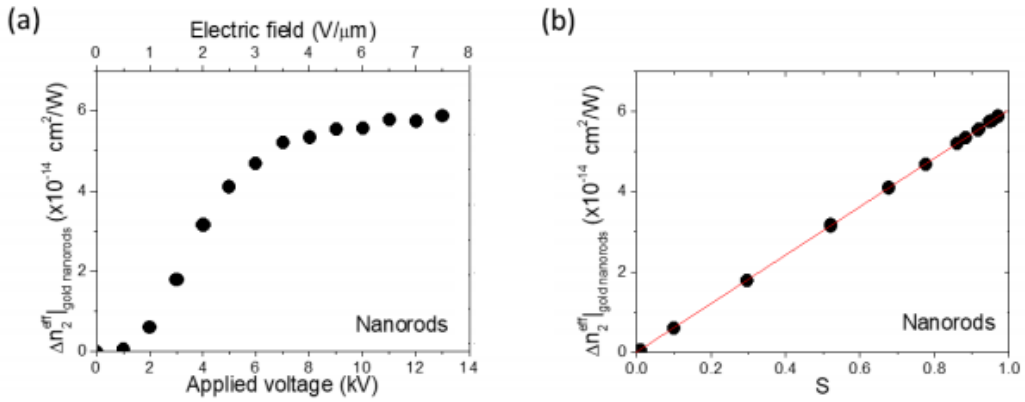

Figura 16 - (a) Variação do índice de refração não-linear dos nanobastões de ouro em função do campo/potencial aplicado e (b) relação da variação do índice de refração não-linear com o parâmetro de ordem. [27]

A resposta óptica não linear no alinhamento de nanobastões de ouro com um campo elétrico externo foi investigada usando um sistema baseado no aberrômetro de frente de onda Hartmann-Shack, numa configuração de feixe colimado e alta taxa de repetição de um laser de femtossegundo (76 MHz, 150 f s) operando em $800\,nm$. Foi demonstrado que é possível controlar o índice de refração não linear de nanobastões de ouro em suspensão com um campo elétrico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

6
Conclusão

Nesta Tese foram apresentados os estudos relativos ao alinhamento de nanobastões de ouro, tanto da dinâmica quanto da atenuação de luz, realizados durante meu doutorado.

Um dispositivo eletro-opto-fluídico a fibra, que permitiu a interação de luz com a suspenção de nanobastões enquanto alinhados pela influência de um campo elétrico, foi desenvolvido pelo Dr. Sebastián Etcheverry e por mim durante minha visita ao laboratório de optoeletrônica da ACREO-RISE, Suécia. Este componente permitiu a análise do alinhamento dos nanobastões, em regime estacionário, que nos forneceu as propriedades ópticas da suspensão de nanobastões e validou o modelo de Einstein-Smoluchowski pelo ajuste do parâmetro de ordem com a função obtida pela resolução da equação de Einstein-Smoluchowski. Ainda com este componente foi possível estudar a dinâmica do alinhamento dos nanobastões de ouro, tanto sob efeito de campos elétricos oscilantes, quanto para pulsos de campos constantes, que apresentou tempo de alinhamento três ordens de grandeza menor que o tempo de resposta de cristais líquidos. A solução numérica do modelo de Einstein-Smoluchowski foi ajustada com bom acordo ao experimento, fornecendo a constante de difusão do sistema e a anisotropia da polarizabilidade dos nanobastões. Este trabalho rendeu resultados que foram publicados no artigo *Microsecond switching of plasmonic nanorods in an all-fiber optofluidic component* [13]. Dada a complexidade do modelo de Einstein-Smoluchowski, o Dr. Walter Margulis propôs o modelo de 2-estados, o qual foi aprimorado posteriormente, que também se ajustou bem aos dados. Foi desenvolvido também um tratamento que permitiu identificas o modelo de 2-estado como uma simplificação do modelo de Einstein-Smoluchowski. As diferenças nos valores dos parâmetros obtidos pelos dois modelos são atribuídas ao fator de simplificação que diferencia os modelos. Este trabalho abre caminho para o uso de nanobastões de ouro em componentes ópticos baseados em fibra, como moduladores, interruptores ópticos ou controladores de polarização, de alta velocidade.

Nós realizamos um segundo estudo, no qual foi desenvolvido um componente eletro-óptico-fluídico a fibra com dois eletrodos transversais. Usando

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

este componente, demonstramos a capacidade de comutar digitalmente os nanobastões plasmônicos entre dois estados alinhados ortogonais usando campos elétricos. Mostramos que os nanobastões podem se alinhar na direção do campo elétrico aplicado em $110\,ns$, limitados apenas pela eletrônica experimental. Os resultados deste trabalho foram publicados em *Digital electric field induced switching of plasmonic nanorods using an electro-optic fluid fiber* [14]. Estes resultados podem levar a novas oportunidades para a entrega ponto-a-ponto e modulação da luz de alta velocidade.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

7
Referências bibliográficas

[1] GENNES, P. G. DE; PROST, J. **The physics of liquid crystals**. 2. ed., Reprint ed. Oxford: Clarendon Press, 1998.

[2] CASTELLANO, J. A. **Liquid gold: the story of liquid crystal displays and the creation of an industry**. Singapore ; Hackensack, NJ ; London: World Scientific, 2005.

[3] NOGUEZ, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 10, p. 3806–3819, mar. 2007.

[4] PEREZJUSTE, J. et al. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 17–18, p. 1870–1901, set. 2005.

[5] ZHANG, Y. et al. Metal Nanoparticle Dispersion, Alignment, and Assembly in Nematic Liquid Crystals for Applications in Switchable Plasmonic Color Filters and E-Polarizers. **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 3097–3108, 24 mar. 2015.

[6] FONTANA, J. et al. Electric field induced orientational order of gold nanorods in dilute organic suspensions. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 8, p. 081904, 22 fev. 2016.

[7] FONTANA, J. P. Self-Assembly and Characterization of Anisotrópic Metamaterials. p. 162, [s.d.].

[8] LOBOV, G. S. et al. Direct birefringence and transmission modulation via dynamic alignment of P3HT nanofibers in an advanced opto-fluidic component. **Optical Materials Express**, v. 7, n. 1, p. 52, 1 jan. 2017.

[9] LOPEZ-CORTES, D.; TARASENKO, O.; MARGULIS, W. All-fiber Kerr cell. **Optics Letters**, v. 37, n. 15, p. 3288, 1 ago. 2012.

[10] SUDIRMAN, A.; MARGULIS, W. All-Fiber Optofluidic Component to Combine Light and Fluid. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 26, n. 10, p. 1031–1033, maio 2014.

[11] REEVES, D. B.; WEAVER, J. B. Simulations of magnetic nanoparticle Brownian motion. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 12, p. 124311, 15 dez. 2012.

[12] FELDERHOF, B. U. Nonlinear response of a dipolar system with rotational diffusion to a rotating field. **Physical Review E**, v. 66, n. 5, 19 nov. 2002.

[13] ETCHEVERRY, S. et al. Microsecond switching of plasmonic nanorods in an all-fiber optofluidic component. **Optica**, v. 4, n. 8, p. 864, 20 ago. 2017.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

[14] ETCHEVERRY, S. et al. Digital electric field induced switching of plasmonic nanorods using an electro-optic fluid fiber. **Applied Physics Letters**, v. 111, n. 22, p. 221108, 27 nov. 2017.

[15] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and scattering of light by small particles**. New York: Wiley, 1983.

[16] JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. 3rd ed ed. New York: Wiley, 1999.

[17] ARFKEN, G.; WEBER, H. H. **Física matemática: métodos matemáticos para engenharia e física**. Rio de Janeiro, RJ: Elsevier, 2007.

[18] HUANG, X.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. **Journal of Advanced Research**, v. 1, n. 1, p. 13–28, jan. 2010.

[19] LEE, K.-S.; EL-SAYED, M. A. Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 39, p. 19220–19225, out. 2006.

[20] CRUT, A. et al. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 11, p. 3921, 2014.

[21] ZIJLSTRA, P. et al. Rotational diffusion and alignment of short gold nanorods in an external electric field. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 13, p. 4584, 2012.

[22] DAIMON, M.; MASUMURA, A. Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region. **Applied Optics**, v. 46, n. 18, p. 3811, 20 jun. 2007.

[23] MALITSON, I. H. Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*,†. **Journal of the Optical Society of America**, v. 55, n. 10, p. 1205, 1 out. 1965.

[24] PARK, K. et al. Optimizing Seed Aging for Single Crystal Gold Nanorod Growth: The Critical Role of Gold Nanocluster Crystal Structure. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 49, p. 28235–28245, 15 dez. 2016.

[25] TIRADO, M. M.; MARTÍNEZ, C. L.; TORRE, J. G. DE LA. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments. **The Journal of Chemical Physics**, v. 81, n. 4, p. 2047–2052, 15 ago. 1984.

[26] BOYD, R. W. **Nonlinear optics**. 2nd ed ed. San Diego, CA: Academic Press, 2003.

[27] MALDONADO, M. et al. Nonlinear refractive index of electric field aligned gold nanorods measured with a Hartmann-Shack wavefront aberrometer. **Optics Express**, v. 26, n. 16, p. 20298, 6 ago. 2018.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Apêndice.
Detalhamento das Derivações Matemáticas

A1.
Seção de choque

A polarizabilidade $\overleftrightarrow{\alpha}$ de uma partícula anisotrópica no referencial próprio $\mathcal{O}$ com eixos coincidentes com os eixos principais da partícula é

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix}.$$

A matriz de transformação $\overleftrightarrow{R}$ para outro sistema de eixos (referencial $\mathcal{O}'$) é

$$\overleftrightarrow{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix}.$$

Assim, no referencial $\mathcal{O}'$, a polarizabilidade é

$$\overleftrightarrow{\alpha}' = \overleftrightarrow{R}^T \overleftrightarrow{\alpha} \overleftrightarrow{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{21} & r_{31} \\ r_{12} & r_{22} & r_{32} \\ r_{13} & r_{23} & r_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2 & \alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32} & \alpha_1 r_{11} r_{13} + \alpha_2 r_{21} r_{23} + \alpha_3 r_{31} r_{33} \\ \alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32} & \alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2 & \alpha_1 r_{12} r_{13} + \alpha_2 r_{22} r_{23} + \alpha_3 r_{32} r_{33} \\ \alpha_1 r_{11} r_{13} + \alpha_2 r_{21} r_{23} + \alpha_3 r_{31} r_{33} & \alpha_1 r_{12} r_{13} + \alpha_2 r_{22} r_{23} + \alpha_3 r_{32} r_{33} & \alpha_1 r_{13}^2 + \alpha_2 r_{23}^2 + \alpha_3 r_{33}^2 \end{bmatrix}.$$

Sendo $\vec{E}_o' = E_{o,1}' \hat{e}_1' + E_{o,2}' \hat{e}_2'$ a amplitude vetorial do campo elétrico da luz incidente em termos dos vetores unitários $\{\hat{e}_1', \hat{e}_2', \hat{e}_3'\}$ do referencial $\mathcal{O}'$ (este referencial foi escolhido de forma tal que a propagação seja na direção de $\hat{e}_3'$, do que resulta $E_{0,3}' = 0$), o momento de dipolo induzido na partícula assume a forma

$$\vec{p}' = \varepsilon_m \overleftrightarrow{\alpha}' \vec{E}_o'$$

$$= \varepsilon_m \begin{bmatrix} (\alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2) E_{o,1}' + (\alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32}) E_{o,2}' \\ (\alpha_1 r_{11} r_{12} + \alpha_2 r_{21} r_{22} + \alpha_3 r_{31} r_{32}) E_{o,1}' + (\alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2) E_{o,2}' \\ (\alpha_1 r_{11} r_{13} + \alpha_2 r_{21} r_{23} + \alpha_3 r_{31} r_{33}) E_{o,1}' + (\alpha_1 r_{12} r_{13} + \alpha_2 r_{22} r_{23} + \alpha_3 r_{32} r_{33}) E_{o,2}' \end{bmatrix}.$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Segundo Bohren e Huffman (equação sem número na página 73) [15], a seção de choque de absorção C_{abs}, na zona de radiação, para luz incidente polarizada em uma direção arbitrária é

$$C_{abs} = \frac{4\pi}{k^2\left|\vec{E}_o\right|^2}\Re e\left\{\left(\vec{E}_o^{\,*}\cdot\vec{T}\right)_{\theta=0}\right\} ,$$

onde k é o número de onda da luz, $\vec{T}$ é a amplitude de espalhamento vetorial, $\Re e\{x\}$ representa a parte real de x e $\theta = 0$ indica que deve ser tomado o resultado para a direção de propagação da luz.

Assumindo que somente o momento de dipolo induzido na partícula pela luz incidente contribui significativamente para a luz espalhada, $\vec{T}$ pode ser encontrado por

$$\vec{E}_{sca} = \frac{e^{ikr}}{-ikr}\vec{T} ,$$

sendo r uma coordenada radial com origem na posição da partícula, e $\vec{E}_{sca}$ o campo elétrico da luz espalhada pela partícula.

O campo elétrico criado por um dipolo elétrico ideal $\vec{p}$, que neste contexto corresponde ao campo espalhado, de acordo com as equações 9.18 e 9.19 do Jackson [16], vale

$$\vec{E}_{sca} = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_m}\frac{e^{ikr}}{r}(\hat{r}\times\vec{p})\times\hat{r} ,$$

onde ε_m é a permissividade elétrica do meio que circunda a partícula.

Segue então:

$$\frac{k^2}{4\pi\varepsilon_m}\frac{e^{ikr}}{r}(\hat{r}\times\vec{p})\times\hat{r} = \frac{e^{ikr}}{-ikr}\vec{T} ,$$

de onde se encontra

$$\vec{T} = \frac{-ik^3}{4\pi\varepsilon_m}(\hat{r}\times\vec{p})\times\hat{r} = \frac{-ik^3}{4\pi\varepsilon_m}[\vec{p} - \hat{r}(\hat{r}\cdot\vec{p})] ,$$

no qual foi utilizado $\vec{a}\times\left(\vec{b}\times\vec{c}\right) = \vec{b}(\vec{a}\cdot\vec{c}) - \vec{c}\left(\vec{a}\cdot\vec{b}\right)$ e $\vec{a}\times\vec{b} = -\vec{b}\times\vec{a}$.

Assim, a seção de choque é dada por

$$C_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_m\left|\vec{E}_o\right|^2}\Re e\left\{\left[-i\vec{E}_o^{\,*}\cdot\vec{p} + i\vec{E}_o^{\,*}\cdot\hat{r}(\hat{r}\cdot\vec{p})\right]_{\theta=0}\right\} .$$

Em $\theta = 0$ temos $\hat{r} = \hat{e}_3'$ e, como $\vec{E}_o^{\,*}\cdot\hat{e}_3' = 0$ e $\Re e\{-i\,z\} = \Im m\{z\}$, chegamos então em

$$C_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_m\left|\vec{E}\right|^2}\Im m\left\{\vec{E}_o^{\,*}\cdot\vec{p}\right\} .$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

Substituindo então o valor no momento de dipolo, para luz polarizada no eixo $\hat{e}_1'$, temos

$$C'_{abs,1} = \frac{k}{\left|\vec{E}_o'\right|^2}\Im m\{(\alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2)E_o'^* E_o'\}$$

$$C'_{abs,1} = k\Im m\{\alpha_1 r_{11}^2 + \alpha_2 r_{21}^2 + \alpha_3 r_{31}^2\}\ ,$$

e para luz polarizada no eixo $\hat{e}_2'$,

$$C'_{abs,2} = \frac{k}{\left|\vec{E}_o'\right|^2}\Im m\{(\alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2)E_o'^* E_o'\}$$

$$C'_{abs,2} = k\Im m\{\alpha_1 r_{12}^2 + \alpha_2 r_{22}^2 + \alpha_3 r_{32}^2\}\ .$$

A2.
Equação de Einstein-Smoluchowski

A equação Einstein-Smoluchowski é

$$\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial t} = D\left[\frac{1}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\operatorname{sen}\theta\,\frac{\partial p(\theta,t)}{\partial\theta} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}p(\theta,t)\operatorname{sen}^2\theta\cos\theta\right)\right]\ .$$

E, fazendo a substituição de variáveis $x = \cos\theta$ $\left(\frac{\partial}{\partial\theta} = \frac{\partial x}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial x} = -\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial x}\right)$,

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = D\left[-\frac{\operatorname{sen}\theta}{\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial x}\left(-\operatorname{sen}^2\theta\,\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}p(x,t)(1-\cos^2\theta)\cos\theta\right)\right]$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = D\left[-\frac{\partial}{\partial x}\left(-(1-\mathrm{x}^2)\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}p(x,t)(1-x^2)x\right)\right]$$

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t} = -D\frac{\partial}{\partial x}\left[(1-x^2)\left(-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}xp(x,t)\right)\right]\ .$$

Uma vez que o coeficiente de absorção é função de $S(t) = \frac{1}{2}\int_0^\pi p(\theta,t)(3\cos^2\theta - 1)\operatorname{sen}\theta\,d\theta = \frac{1}{2}\int_{-1}^1 p(x,t)(3x^2-1)dx$, procuramos reduzir a equação de Einstein-Smoluchowski para uma função em $S(t)$ multiplicando toda a equação por $\frac{1}{2}(3x^2-1)$ e integrando em x no intervalo $-1 \le x \le \pi$, obtemos

$$\int_{-1}^1 \frac{1}{2}(3x^2-1)\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)dx$$

$$= -D\int_{-1}^1 \frac{1}{2}(3x^2-1)\frac{\partial}{\partial x}\left[(1-x^2)\left(-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}xp(x,t)\right)\right]dx\ .$$

Como as variáveis x e t são independentes, pode-se passar a derivada para fora da integral no termo do lado esquerdo da equação, ficando simplesmente uma derivada em $S(t)$. Do lado direito, é feita uma integração por partes de forma a eliminar a derivada mais externa:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -\frac{1}{2}D\,(3x^2-1)(1-x^2)\left(-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}+\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}xp(x,t)\right)\Bigg|_{-1}^{1}$$
$$+\frac{6D}{2}\int_{-1}^{1}x(1-x^2)\left(-\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}+\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}xp(x,t)\right)dx\ .$$

Como $\{-1,1\}$ são as raízes de $(1-x^2)$, o termo sem integral se anula, e a equação, expandindo os termos, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -\frac{6D}{2}\int_{-1}^{1}x(1-x^2)\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}dx + 3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\int_{-1}^{1}x^2(1-x^2)p(x,t)dx\ .$$

Integrando novamente por partes o primeiro termo do lado direito

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -3Dx(1-x^2)p(x,t)|_{-1}^{1} - 3D\int_{-1}^{1}(3x^2-1)p(x,t)dx$$
$$+3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\int_{-1}^{1}x^2(1-x^2)p(x,t)dx\ ,$$
$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -6DS(t) + 3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\int_{-1}^{1}x^2(1-x^2)p(x,t)dx\ .$$

No segundo termo do lado direito, invertemos a subtração dentro da integral e multiplicamos e dividimos por 3/2:

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -6DS(t) + 3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\left[-\frac{2}{3}\int_{-1}^{1}x^2\left(\frac{3}{2}x^2-\frac{3}{2}\right)p(x,t)dx\right]\ .$$

Em seguida separamos o termo -3/2 dentro do parênteses em (-1-1/2) e separamos o termo de -1 em outra integral:

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -6DS(t)$$
$$+3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\left[-\frac{2}{3}\int_{-1}^{1}x^2\left(\frac{3}{2}x^2-\frac{1}{2}\right)p(x,t)dx+\frac{2}{3}\int_{-1}^{1}x^2p(x,t)dx\right].$$

A primeira integral é resolvida por partes (com $u=x^2$ e $dv=\left(\frac{3}{2}x^2-\frac{1}{2}\right)p(x,t)dx$), e a segunda integral é manipulada para aparecer $S(t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = -6DS(t)$$
$$+3D\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\left[-\frac{2}{3}x^2\int\left(\frac{3}{2}x^2-\frac{1}{2}\right)p(x,t)dx\Bigg|_{-1}^{1}\right.$$
$$\left.+\frac{4}{3}\int_{-1}^{1}\left[\int\left(\frac{3}{2}x^2-\frac{1}{2}\right)p(x,t)dx\right]xdx+\frac{2}{3}\frac{2}{3}\int_{-1}^{1}\frac{3}{2}x^2\pm\frac{1}{2}p(x,t)dx\right]\ .$$

Dentro dos colchetes, o primeiro termo fica $-\frac{2}{3}S(t)$, o terceiro termo fica $\frac{4}{9}S(t)+\frac{2}{9}$. No segundo termo aparece uma integral semelhante à que define $S(t)$, exceto por ser indefinida, esta integral será chamada de $s(x,t)$ e é tal que $S(t)=$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA

$s(1,t) - s(-1,t)$. Substituindo os resultados e agrupando os termos semelhantes encontramos

$$\frac{\partial}{\partial t}S(t) = \frac{2}{3}D\,\frac{\Delta\alpha\varepsilon_o E^2(t)}{kT}\left[1 - S(t) + 6\int_{-1}^{1} s(x,t)x dx\right] - 6D\,S(t)\ .$$

Nesta equação de taxa para $S(t)$, que foi obtida analiticamente a partir da equação de Einstein-Smoluchowski, somente o termo $\int_{-1}^{1} s(x,t)x dx$ necessita da solução completa para $p(\theta,t)$. Se considerarmos $\int_{-1}^{1} s(x,t)x dx \approx 0$, a equação assume uma interpretação simples e intuitiva e pode ser resolvida analiticamente para campos elétricos constantes (vide Capítulo 2)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1313013/CA