

Cristiano Santos Lopes

# **Estudo das Propriedades Fototérmicas de Nanofluidos de Prata**

Ponta Grossa

2018

Cristiano Santos Lopes

## **Estudo das Propriedades Fototérmicas de Nanofluidos de Prata**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências, área de concentração Física, da Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências. Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez.

Ponta Grossa

2018

L864e                   Lopes, Cristiano Santos  
                          Estudo das propriedades fototérmicas de  
                          nanofluidos de prata/ Cristiano Santos Lopes.  
                          Ponta Grossa, 2018.  
                          106f.; il.

                          Tese (Doutorado em Ciências - Área de concen-  
                          tração - Física), Universidade Estadual de Ponta  
                          Grossa.

                          Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez

                          1. Nanofluido 2. Nanopartícula. 3. Índice de  
                          refração não linear. I. Gómez, Sergio Leonardo.  
                          II. Universidade Estadual de Ponta Grossa -  
                          Doutorado em Ciências. III. T.

CDD: 620.5

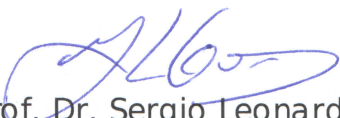
## TERMO DE APROVAÇÃO

**CRISTIANO SANTOS LOPES**

### **“Estudo das Propriedades Fototérmicas de Nanoflúidos de Prata”**

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.


Orientador:




Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez  
Departamento de Física - UEPG/PR



Prof. Dr. Antonio Marcos Batista  
Departamento de Matemática - UEPG/PR



Prof. Dr. Fabiano Manoel de Andrade  
Departamento de Matemática - UEPG/PR



Profa. Dra. Keli Fabiana Seidel  
Departamento de Física - UTFPR



Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes  
Departamento Acadêmico de Física - UTFPR

**Ponta Grossa, 24 de outubro de 2018**

*Este trabalho é dedicado às crianças adultas que,  
quando pequenas, sonharam em se tornar cientistas.*

# Agradecimentos

A meus pais Jessé e Cleide.

Ao Orientador Prof. Dr. Sergio L. Gómez.

Ao INCT de Fluidos Complexos.

Ao amigo Dr. Vinícius Mariani Lenart.

Aos amigos que fiz no C-LabMu, especialmente a Rachael.

Aos Professores do DEFIS.

A Secretaria da Educação do Paraná (Seed).

Aos meus amigos.

E a todos aqueles que contribuíram para que a produção deste trabalho fosse possível.

*“Que coisa espantosa é um livro. É um objeto achatado feito a partir de uma árvore, com partes flexíveis em que são impressos montes de rabiscos escuros engraçados. Mas basta um olhar para ele e você está dentro da mente de outra pessoa, talvez alguém morto há milhares de anos. Através dos milênios, um autor está falando claramente e em silêncio dentro de sua cabeça, diretamente para você. A escrita é talvez a maior das invenções humanas, unindo pessoas que nunca se conheceram, cidadãos de épocas distantes. Livros rompem as amarras do tempo. **Um livro é a prova de que os seres humanos são capazes de fazer magia.**” — Carl Sagan, Cosmos: Uma Viagem Pessoal, 1980.*

# Resumo

Os nanofluidos plasmônicos tem sido empregados em diversas aplicações nos mais variados campos, como por exemplo, fluidos de arrefecimento, coletores solares e agentes teranósticos. Dentro desta área, o entendimento da difusividade térmica é extremamente importante e as diversas técnicas que existem para a sua determinação podem oferecer resultados divergentes. O uso de técnicas fototérmicas apresentam uma grande sensibilidade para medir vários parâmetros dos nanofluidos. Neste trabalho, nanopartículas esféricas de prata com tamanho médio de 32 nm foram sintetizadas pelo método de Turkevich e revestidas com o surfactante Polivinilpirrolidona (PVP). Medidas de índice de refração não linear e difusividade térmica de nanofluidos de prata foram realizadas por meio das técnicas de Z-Scan e Lente Térmica. Conseguimos obter uma relação entre o índice de refração com a frequência, e também da difusividade térmica com a concentração de nanopartículas. Estes resultados foram corroborados uma vez que a técnica utilizada neste trabalho foi replicada para a análise da difusividade térmica da água, cujo valor adquirido está de acordo com o valor já conhecido na literatura.

**Palavras-chave:** nanofluido. nanopartícula. índice de refração não linear.



# Abstract

Plasmonic nanofluids have been used in several applications in many different fields, such as cooling fluids, solar collectors and theranostic agents. Related to this area, the understanding of thermal diffusivity is extremely important and the various techniques that exist for its determination can offer divergent results. The use of photothermal techniques shows presents a great sensitivity to measure various parameters of nanofluids. In this work, silver spherical nanoparticles with a average diameter of 32 nm were synthesized by the Turkevich method and coated with the surfactant Polyvinylpyrrolidone (PVP). Nonlinear refractive index and thermal diffusivity measurements of silver nanofluids were performed using the Z-Scan and Thermal Lens techniques. We obtained a relation that describe the dependence of the refractive index index of refraction with the frequency and also for of the thermal diffusivity with the nanoparticles concentration. These results were corroborated since the technique used in this work was replicated for the water thermal diffusion analysis, whose obtained value is in agreement with the expected literature value.

**Keywords:** nanofluid. nanoparticle. nonlinear refractive index.

# Resumen

Los nanofluidos plasmónicos han sido empleados en diversas aplicaciones en los más variados campos, como por ejemplo, fluidos de enfriamiento, colectores solares y agentes teranósticos. Dentro de esta área, el entendimiento de la difusividad térmica es extremadamente importante y las diversas técnicas que existen para su determinación pueden ofrecer resultados divergentes. El uso de técnicas fototérmicas presenta una gran sensibilidad para medir varios parámetros de los nanofluidos. En este trabajo, las nanopartículas esféricas de plata de tamaño medio de 32 nm fueron sintetizadas por el método de Turkevich y revestidas con el surfactante Polivinilpirrolidona (PVP). Las medidas de índice de refracción no lineal y difusividad térmica de nanofluidos de plata se realizaron por medio de las técnicas de Z-Scan y Lente Térmica. Hemos logrado una relación entre el índice de refracción con la frecuencia, y también la difusividad térmica con la concentración de nanopartículas. Estos resultados fueron corroborados una vez que la técnica utilizada en este trabajo fue replicada para el análisis de la difusividad térmica del agua, cuyo valor adquirido está de acuerdo con el valor ya conocido en la literatura.

**Palabras clave:** nanofluidos. nanopartículas. índice de refracción no lineal.

# Lista de figuras

Figura 1 – Prevalência dos termos a) <i>nanofluid</i> e b) <i>nanoparticle</i> nos artigos, baseado em uma pesquisa do Google Acadêmico (realizada em agosto/2018). . . . .	17
Figura 2 – Campos elétricos que atuam somente em uma única nanopartícula, i.e., distantes das interações de outras partículas ou aglomerados. . .	23
Figura 3 – Espectros dos coeficientes de $Q_{ext}$ (extinção), $Q_{sca}$ (espalhamento) e $Q_{abs}$ (absorção). Para AgNPs, tamanho 20 nm e dispersas em água. . .	25
Figura 4 – Campo elétrico e distribuição de cargas para uma nanopartícula, (a) com tamanho muito menor e (b) comparável ao comprimento de onda da luz incidente. . . . .	26
Figura 5 – Distribuição de tamanhos (lado esquerdo) e espectro de absorção (lado direito) para AgNPs com tamanho médio de 10 nm mas com diferentes dispersões. Calculado com base na Teoria de Mie, usando índice de refração do meio $n_m = 1,5$ . . . . .	30
Figura 6 – a) Perfil espacial de temperatura em uma amostra S é mostrado em escala cinza. O perfil espacial do índice de refração é mostrado em escala cinza para coeficientes termo-ópticos (b) positivo e (c) negativo. . . . .	41
Figura 7 – Perfil de intensidade de um feixe gaussiano. . . . .	42
Figura 8 – Esquema do <i>spot</i> de um feixe Gaussiano em modo $TEM_{00}$ ; $r$ é a distância radial do centro do feixe, que se propaga na direção do eixo $z$ (perpendicular ao plano da figura), (b) É um gráfico tridimensional da intensidade ( $I$ ) do feixe gaussiano com o máximo em $x=y=0$ . . . . .	43
Figura 9 – Propagação e variação do tamanho do <i>spot</i> $w(z)$ de um feixe Gaussiano. . . . .	44
Figura 10 – Mecanismo de produção de nanopartículas usando métodos de fase de vapor ou coloidal. Os métodos diferem no modo como as moléculas de partida são geradas, por vaporização ou por reação química. Os núcleos podem ser amorfos ou cristalinos, que levam a nanopartículas amorfas ou cristalinas. Devido à sua instabilidade intrínseca, as nanopartículas podem formar aglomerados que podem ser facilmente redispersos ou agregados não dispersíveis. . . . .	49
Figura 11 – a) Estabilização estérica, b) Estabilização eletrostática (o sinal das cargas elétricas podem também estar com o sinal trocado entre o núcleo da NP e o revestimento). . . . .	50
Figura 12 – Procedimento de síntese de AgNPs, utilizando o método de Turkevich, com adição de PVP como agente surfactante. Fonte: autor. . . . .	52

Figura 13 – Redução química do Nitrato de Prata ( $AgNO_3$ ) pelo Citrato de Sódio ( $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ ) . . . . .	53
Figura 14 – Esquemas de cubetas utilizadas para determinar a) a absorção linear no UV-Vis, b) Potencial Zeta. . . . .	55
Figura 15 – Refratômetro de ABBE, escala de refração 1,3000-1,7200( $\pm 0,0002$ )nD (Mod.2 WAJ). Fonte: fabricante. . . . .	56
Figura 16 – Banho termostático com circulação interna e externa do líquido através de bomba de demanda, com vazão de 10L/min. Sistema de aquecimento através de resistência tubular de 1000 W e sensor de temperatura tipo PT 100. Fonte: fabricante. . . . .	56
Figura 17 – Esquema da configuração experimental da técnica de Z-Scan resolvida no tempo. . . . .	57
Figura 18 – Ilustração da mesa de medidas, onde está montado o experimento de varredura Z. . . . .	58
Figura 19 – Esquema do porta-amostra utilizado nas medidas de varredura-z. . . . .	58
Figura 20 – Arranjo experimental da técnica de LT no modo descasado: lentes (L), espelhos (M), amostra (S), <i>shutter</i> (Sh), iris (I), filtro de infravermelho (F), e fotodetector (PD). $d_i$ ( $i = 1; 2$ ) representam as distâncias focais. . . . .	59
Figura 21 – Perfil dos feixes de excitação (azul) e prova (vermelho). A linha sólida é o melhor ajuste dado pela equação 4.13. . . . .	60
Figura 22 – Espectro de absorção do nanofluido de prata em solução aquosa. . . . .	62
Figura 23 – Imagem por FEG de AgNPs . . . . .	63
Figura 24 – Imagem por TEM das AgNPs . . . . .	64
Figura 25 – Histograma da distribuição de tamanhos . . . . .	64
Figura 26 – Difratoograma das amostras de prata. . . . .	65
Figura 27 – Ilustração sobre a diferença entre o tamanho da partícula e o tamanho do cristalito. . . . .	65
Figura 28 – Simulação do formato do cristal. . . . .	66
Figura 29 – Potencial Zeta efetivo das nanopartículas. . . . .	66
Figura 30 – Curva experimental típica da evolução temporal do sinal de lente térmica para amostra posicionada antes do foco de L3 . . . . .	68
Figura 31 – Curva experimental típica de Z-Scan correspondente a um (t) fixo . . . . .	69
Figura 32 – Gráfico do índice de refração não linear ( $n_2$ ) em função da concentração das AgNPs para duas frequências de corte diferentes. . . . .	70
Figura 33 – Gráfico de $n_2$ em função da frequência de corte para três concentrações diferentes de AgNPs . . . . .	71
Figura 34 – Transmitância normalizada típica em um ciclo ( $T = 2$ s) do <i>shutter</i> de uma amostra de prata coloidal em um pulso de 1 mW. . . . .	72

Figura 35 – Transmissão normalizada para uma amostra de coloide em função da potência do feixe de excitação. . . . .	73
Figura 36 – A Linha vermelha mostra o melhor ajuste da equação 4.19 em relação à primeira metade do ciclo. . . . .	74
Figura 37 – Difusividade térmica em função da potência do feixe de excitação para a amostra J1. . . . .	75
Figura 38 – Difusividade normalizada em função da concentração. . . . .	75

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Três amostras de AgNPs foram sintetizadas, variando a quantidade de PVP como agente surfactante. . . . .	52
Tabela 2 – Amostras de AgNPs diluídas em água, para medida de Lente Térmica.	67
Tabela 3 – Amostras de AgNPs diluídas, para medida de Z-Scan. . . . .	74

# Lista de abreviaturas e siglas

LT	Lente Térmica
NPs	Nanopartículas
AgNPs	Nanopartículas de Prata
NFs	Nanofluidos
SPR	Ressonância de Plasmon de Superfície
LSPR	Ressonância de Plasmon Localizado de Superfície
UV-VIs	Ultra Violeta Visível
PVP	Polivinilpirrolidona (surfactante)
$TEM_{00}$	Modo Eletromagnético Transversal ou Modo Fundamental
FEG-SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão

# Lista de símbolos

$\alpha$	Absorção óptica
$\sigma_{sca}$	Coefficiente de espalhamento
$\sigma_{abs}$	Coefficiente de absorção
$\sigma_{ext}$	Coefficiente de extinção
$\Gamma$	Transmitância
$\lambda$	Comprimento de onda
$\omega$	Cintura do feixe
$I_0$	Intensidade do Laser na Cintura do Feixe
$k$	Condutividade Térmica
$n_0$	Índice de Refração Linear
$n_2$	Índice de Refração Não Linear
$z_0$	Comprimento de Rayleigh



# Sumário

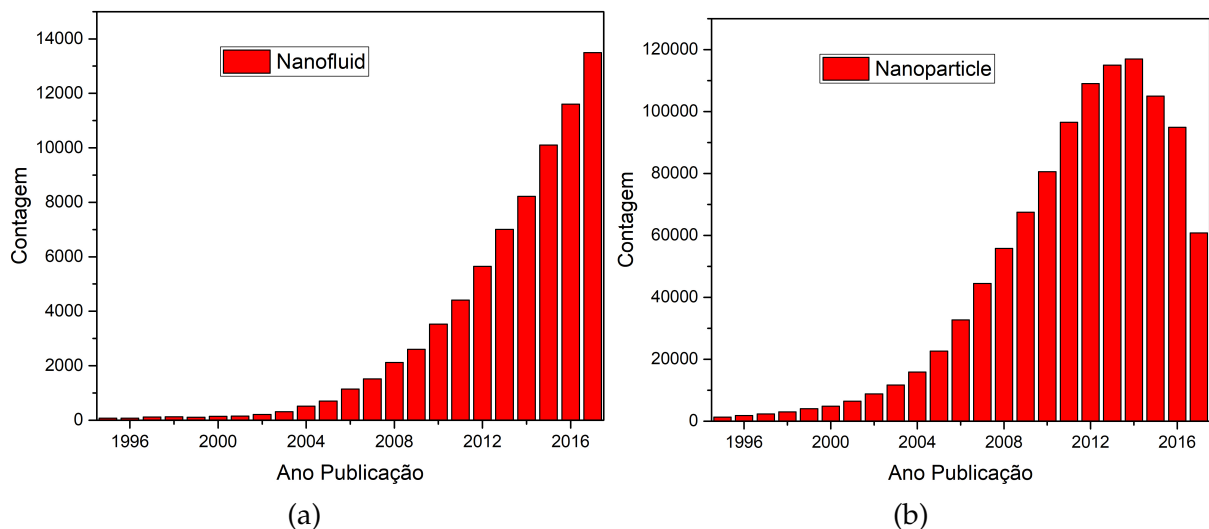
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>		<b>20</b>
<b>2</b>	<b>RESSONÂNCIA DE PLASMON</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Propriedades ópticas das NPs</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Propriedades ópticas dos Metais</b>	<b>21</b>
2.2.1	Teoria de Mie para seção de extinção e espalhamento	22
<b>2.3</b>	<b>Aproximação dipolar</b>	<b>24</b>
2.3.1	Efeitos de tamanho e forma das NPs	27
<b>2.4</b>	<b>SPR e a constante dielétrica do meio</b>	<b>30</b>
<b>3</b>	<b>GERAÇÃO DE CALOR EM NANOPARTÍCULAS</b>	<b>33</b>
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTOS DA LENTE TÉRMICA</b>	<b>37</b>
<b>4.1</b>	<b>Lente Térmica</b>	<b>37</b>
<b>4.2</b>	<b>Feixe Gaussiano</b>	<b>41</b>
<b>4.3</b>	<b>Z-Scan resolvida no tempo</b>	<b>44</b>
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>		<b>46</b>
<b>5</b>	<b>SÍNTESE DAS AMOSTRAS</b>	<b>47</b>
<b>5.1</b>	<b>Síntese de Nanofluido de Prata</b>	<b>50</b>
5.1.1	Materiais Usados	51
5.1.2	Síntese	51
<b>6</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>54</b>
<b>6.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)</b>	<b>54</b>
<b>6.2</b>	<b>Espectroscopia Ultra Violeta Vísivel (UV-vis)</b>	<b>54</b>
6.2.1	Velocimetria por efeito Doppler	55
6.2.2	Gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ )	55
<b>6.3</b>	<b>Difratometria de Raio X</b>	<b>56</b>
<b>6.4</b>	<b>Montagem da Z-Scan</b>	<b>57</b>
<b>6.5</b>	<b>Montagem da LT</b>	<b>58</b>
6.5.1	Parâmetros geométricos	59

	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>61</b>
7	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA . . . . .</b>	<b>62</b>
8	<b>DEPENDÊNCIA DE <math>n_2</math> COM A FREQUÊNCIA DA EXCITAÇÃO ÓPTICA EM <math>AgNPs</math> . . . . .</b>	<b>67</b>
9	<b>DETERMINAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DE <math>AgNPs</math> RECOBERTAS COM PVP . . . . .</b>	<b>72</b>
10	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>76</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>77</b>
	<b>TRABALHOS PUBLICADOS . . . . .</b>	<b>86</b>

# 1 Introdução

Ao dispersarmos nanopartículas (NPs) inferiores a 100 nm em um fluido convencional, como água, óleos, etilenoglicol, entres outros, obtemos um nanofluido. Esta denominação foi sugerida por Choi e Eastman <sup>[1]</sup>. Originalmente, os nanofluidos seriam empregados como um fluido de arrefecimento devido às suas propriedades de transporte térmico serem superiores às do fluido base <sup>[2-4]</sup> e à razão entre superfície de contato e volume. Porém, novas aplicações de nanopartículas como transporte de fármacos <sup>[5]</sup>, funcionalidades teranósticas <sup>[6]</sup>, uso como meio de captação de energia solar <sup>[7]</sup>, limitadores ópticos <sup>[8]</sup>, terapia fototérmica <sup>[9]</sup>, imagens e biossensores <sup>[10]</sup> entre outros, expandiram o campo de pesquisa relacionados a esses materiais <sup>[11,12]</sup>. Dessa forma, como apresentado na Figura 1, a pesquisa nesta área despertou um crescente interesse.

Figura 1 – Prevalência dos termos a) *nanofluid* e b) *nanoparticle* nos artigos, baseado em uma pesquisa do Google Acadêmico (realizada em agosto/2018).



Fonte: os autores

No caso das nanopartículas metálicas, as propriedades ópticas têm origem na ressonância do plasmon de superfície (SPR), que é uma oscilação coletiva dos elétrons de condução na nanoestrutura <sup>[13]</sup>. NPs de metais nobres, como Au e Ag, exibem uma banda de absorção forte relacionada à SPR na parte visível do espectro eletromagnético, cujos atributos dependem de fatores como as propriedades dielétricas do meio onde as nanopartículas estão incorporadas, tamanho, forma e estado de aglomeração, sendo

que quanto maior a nanopartícula ou o agregado, maior será o desvio para o vermelho [14,15].

As NPs metálicas têm um baixo rendimento quântico, portanto elas não são boas emissoras de luz. Desta forma, a quantidade total de calor gerado por efeito joule pode ser estimada de uma forma relativamente simples a partir da taxa de absorção óptica. O efeito térmico é bem pronunciado para as NPs metálicas, pelo fato dos elétrons possuírem alta mobilidade. Esta tendência é fortemente aumentada quando elas são iluminadas por um laser na mesma frequência de ressonância das NPs. Este aquecimento cria alterações nas propriedades ópticas, por exemplo, no índice de refração do meio não homogêneo, e essas alterações podem ser registradas opticamente [16,17]. Este acréscimo de temperatura é um dos parâmetros mais importantes para aplicações de aquecimento das NPs na nanomedicina [18,19]. Uma das aplicações das NPs na área biomédica, que se aproveita desse mecanismo de aquecimento consiste primeiramente, ao fato de que as NPs estabelecem a sua ligação às células tumorais através de ligantes biomoleculares seletivos. Então, a partir do calor gerado pelas NPs, após serem estimuladas opticamente, resulta na destruição das células tumorais [18,20].

O conhecimento da difusividade térmica ( $D$ ) é fundamental, visto que é uma propriedade específica do material e mede a taxa de transferência de calor sob condições instáveis [21]. A difusividade térmica é definida como  $D = \frac{k}{\rho C_p}$ , onde  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  é a densidade de massa e  $C_p$  é a capacidade de calor específica. Apesar da existência de inúmeros estudos empregando técnicas que permitem o acesso direto à condutividade térmica e capacidade térmica de nanofluidos, há apenas um pequeno número de estudos que empregam técnicas experimentais para obter diretamente a difusividade térmica de nanofluidos. Alguns métodos e técnicas disponíveis são o laser *flash* [22], o fio quente [23,24], o fotoacústico [25–27], o fotopiroelétrico [28], a cavidade do ressonador de ondas térmicas [29] e a técnica de lentes térmicas [30]. O último é baseado nas propriedades ópticas de um meio com absorção óptica e tem sido empregado anteriormente para obter a difusividade térmica de colóides de nanopartículas superparamagnéticas [31]. Devido à escala, o efeito Joule em materiais nanométricos ocorre predominantemente na interface (no nosso caso: entre a partícula e a água) [32], o que torna a lente térmica uma técnica indicada para averiguar a difusividade de forma direta. Todas as propriedades ópticas dos materiais que podem sofrer mudanças por efeito da temperatura, são a base da espectroscopia fototérmica. Estes elementos são linearmente proporcionais à mudança do índice de refração com dependência da temperatura. A mudança do índice de refração está relacionada à mudança de temperatura pelo coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ), que é considerado constante para cada amostra durante as medidas. A origem das propriedades ópticas não lineares depende da escala de tempo do experimento. Para uma luz incidente durante intervalos de tempo da ordem de milissegundos, a resposta óptica não linear é

de origem térmica. Uma técnica muito simples e poderosa para estudar propriedades ópticas não lineares é a técnica Z-Scan ou Varredura Z<sup>[33]</sup>. Esta técnica emprega um único feixe para excitar e avaliar a resposta óptica não linear. A resposta óptica não linear de um meio não linear, devido ao efeito acumulativo da lente térmica, está correlacionada com a frequência de um laser pulsado<sup>[34,35]</sup>. Por outro lado, a dependência da frequência de corte da intensidade da lente térmica num coloide não foi suficientemente explorada.

Existem diversos trabalhos que relataram a difusividade térmica das AgNFs empregando a técnica de lentes térmicas consideradas nanopartículas de prata (AgNPs) produzidas por radiação<sup>[36,37]</sup> e ablação a laser<sup>[38]</sup>. Considerando as aplicações dos nanofluidos como fluidos de arrefecimento ou em medicina, é desejável empregar fluidos com baixa viscosidade. Sabe-se também que a viscosidade dos nanofluidos é uma função crescente da concentração de nanopartículas<sup>[39]</sup> e se tornando não newtoniana em altas concentrações em alguns casos<sup>[40]</sup>. Muitas das técnicas mencionadas anteriormente empregam coloides altamente concentrados devido às limitações da técnica. Tais limitações não estão presentes na técnica de lentes térmicas, permitindo-nos obter a difusividade de coloides altamente diluídos.

Propomos uma metodologia simplificada para o acesso a difusividade térmica dos nanofluidos metálicos com um alto grau de precisão, pelo fato de ter sido corroborado com a difusividade térmica da água pura. Para isso empregamos nanopartículas de prata e água como fluido base. Usando o mesmo método, pode-se utilizar outros fluidos bases como álcool ou etilenoglicol, mas que não foram explorados neste trabalho e são frequentemente usados comercialmente.

Neste trabalho, reportamos o estudo da dependência do índice de refração não linear ( $n_2$ ), em função da frequência e da difusividade térmica em função da concentração de nanopartículas para amostras de nanofluidos de prata (NFsAg). A rota de síntese utilizada foi uma variação do método de Turkevich<sup>[41]</sup>. As técnicas empregadas foram Z-Scan (com feixe único) com resolução temporal/espacial e da Lente Térmica, resolução temporal no modo descasado (com duplo feixe). Os dados foram analisados utilizando o Formalismo de Sheik-Bahae (FSB) e do Modelo de Lente Térmica (MLT).

Os Capítulos iniciais 2 e 3, tratam sobre os fundamentos teóricos em relação às nanopartículas metálicas, como o efeito de ressonância de plasmon e geração de calor. No Capítulo 4, apresentamos os aspectos gerais da técnica de Lente Térmica. Na segunda parte da tese, Materiais e Métodos, Capítulo 5, mostramos o processo de síntese utilizado para obtermos as AgNPs. No capítulo seguinte as técnicas empregadas na sua caracterização, bem como aos arranjos experimentais utilizados neste trabalho, Z-Scan e LT no modo descasado. Finalizando na terceira parte, Resultados e Discussões, Capítulos 7, 8 e 9, onde apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos neste trabalho.

# Fundamentos Teóricos

## 2 Ressonância de Plasmon

“Podes dizer-me, por favor, qual caminho eu devo seguir? - perguntou Alice  
Isso depende muito de onde você deseja chegar - respondeu o gato.”

---

Lewis Carroll, *Alice no País das Maravilhas*

Neste capítulo é tratado dos aspectos teóricos relacionados às nanopartículas bem como sua relação com o meio que as envolve. Como por exemplo a ressonância de plasmon, que é um dos pontos centrais no estudo das nanopartículas metálicas. E finalizando o capítulo, uma breve introdução sobre espectroscopia óptica, com as técnicas que foram empregadas nesta tese, Lente Térmica e Z-Scan.

### 2.1 Propriedades ópticas das NPs

A ressonância de plasma existe para metais como *Au*, *Ag*, *Al* e *Cu* (menos acentuado devido a efeitos de oxidação) nas frequências do visível até próxima ao ultravioleta, dependendo da função dielétrica tanto do metal como do dielétrico que o circunda <sup>[42]</sup>.

O conceito de plasmons de superfície origina-se da formulação de plasma da teoria de Maxwell, onde os elétrons de condução de um metal são tratados como um líquido de alta densidade (plasma). Oscilações de plasma, são excitações coletivas longitudinais dos elétrons livres, tendo os plasmons como os quanta que representam essas oscilações da densidade de carga. Mas há uma certa ambiguidade sob este termo, uma vez que existem dois fenômenos físicos denominados ressonância de plasmon. Um deles, denominado plasmon polarizado de superfície, onde uma onda se propaga pela superfície do metal, ou sobre uma camada entre uma superfície metálica e outra dielétrica. O outro fenômeno, plasmon localizado de superfície (LSPR), ou simplesmente plasmon localizado, que são as oscilações estacionárias de elétrons de condução no interior do volume (*bulk*) de um objeto metálico na escala nanométrica <sup>[43]</sup>.

### 2.2 Propriedades ópticas dos Metais

Os metais são definidos por seus elétrons quase livres no estado fundamental, que não estão ligados a átomos individuais, mas podem circular livremente pela estrutura cristalina do metal, i.e., pelo volume (*bulk*) do metal. Esses elétrons livres são responsáveis

pelas principais propriedades bem conhecidas dos metais, alta condutividade elétrica e alta refletividade óptica <sup>[42]</sup>.

### 2.2.1 Teoria de Mie para seção de extinção e espalhamento

Quando medimos um feixe de luz atravessando um meio, por exemplo ao utilizar um espectrofotômetro de UV-Vis, ele nos fornece a extinção da luz, que é a soma dos espalhamentos e absorção, ambos fenômenos que atenuam a intensidade da luz transmitida através da amostra. Essa extinção depende da composição química das partículas, seu tamanho, forma, orientação, meio ao qual elas estão imersas, número de partículas, estado de polarização e frequência do feixe de radiação. Embora os detalhes específicos de extinção dependam de todas as características citadas, muitas características são compartilhadas por todas as partículas <sup>[44,45]</sup>.

A absorção de plasmon de superfície em suspensões de nanopartículas metálicas é um fenômeno de absorção, já que elétrons plasmônicos de superfície estão sendo excitados <sup>[45]</sup>. Mas quando esta mesma amostra estiver sujeita às condições que provoquem a agregação destas nanopartículas o coeficiente de extinção será menor e ocorrerá para comprimentos de ondas maiores, que é atribuído à dispersão do feixe pelas partículas do agregado.

Uma visão prática da importância da excitação da SPR nas nanopartículas, podem ser observadas com o uso de lasers de alta energia, como os lasers pulsado de femtosegundos. O aumento local da temperatura é tão intenso, devido a alta absorção de energia que pode provocar uma mudança de forma nas NPs <sup>[46][47]</sup>.

Obter a absorção da luz, que está diretamente associado ao SPR, requer a resolução das equações de Maxwell, utilizando as condições de contorno apropriadas para uma nanopartícula e o seu meio. A solução analítica pode ser obtida apenas para geometrias esféricas e foi desenvolvida por Gustav Mie no início do século XX <sup>[48][49]</sup>. A teoria de Mie fornece uma solução exata para NPs esféricas, assumindo que elas não estão interagindo entre si, ou seja, a distância entre as NPs é grande o suficiente. Desta forma é possível supor que o campo elétrico criado por uma NP não afeta o restante delas. Neste caso, as equações de Maxwell podem ser resolvidas analiticamente e a seção de espalhamento e extinção são dados respectivamente por <sup>[45][15]</sup>:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1)(a_L + b_L), \quad (2.1)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) \text{Re}(|a_L|^2 + |b_L|^2), \quad (2.2)$$

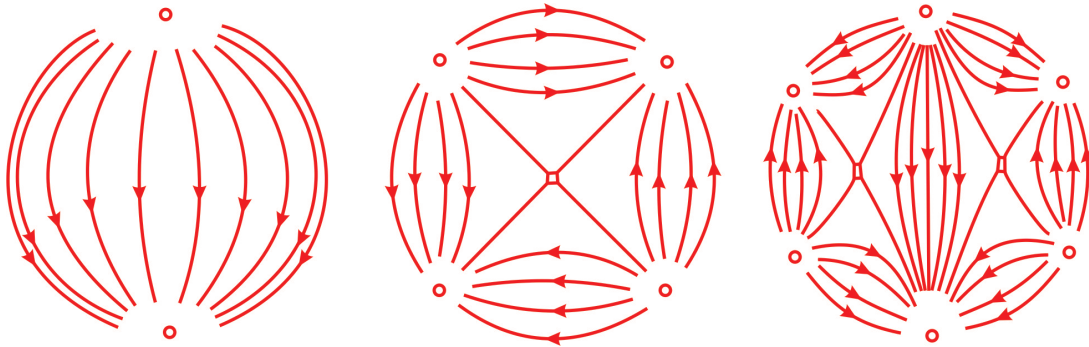


sendo,

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)}; b_L = \frac{\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)}, \quad (2.3)$$

onde  $k$  é o vetor de onda da luz incidente no meio dielétrico e  $x = |k| \cdot R = \frac{2\pi}{\lambda} R \sqrt{\varepsilon_m}$  (com  $R$  sendo o raio da NP e  $\varepsilon_m$  a constante dielétrica do meio). Os coeficientes de expansão do espalhamento,  $a_L$  e  $b_L$ , são conhecidos como coeficientes de Mie e determinam a amplitude do espalhamento (outros coeficientes  $c_L$  e  $d_L$  determinam o campo interno). Os índices de refração da NP metálica ( $n_{NP}$ ) e do meio dielétrico ( $n_m$ ) estão relacionados por  $m = n_{NP}/n_m$  ou  $m = \sqrt{\varepsilon_{NP}}/\sqrt{\varepsilon_m}$ . As funções esféricas de Bessel-Ricatti são utilizadas para determinar  $\Psi_L$ , e a função de Bessel para determinar  $\eta_L$  [45,50]. Nas Equações (2.1) e (2.2) para partículas esféricas, usa-se o modo dipolar  $L = 1$ . Para outras formas de partículas, como cúbicas, cilíndricas e outras, surgem novos modos de alta ordem de ressonância como  $L = 2$  para um quadrupolo, ou  $L = 3$  para octupolo, como ilustrado na Figura 2. Se observar a Figura (c) com cuidado, é possível verificar que no octupolo, temos dois quadrupolos um ao lado do outro.

Figura 2 – Campos elétricos que atuam somente em uma única nanopartícula, i.e., distantes das interações de outras partículas ou aglomerados.



Fonte: adaptado [49].

Utilizando métodos numéricos e/ou computacionais, é possível solucionar as Equações (2.1) e (2.2) até o grau de precisão desejado. Mas como  $x$  e  $m$ , já estão relacionados com a função dielétrica e a primeira aproximação é referente ao tamanho das partículas esféricas, temos que, quando  $R \ll \lambda$  os efeitos de alta ordem são negligenciados e a solução de Mie é simplificada consideravelmente. Assim, os parâmetros  $a_L$  e  $b_L$  são proporcionais a  $(|k|R)^{2L+1}$ , sendo  $|k| = \omega/c$  como o termo de baixa ordem. Então, a seção de choque de extinção devido somente a absorção dipolar, fica

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}, \quad (2.4)$$

que é devido ao fato do espalhamento ser proporcional a  $(|k|R)^6/|k|^2$  (baixa ordem) e contribuições de alta ordem, como extinção de quadrupolo ( $\sim |k|R)^5/|k|^2$ ) e espalhamento quadrupolo ( $\sim |k|R)^{10}/|k|^2$ ), ficam fortemente suprimidos nesta região. Lembrando  $\varepsilon_m$  é real pelo fato do meio não ser absoritivo e definindo  $\varepsilon_{NP} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ . Desta forma a seção transversal da equação (2.4) terá ressonância quando o denominador tiver um mínimo, ou de forma simplificada, quando  $\varepsilon_1(\omega) = -2\varepsilon_m$ .

A razão entre  $\sigma_i$  e a seção transversal da partícula perpendicular à direção do feixe incidente (seção de choque), é definido como fator de eficiência,

$$Q_i = \frac{\sigma_i}{\pi R^2}, \quad (2.5)$$

onde  $R$  é o raio da NP. Este coeficiente de eficiência é a relação entre a energia absorvida, dispersa ou simplesmente a soma extinta por uma partícula para a densidade de fluxo de energia incidente, i.e., a energia de ondas eletromagnéticas não perturbadas por unidade de área orientada normalmente pela frente de onda. A seção transversal é uma dimensão de área, enquanto os fatores do coeficiente de eficiência são adimensionais. Então de acordo com a definição de extinção, é possível obter a seção de absorção ou coeficiente de absorção

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}; Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}. \quad (2.6)$$

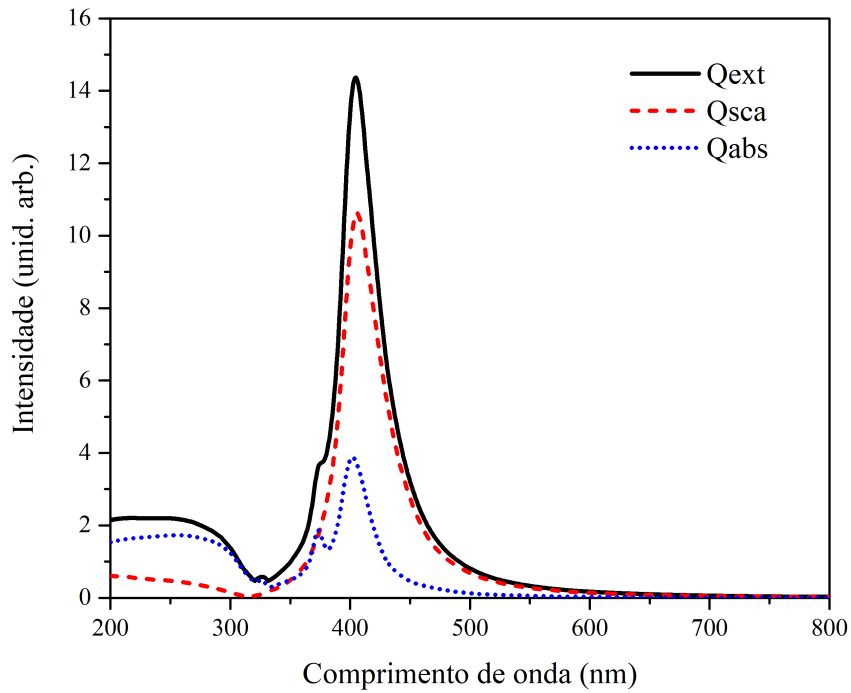
A Figura 3 demonstra a solução de Mie, conforme as Equações (2.1), (2.2) e (2.6). É fácil perceber que o coeficiente de espalhamento ( $Q_{sca}$ ), somado com o coeficiente de absorção ( $Q_{abs}$ ) é igual ao coeficiente de extinção ( $Q_{ext}$ ).

Para o caso dos metais nobres, o acréscimo no tamanho das NPs ocorre numa região de extinção deslocada para o vermelho. Mas como foi citado, a teoria de Mie é restrita para as partículas esféricas. E como a grande maioria dos sólidos tem formas diversas, obviamente tem uma extinção de choque diferente. Assim enquanto as NPs metálicas esféricas tem uma faixa de extinção estreita, a banda de extinção das NPs de formas distintas terão uma faixa muito mais ampla e com um desvio para o azul, pelo fato de surgirem mais modos de ressonância além do dipolar. Mais detalhes, cálculos e uma boa visão sobre espalhamento e absorção de partículas não esféricas podem ser obtidas no capítulo Além da Teoria de Mie<sup>[15]</sup>.

## 2.3 Aproximação dipolar

A interação entre luz e matéria pode ser feita de uma forma muito geral, se for assumido que ocorra apenas uma interação local. A polarização linear ( $P^{(1)}$ ) fornece esta

Figura 3 – Espectros dos coeficientes de  $Q_{ext}$  (extinção),  $Q_{sca}$  (espalhamento) e  $Q_{abs}$  (absorção). Para AgNPs, tamanho 20 nm e dispersas em água.



Fonte: Os autores.

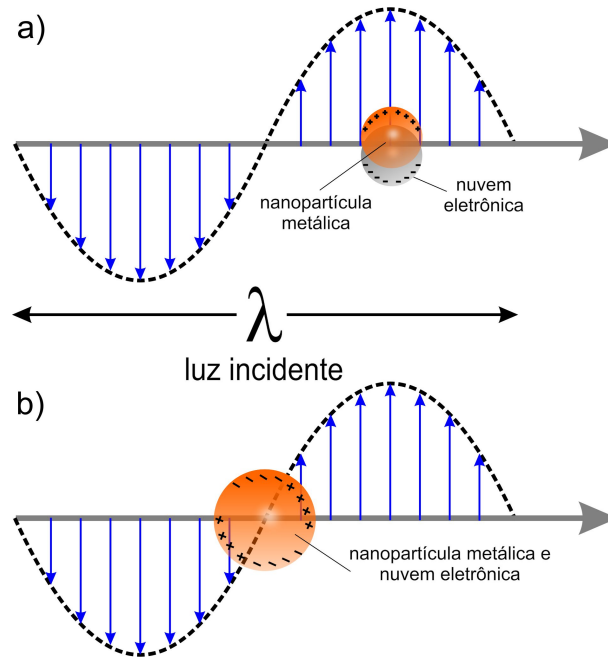
descrição, mas somente se for considerada radiações de baixas intensidades <sup>[51]</sup>:

$$P_i^{(1)}(r, t) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}^{(1)}(r - r', t - t') E_j^{loc}(r', t') dt' dr', \quad (2.7)$$

onde  $E^{loc}(r, t)$  é o campo elétrico local induzido pela perturbação externa atuando na posição  $r$  no instante  $t$ , enquanto o tensor  $G_{ij}^{(1)}(r, t)$  é a função de Green responsável pela resposta dinâmica do sistema na presença de um campo elétrico externo.

A teoria de Mie fornece uma solução exata para ondas planas interagindo com uma esfera metálica. Os campos eletromagnéticos são expandidos em contribuições multipolares e os coeficientes de expansão são encontrados aplicando-se as condições de contorno apropriadas para os campos eletromagnéticos na interface entre a nanopartícula metálica e o meio dielétrico. Para partículas pequenas, menores de 60 nm, é suficiente restringir a expansão multipolar, ao seu primeiro termo. Esta delimitação é a aproximação dipolar, também chamada de limite quasistático ou de Rayleigh. Neste caso, o campo elétrico interno da NP pode ser considerado uniforme (Figura 4a) e a partícula pode ser descrita como um dipolo elétrico. Esta aproximação é obtida, na equação (2.2), assumindo que  $x$  é pequeno o suficiente, então, podemos apenas considerar o primeiro termo,  $L = 1$ . Em nota,  $L = 0$  corresponderia à carga elétrica total das NPs igual a zero.

Figura 4 – Campo elétrico e distribuição de cargas para uma nanopartícula, (a) com tamanho muito menor e (b) comparável ao comprimento de onda da luz incidente.



Fonte: Os autores.

A escolha da aproximação dipolar, implica que os campos externos são apenas dependentes do tempo.

Para obtermos uma descrição microscópica da polarização linear, assumimos que as condições físicas do sistema não dependam apreciavelmente de  $k$ . Isto equivale a considerar que os vetores de onda obedecem à seguinte restrição:

$$|k||d| \ll 1, \quad (2.8)$$

onde  $|d|$  possui a mesma ordem das dimensões da NP. Assim podemos ignorar todos os cálculos que levam a dispersão espacial, ou seja, eliminarmos a dependência com  $r$  da equação (2.7)

$$P_i^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{ij}^{(1)}(\tau) E_j^{loc}(t - \tau) d\tau. \quad (2.9)$$

E utilizando mais alguns recursos matemáticos, como uso da função linear de Green, e reescrevendo na forma de uma transformada de Fourier, temos

$$P_i^{(1)}(\omega) = F[P_i^{(1)}(t)] = \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega). \quad (2.10)$$

Quando o limite de  $|k| \rightarrow 0$ , a equação (2.7) se reduz a equação (2.10). Então é fácil perceber que utilizando a aproximação dipolar, as funções ópticas lineares derivam da susceptibilidade linear ou a sua equivalente, a função dielétrica, tendo como única dependência a frequência  $\omega$ .

É possível redefinir a relação constitutiva entre a polarização macroscópica induzida  $P^{(1)}(\omega)$  e o campo aplicado  $E(\omega)$ , para relacionar a susceptibilidade macroscópica  $\chi^{(1)}$  com a polarizabilidade microscópica  $\alpha(\omega)$  [52,53]

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_m}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m}, \quad (2.11)$$

onde  $\epsilon$  é permissividade da NP metálica,  $\epsilon_m$  é a permissividade do meio dielétrico ao redor. O valor de  $\epsilon_{NP}$  é expresso como uma somatória da parte real e imaginária, i.e.,  $\epsilon_{NP} = \text{Re}(\epsilon_{NP}) + \text{Im}(\epsilon_{NP})$ .

A polarizabilidade representa a distorção do campo dipolar, em escala atômica, induzida pela interação com um campo oscilante externo. Assim, a resposta eletromagnética da partícula é confinada na polarizabilidade. Portanto, o campo externo passará por um máximo quando a polarizabilidade for maximizada. Porém, o parâmetro que tem dependência com a frequência é  $\epsilon = \epsilon(\omega)$  e conseqüentemente este  $|\alpha|$  será maximizado quando  $|\epsilon_{NP} + 2\epsilon_m|$  for um mínimo.

Como os fenômenos de extinção e espalhamento são fortemente dependentes da frequência, o modelo dipolar permite calcular a extinção e a seção de espalhamento e então ligá-los com a polarizabilidade [52,54].

Estas definições são aceitas para nanopartículas metálicas, esféricas e homogêneas, em um meio dielétrico, cujo diâmetro aproximado encontra-se no intervalo compreendido entre 10 a 60 nm [19,52].

### 2.3.1 Efeitos de tamanho e forma das NPs

As características espectrais de extinção na equação (2.2), como por exemplo, posição e forma da ressonância, não dependem diretamente do raio  $R$  das partículas. Mas apenas indiretamente, devido às dependências de tamanho na função dielétrica  $\epsilon(R, \omega)$ . Portanto, a posição de ressonância, altura e largura analisadas no espectro oferecem uma ferramenta experimental adequada para estudar as dependências de tamanho das funções dielétricas.

O tamanho das NPs tem uma grande importância nos processos de ressonância da SPR e, conseqüentemente, nas propriedades ópticas das NPs. Existem mecanismos diferentes que induzem a dependência do tamanho nas propriedades do SPR. Aqui iremos destacar os mecanismos predominantes, que têm a dependência em relação

ao intervalo de tamanhos das NPs que forem consideradas. Como uma abordagem geral, pode-se dividir em dois regimes correspondentes à NPs pequenas (razoavelmente menores que o comprimento de onda da luz) e as grandes, com tamanho comparável ao comprimento de onda (Figura 4).

Para partículas pequenas, somente a absorção tem um papel dominante podendo negligenciar o espalhamento. Cálculos foram realizados por meio do formalismo da Aproximação Discreta Dipolar conduzidos por El-Sayed e colaboradores [19], mostrando que para *AuNP* de 20 nm, não ocorre dispersão e as partículas apenas absorvem radiação.

Assim podemos supor que a NP é adequadamente descrita por um dipolo elétrico. A dependência do tamanho na SPR afeta principalmente a largura e intensidade da banda de ressonância, enquanto o efeito no comprimento de onda de ressonância é bastante reduzido [55,56]. Nesta faixa de tamanho, bem menores que o comprimento da luz, somente os efeitos intrínsecos são dominantes, e estão relacionados ao amortecimento das oscilações eletrônicas. Quando a SPR é excitada, os elétrons são amortecidos devido à interação com os núcleos e com a superfície, ou seja, são espalhados por ambas.

Na teoria clássica dos elétrons livres no metal, a dependência do tamanho com a função dielétrica [57] assume que, se o tamanho da partícula for comparável ou menor que o livre caminho médio dos elétrons, o espalhamento dos elétrons de condução da superfície da partícula resulta em um livre caminho médio efetivo reduzido  $L_{eff}$  que incrementa o amortecimento, por meio da relação conhecida como constante de amortecimento para os elétrons [58]:

$$\gamma_{eff} = \gamma_0 + A \frac{v_F}{L_{eff}}. \quad (2.12)$$

O primeiro termo ( $\gamma_0$ ) descreve o amortecimento devido ao espalhamento dos elétrons com os núcleos iônicos ou com a própria rede cristalina (fônons, defeitos ou impurezas). Indêpende do tamanho da NP, seu valor é dado por  $\gamma_0 = v_F/l_\infty$ , sendo  $v_F$  a velocidade dos elétrons de condução (velocidade de Fermi) e  $l_\infty$  é o livre caminho médio dos elétrons de condução do metal. O livre caminho médio é obtido pela regra de Mathiessen [49]. Este termo depende apenas da natureza do metal e da estrutura cristalina. Mas como é bem conhecido, nos chamados metais nobres, os valores destas grandezas são muito próximos. Para *Au* a 300 K temos  $v_F = 1,4 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $l_\infty = 30 \text{ nm}$  para  $\gamma = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  e para *Ag* temos  $v_F = 1,39 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $l_\infty = 52 \text{ nm}$  para  $\gamma = 2,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [59].

O segundo termo da equação (2.12) corresponde ao espalhamento dos elétrons oscilantes com a superfície da partícula. A constante  $A$  dependente da composição da NP e também leva em consideração as características do espalhamento da superfície. Normalmente é considerado como um parâmetro fenomenológico, embora é bem

estabelecido que depende das características da superfície, como a qualidade do cristal (defeitos ou impureza), átomos da superfície, estrutura eletrônica, etc. Mas, de forma geral, a influência da superfície na dinâmica dos elétrons é devido principalmente à alta relação superfície/volume das nanopartículas e, frequentemente, uma alta densidade de estados intermediários na superfície, resultante de defeitos extrínsecos e ligações pendentes. Desta forma, os elétrons que estão próximos à superfície da NP irão se dispersar com grande facilidade quando estas superfícies oscilarem [58,60]. Quanto maior for a velocidade dos elétrons oscilantes (que é aproximadamente a velocidade de Fermi), maior a quantidade de elétrons que irão se dispersar da superfície durante seu movimento (isto é, a espessura da camada de elétrons espalhados da superfície durante as oscilações). À medida que o tamanho da partícula aumenta, a fração de elétrons nesta casca próxima à superfície diminui e, portanto, o amortecimento total é reduzido. Assim, o amortecimento da superfície é proporcional à velocidade do Fermi no metal e inversamente proporcional ao raio da partícula [55,61].

Com o aumento do raio das NPs, as ressonâncias de ordem superior entram em ação na seção transversal de absorção, e as NPs com raio maior do que 50 nm não podem ser mais consideradas muito menores que o comprimento de onda. Assim, a partícula não é mais descrita por um dipolo (Figura 4(b)) e outros termos multipolares são necessários. Para  $R = 40 \text{ nm}$ , a oscilação do quadrupolo começa a se tornar claramente visível, e para  $R = 60 \text{ nm}$  até mesmo supera a contribuição do dipolo. Um aumento adicional no tamanho de partícula leva à ressonâncias de octupolo e para  $R = 100 \text{ nm}$  a ressonância de dipolo é desprezível quando comparada aos termos de quadrupolo e octupolo. Como consequência, a banda de ressonância de extinção se divide em vários picos: dois picos para o quadrupolo, três picos para um octupolo, e assim sucessivamente. Mas a situação difere para a seção transversal de extinção, onde o espalhamento dipolar continua valendo, ou seja, a contribuição dipolar determina este espectro [49].

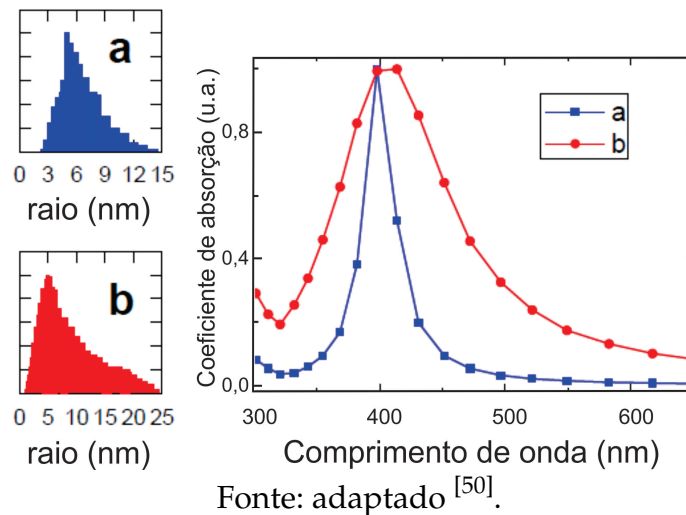
Conforme o tamanho das NPs forem aumentando ainda mais, os NPs não podem mais ser considerados como multipolos e os SPR se tornam ondas de propagação com modos bem definidos ou relações de dispersão. Estes são denominados SPR itinerantes e representam um tipo bastante diferente de fenomenologia [13,42].

A ressonância plasmônica tem uma dependência acentuada com a forma da partícula, como já foi citado para contribuições de ordem superior  $L > 1$  (Equações (2.1) e (2.2)). Se a partícula, por exemplo, for uma esfera achatada a ressonância pode ocorrer tanto no eixo maior, quanto no eixo menor, ou em ambos. Para o eixo maior, há um deslocamento no espectro para o vermelho, para o menor um deslocamento para o azul [62].

E ainda temos um efeito prático, quando temos uma polidispersão de tamanhos. O aumento do tamanho provoca mudanças intensas nas amplitude da seção transversal

da extinção da luz, devido a dispersão, neste contexto a diminuição da radiação. Para partículas de 20 nm a 40 nm, a forma do espectro de extinção ainda é semelhante à absorção (Figura 3), mas aumentando o tamanho ocorre um alargamento. De outra maneira, incrementando a largura da distribuição de tamanhos das NPs (Figura 5) induz um alargamento adicional e qualquer tipo de pico no espectro pode ser atenuado ou mesmo eliminado, se a largura à meia altura (FWHM) for aumentada acima de 50%. Como no caso da absorção, os espectros de extinção ficam insensíveis ao tamanho médio da NP para distribuições para uma faixa mais ampla de tamanho [49].

Figura 5 – Distribuição de tamanhos (lado esquerdo) e espectro de absorção (lado direito) para AgNPs com tamanho médio de 10 nm mas com diferentes dispersões. Calculado com base na Teoria de Mie, usando índice de refração do meio  $n_m = 1,5$ .



## 2.4 SPR e a constante dielétrica do meio

A constante dielétrica do meio tem um papel fundamental na ressonância de plasmon das NPs. Este comportamento está ligado aos espectros de absorção que podem ser simplificados, ao considerar somente a resposta dos elétrons livres. Para o caso da prata, pode-se obter expressões que descrevem o comportamento da SPR com a modificação do meio dielétrico em torno das NPs [45].

A parte real da constante dielétrica da NP, no modelo de Drude, é bem aproximada no limite  $\gamma \ll \omega$  por:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.13)$$

Utilizando a relação ( $\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m$ ) em (2.13), que foi utilizada para determinarmos a condição de ressonância para a extinção, conhecida como condição de Fröhlich,



obtém-se uma equação para a frequência  $\Omega$  em que ocorre o máximo da absorção de plasmon para NP esféricas:

$$\Omega^2 = \omega_p^2(\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)^{-1}, \quad (2.14)$$

Ainda pelo modelo de Drude e no limite  $\gamma \ll \omega$ , a parte imaginária da constante dielétrica da NP é dada por

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega^3}. \quad (2.15)$$

Então a ressonância de extinção, fica como

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c}(\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\Omega}{\epsilon_2(\Omega)}. \quad (2.16)$$

Utilizando as Equações (2.13) e (2.15) em (2.16) e substituindo a constante dielétrica do meio pelo índice de refração  $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c} n_m^3 \left( \frac{\omega_p^2}{\gamma(\epsilon_\infty + 2n_m^2)^2} \right). \quad (2.17)$$

Desta forma é possível observar pela equação (2.14) que a posição da ressonância será deslocada para o vermelho com o aumento do índice de refração do meio em torno da NP. Ou seja, suspensões coloidais com diferentes solventes apresentarão colorações também diferentes. Já a equação (2.17) informa que a secção de choque de extinção na posição de ressonância deve aumentar com o aumento do índice de refração.

Não somente o índice de refração do solvente em torno das NPs é responsável pelas modificações no espectro de absorbância, a literatura reporta <sup>[63]</sup>, a ocorrência de transferência de carga entre a NP e as moléculas do solvente em sua periferia. Lembrando que a frequência de Plasma é proporcional à densidade de elétrons livres,  $\omega_p^2 \sim N_e$ , a seção de choque de extinção será proporcional a este parâmetro eletrônico, conforme a equação (2.17) indica. Ainda, neste mesmo âmbito, a frequência em que ocorre o máximo da absorção de plasmon (eq. (2.14)) aponta um deslocamento para o azul do comprimento de onda caso a densidade de elétrons livres da nanopartícula aumente.

Quando as nanopartículas são estáveis na ausência de agentes surfactantes (algo um tanto difícil de se obter na prática), pode se considerar somente o índice de refração

do solvente, para aproximações. Mas quando a camada de surfactante é muito espessa ou o material possui um índice de refração alto, isto começa a interferir nas propriedades ópticas do coloide. As moléculas do surfactante em torno da nanopartícula formam um revestimento dielétrico. A equação (2.14) pode ser aperfeiçoada para levar em consideração a constante dielétrica desta camada

$$\Omega^2 = \omega_p^2 \left( \epsilon_\infty + 2\epsilon_m + \frac{2g(\epsilon_c - \epsilon_m)}{3} \right)^{-1}, \quad (2.18)$$

com  $\epsilon_c$  sendo a constante dielétrica da camada do surfactante e  $g$  a fração volumétrica do revestimento dielétrico [64].

### 3 Geração de calor em nanopartículas

O aumento de temperatura dentro da amostra é resultado do relaxamento não-radiativo dos estados excitados produzidos pela absorbância do feixe de excitação. Então para as NPs, toda a energia do fóton é absorvida e convertida em calor. Mas, como a fluorescência remove energia do sistema na forma de um fóton assim é necessário contabilizar o calor depositado na amostra quando ela for altamente fluorescente <sup>[65]</sup>. Normalmente é utilizado baixa potência no laser, assim podem ser negligenciados outros tipos de efeitos como espalhamento Raman, reação fotoquímica <sup>[66]</sup> e outros.

A quantidade média de energia perdida por fluorescência por fóton absorvido é dada pelo produto do rendimento quântico de fluorescência,  $\theta_{fluo}$ , com a energia média de um fóton emitido,  $\langle \nu \rangle$ . A energia restante é convertida em calor. Se  $A$  é a absorbância da amostra e  $N$  é o número de fótons por pulso do laser, então o calor depositado na amostra é dado por <sup>[67]</sup>

$$E_{term} = [N(1 - 10^{-A})][h(\nu_{exci} - \theta_{fluo}) \langle \nu \rangle], \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo após a igualdade corresponde o número de fótons absorvidos e o segundo termo corresponde à energia térmica média produzida por cada fóton absorvido. É possível observar que a energia térmica depositada na amostra pode ser bastante grande, mesmo para casos onde a amostra seja altamente fluorescente, se o comprimento de onda de excitação for significativamente menor do que o comprimento de onda médio de emissão <sup>[68]</sup>.

Na ausência de transformações de fase, a distribuição de temperatura em torno das NPs opticamente estimuladas é descrita por uma equação usual de transferência de calor:

$$\frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = D\nabla^2 T(r, t) - v \cdot \nabla T(r, t) + \frac{1}{\rho C_p} Q(r, t), \quad (3.2)$$

onde  $r$  é a coordenada espacial e  $t$  o tempo. As demais variáveis são os parâmetros da amostra como  $\rho$  densidade,  $C_p$  calor específico a pressão constante.  $T(r, t)$  é a mudança de temperatura local, na amostra com uma velocidade  $v$  (perpendicular ao eixo de excitação). A constante  $D = k/\rho C_p$  é a difusividade térmica do meio. Os termos do lado direito da equação (3.2) representam respectivamente, os efeitos da difusão térmica, circulação do fluido e absorção de calor devido o feixe de excitação <sup>[17]</sup>.

Resolvendo a equação (3.2), é possível determinar a distribuição de temperaturas no meio. Utilizando condições de contorno, com o feixe do laser se propagando através do meio na direção  $z$  e com um fluxo confinado na direção  $x$ , a equação diferencial (3.2) agora para coordenadas cartesianas  $T(x, y, t)$ , sendo  $x$  e  $y$  perpendiculares a  $z$ , fica

$$\frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t} = D\nabla^2 T(x, y, t) - v_x \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial x} + \frac{1}{\rho C_p} Q(x, y, t). \quad (3.3)$$

A função  $Q(r, t)$  representa a intensidade de calor local, em função da posição e temperatura, ou seja, uma fonte de energia proveniente da luz dissipada nas NPs:

$$Q(r, t) = \langle j(r, t) \cdot E(r, t) \rangle_t, \quad (3.4)$$

onde  $j(r, t)$  é a densidade de corrente e  $E(r, t)$  é o campo elétrico. Assumimos que este sistema esta sendo excitado pelo campo elétrico de um laser, com um perfil de intensidade radialmente simétrico ao feixe. Esta relação é dada em função de uma distância radial a partir do eixo de propagação do feixe, e também em função do tempo de exposição do feixe

$$I(r, t) = \frac{2P_e}{\pi\omega_{0e}^2} \exp(-2r^2/\omega_{0e}^2), \quad (3.5)$$

onde  $I(r, t)$ ,  $P_e$  e  $\omega_e$  são respectivamente a intensidade, a potência total e a cintura (largura) do feixe de excitação. É válido ressaltar que a função  $I(r, t)$ , segue a relação conhecida como Lei de Beer-Lambert  $I \simeq I_0(1 - \alpha l)$ , onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica e  $l$  a espessura da amostra. Se a luz é ligada em  $t = 0$ , a intensidade será  $I(r, t)$  para um  $t > 0$  e 0 para  $t < 0$ .

### Aquecimento do meio devido a uma única NP

Considerando uma única NP esférica de raio  $R_{NP}$ , a equação (3.2) pode ser resolvida por métodos analíticos<sup>[69]</sup>. Em um regime de estado estacionário, a temperatura ao redor de uma NP pode ser descrita por

$$\Delta T(r_0) = \frac{V_{NP} Q}{4\pi k_0 r_0}, \text{ para } (r_0 > R_{NP}), \quad (3.6)$$

$r_0$  é a distância a partir do centro de uma NP,  $k_0$  é condutividade térmica do meio e  $V_{NP}$  é o volume da NP.

É possível calcular a geração de calor  $Q$ , do meio ao redor da NP, assumindo que o comprimento de onda incidente é muito maior do que o raio da NP ( $\lambda \gg R_{NP}$ ).

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im}\varepsilon_{NP}, \quad (3.7)$$

$E_0$  é a amplitude da radiação incidente,  $\varepsilon_{NP}$  e  $\varepsilon_0$  são as constantes dielétricas da NP e do meio respectivamente.

O aumento máximo na temperatura ocorre na superfície da NP,  $r_0 = R_{NP}$  e é dado por:

$$\Delta T_{max}(I) = \frac{R_{NP}^2}{3k_0} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im}\varepsilon_{NP} \frac{8\pi \cdot I}{c \sqrt{\varepsilon_0}}, \quad (3.8)$$

onde  $I$  é a intensidade de luz que chega a NP. Esta equação permite obter uma dependência da temperatura com o tamanho da NP,  $\Delta T_{max} \propto R_{NP}^2$ .

Assim, é possível inferir uma dependência do tamanho ao aumento de temperatura, que é atribuída a taxa total de geração de calor e por transferência de calor através da superfície da NP. Esta taxa de geração de calor e o aumento de temperatura dependem das propriedades físicas da amostra. A parte imaginária da constante dielétrica mostra esta relação.

Palik et al <sup>[70]</sup> mostraram que a taxa total da geração de calor ( $q_{tot} = V_{NP}Q$ ) para nanopartículas metálica em água, com  $R_{NP} = 30nm$ , apresenta um típico pico na banda de plasmon <sup>[17]</sup>. O efeito de aquecimento pode ser ampliado na presença de várias nanopartículas. São dois mecanismos de interação entre as nanopartículas responsáveis pelo processo de aquecimento: i) efeito acumulativo; e ii) interação de coulombiana.

Este efeito acumulativo surge da adição de fluxos de calor gerados por nanopartículas isoladas, e é descrito pela equação (3.2) de difusão térmica. A fonte de energia nesta equação deve ser escrita como a soma sobre todas as nanopartículas

$$Q(r, t) = \sum_i Q_i(r, t), \quad (3.9)$$

onde  $Q_i(r, t)$  descreve a geração de calor da  $i$ -ésima NP. Este efeito foi observado no estudo experimental relatado por Richardson <sup>[71]</sup> sobre o derretimento de gelo com AuNPs.

Os estudos de Richardson <sup>[17]</sup> mostraram resultados preliminares para duas nanopartículas, onde o calor gerado pela interação interpartícula é diferente do gerado por uma partícula isolada. Este efeito é devido a diferentes orientações dos campos

elétricos no interior das NPs. Assim, a dissipação do calor pode aumentar ou diminuir, dependendo da polarização da luz incidente. Se os pares de NP estão em solução e orientadas aleatoriamente, a geração de calor média pode ser aumentada ou reduzida. O efeito também pode surgir do deslocamento da ressonância de plasmon resultante da interação colombiana interpartículas. No trabalho de Richardson, foi considerado uma distância entre partículas relativamente grande, sendo assim, efeitos de interação tornam-se relativamente pequenos. Mas se for considerado distâncias interpartículas menores, a interação poderá se tornar muito maior. Estes resultados sugerem que, aglomerados de nanopartículas metálicas podem significativamente afetar a geração de calor total <sup>[72]</sup>.

## 4 Fundamentos da Lente Térmica

### 4.1 Lente Térmica

Nos experimento de LT, o perfil do calor,  $Q(r)$ , é proporcional a intensidade do perfil gaussiano do feixe de excitação <sup>[73]</sup>

$$I_e(r) = \frac{2P_e}{\pi\omega_e^2} \exp(-2r^2/\omega_e^2), \quad (4.1)$$

$P_e$  é a potência do feixe de excitação, com raio  $\omega_e$  sobre a amostra.

A equação de condução de calor permite obter na amostra a evolução temporal do perfil de temperatura  $T(r, t)$ . E experimentalmente, foi observado que uma mudança na temperatura leva a uma mudança no índice de refração de um meio. Se o índice de refração de um meio na temperatura  $T$  é  $n_0(T)$ , o valor do índice de refração em uma temperatura  $T + \Delta T$  pode ser escrito como <sup>[74]</sup>

$$n(T + \Delta T) = n_0(T) + \frac{dn}{dT} T, \quad (4.2)$$

$dn/dT$  é o coeficiente termo-óptico. Quando a luz atravessa um meio absorvente, a energia eletromagnética absorvida do feixe é parcialmente convertida em calor por processos de relaxação não-radioativos, que leva o aquecimento do meio conforme foi demonstrado na seção anterior.

Muitos trabalhos teóricos sobre a LT podem ser encontrados na literatura <sup>[68][75][76][77]</sup>. Estas descrições teóricas do modelo atendem diversas configurações experimentais, gerados por diferentes feixes de excitação, pulsado ou contínuo e para diferentes geometrias como feixe único ou duplo feixe, e configurações cruzadas ou colineares.

Neste trabalho apresentaremos uma teoria geral apresentada por Gupta <sup>[76]</sup>, para ilustrar a teoria de LT para um experimento de LT colinear, que pode ser utilizada para muitas outras condições experimentais.

Como essa abordagem é responsável por diferentes geometrias e tipos de feixe de excitação (pulsado e CW). Todas essas variações devem ser consideradas ao resolver a equação de difusão térmica não estável (equação 3.2). A origem da fonte de calor  $Q(r, t)$  depende primeiramente do modo de excitação e outros parâmetros experimentais. Este

termo representa a produção de calor por unidade de tempo e do volume da amostra devido a absorção do feixe de excitação, e o processo subsequente de desexcitação sem emitir radiação dos átomos ou moléculas da amostra. Estas dependências podem ser resumidas ao assumir que a transmitância é aproximadamente 1, que são valores usuais para moedidas de LT, i.e., a amostra deve ser fina o bastante para que a luz a atravesse sem diminuir a sua intensidade. Outra condição é que absorvição das luz pelas NPs permaneça constante durante a excitação.

A solução da equação (3.2) informa o aumento de temperatura no interior da amostra com uma dependência temporal, permitindo assim o cálculo do gradiente do índice de refração, que passa a atuar sobre o feixe do laser como um novo elemento óptico, ou seja, surge o feito de LT. A mudança relativa na intensidade da luz do feixe de prova é conhecida como sinal da LT  $\left(S = \frac{S(t) - S(0)}{S(0)}\right)$ , e tem a mesma dependência temporal que a equação (3.5), ou seja, o tempo que a amostra fica exposta ao feixe do laser. Quando esta mudança for modulada por um feixe de excitação com frequência  $\omega_m$ , pode ser obtida por

$$S(t) = -4 \frac{2,303PAz_1}{\pi\rho c_p} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) \int_0^t \frac{(1 + \cos\omega_m\tau)}{[\omega_e^2 + 8D(t-\tau)]^2} \times \left[2 - \frac{4[x - v_x(t-\tau)]^2}{[\omega_e^2 + 8D(t-\tau)]}\right] e^{-2[x-v_x(t-\tau)]^2/[\omega_e^2+8D(t-\tau)]d\tau} \quad (4.3)$$

onde  $A$  é a absorbância da amostra,  $z_1$  é a distância entre a posição da amostra e a cintura do feixe, e  $\omega_e$  é o raio da cintura do feixe de excitação. O fator 2,303 surge da absorbância  $A = \log_{10}(\Gamma)$ , onde  $\Gamma$  é a transmitância. Então  $\Gamma = \exp(-\alpha_0 l)$  e  $A = 0,4343\alpha l$  [77].

Monson et al. [78] discutiram a evolução temporal da temperatura em mais detalhes utilizando métodos computacionais, assumindo como meio o  $N_2$  (Nitrogênio), eles conseguiram determinar a velocidade de circulação ( $v_x$ ) para várias concentrações. Mas na grande maioria do estudos de LT, o fluido é considerado estacionário. Então para uma amostra sem fluxo ( $v_x = 0$ ) e com um feixe de excitação sem modulação ( $\omega_m = 0$ ), a equação acima é reduzida a

$$S(t) = -2 \frac{2,303PAz_1}{\pi k \omega_e^2} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right) \frac{1}{(1 + t_c/2t)}, \quad (4.4)$$

Permitindo ser desenvolvida para o caso onde a amostra está posicionada a uma distância confocal ( $z_c = \pi\omega_p^2/\lambda$ ) da cintura do feixe de prova, onde  $\lambda$  representa o comprimento de onda do feixe de prova e  $\omega_p$  a sua cintura.



A constante  $t_c$  é o tempo característico da formação da LT, ou de uma maneira mais exata, tempo característico da difusão térmica. Este tempo tem dependência direta com a cintura do feixe de excitação  $\omega_e$  na amostra, com difusividade térmica  $D$ , e com os demais parâmetros envolvidos nos experimentos e pode ser expresso como

$$t_c = \frac{\omega_e^2 \rho c_p}{4k} = \frac{\omega_e^2}{4D}. \quad (4.5)$$

O modelo parabólico proposto por Gordon et al, demonstra uma boa aproximação do comportamento geral da LT. Mas fora da área de excitação, o índice de refração não apresenta perfil parabólico assim não pode ser considerada uma lente fina. Um detalhamento quantitativo mais preciso da LT, pode ser obtido ao considerar a natureza aberrante da LT, e utilizando a teoria de difração para derivar a expressão para mudanças na intensidade do perfil do feixe do laser e conseqüentemente o sinal da LT isto é,

$$S(t) = -\frac{2,303PA}{k\lambda} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right) \tan^{-1} \left[ \frac{1}{(1 + t_c/t) \sqrt{3}} \right]. \quad (4.6)$$

Desta forma temos o que passou a ser chamado de modelo aberrante da LT, que prevê um sinal máximo quando a amostra esta posicionada a uma distância  $z_1 = z_c \sqrt{3}$  a partir da cintura do feixe, e demonstra que o modelo parabólico maximiza o sinal da LT por um fator de  $1/\tan^{-1}(1/\sqrt{3})$ . A aplicação deste modelo é muito importante em experimentos de lentes térmicas de feixe duplo, com uma configuração de modo descasado (*mismatched*). Nesta configuração, a natureza aberrante da LT é mais pronunciada devido ao fato de que a LT é formada no foco do feixe de excitação no interior da amostra, e o raio do feixe  $\omega_e$  é muito menor do que o raio do feixe de prova  $\omega_p$  na amostra.

É possível determinar as alterações na intensidade do feixe de prova ( $I$ ), com base no modelo aberrante, pela equação

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \theta \tan^{-1} \left( \frac{1}{(1 + t_c/t) \sqrt{3}} \right) + \left[ \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left( \frac{1}{(1 + t_c/t) \sqrt{3}} \right) \right]^2 + \left[ \frac{\theta}{4} \ln \left( \frac{(1 + t/t_c)^2 + 1/3}{(2 + t_c/t)^2} \right) \right]^2 \right\}, \quad (4.7)$$

os termos de alta ordem são normalmente negligenciados, pelo fato de  $\theta$  na maioria dos casos se menor do que 0,1 e

$$\theta = \frac{2.303P\alpha}{k\lambda} \left( -\frac{\partial n}{\partial T} \right). \quad (4.8)$$

Para o modo descasado da LT com um duplo feixe, foi derivado um modelo geral introduzindo a razão do *spot* do feixe de prova e de excitação no interior da amostra ( $m = (\omega_p/\omega_e)^2$ ) e a descrição dos parâmetros da posição da amostra em relação a cintura do feixe de prova é dado por

$$V = \frac{z_1}{z_c}, \quad (4.9)$$

sendo  $z_1$  a posição da curvatura do feixe de prova e  $z_c$  é a distância confocal do feixe de prova ( $z_c = \omega_0^2 \lambda$ ), onde  $\omega_0$  é a cintura do feixe de prova.

Para uma condição onde se alcance o estado estacionário ( $t \gg t_c$ ) e para pequenas absorbâncias ( $A < 0,1$ ), o sinal da LT para um experimento de duplo feixe pode ser expresso por

$$S(t) = -2 \frac{2,303 P \alpha z_1}{\pi k \omega_e^2} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right) \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right). \quad (4.10)$$

Quando ambos os feixes de prova e excitação estiverem dentro da amostra, com a mesma cintura ( $m = 1$ ) e a amostra estiver posicionada em  $z_1 = z_c \sqrt{3}$ , ou seja,  $V = \sqrt{3}$ , a expressão geral será a mesma da equação (4.7) quando  $t = \infty$ , isto é, a LT atingirá o estado estacionário. Caso contrário a equação (4.7), passará a ser descrita como

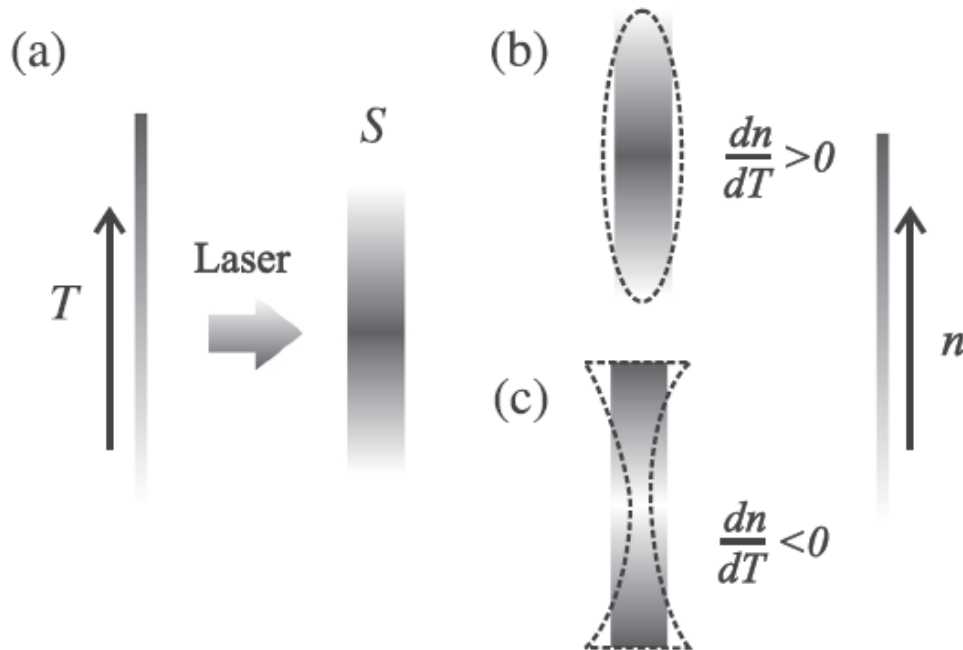
$$I(z, t) = I(0) \left( 1 - \theta \tan^{-1} \left( \frac{2mV}{[(1 + 2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2. \quad (4.11)$$

Na aproximação paraxial, a amostra se comporta como uma lente esférica. Gordon e colaboradores<sup>[79]</sup> mostraram que a distância focal  $f_{th}$  da LT induzida é uma função do tempo, e que após um período transitório de vários milissegundos para líquidos, esta distância focal pode ser escrita

$$f_{th} \propto \frac{n_0 k \omega}{P_0 b \alpha (dn/dT)}, \quad (4.12)$$

onde  $P_0$  é a potência do feixe do laser,  $k$  é a condutividade térmica ( $W/cm^\circ C$ ),  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptico ( $cm^{-1}$ ),  $\omega$  é o raio do feixe Gaussiano na posição da amostra. A LT será convergente ( $f_{th} > 0$ ) quando  $dn/dT > 0$  ou divergente ( $f_{th} < 0$ ) quando  $dn/dT < 0$  ver Figura 6.

Figura 6 – a) Perfil espacial de temperatura em uma amostra  $S$  é mostrado em escala cinza. O perfil espacial do índice de refração é mostrado em escala cinza para coeficientes termo-ópticos (b) positivo e (c) negativo.



Fonte: adaptado [74].

## 4.2 Feixe Gaussiano

Um feixe gaussiano é o termo utilizado para descrever um feixe limitado de difração de uma radiação coerente, cuja energia permanece concentrada próximo ao eixo de propagação e decai de acordo com uma função Gaussiana.

Kogelnik et al [80][81] mostraram que os detalhes de como o feixe gaussiano é propagado no espaço livre são facilmente derivados da equação de onda. Próximo ao eixo óptico, a distribuição de amplitude  $A(r, z)$  de um “modo gaussiano fundamental” ( $TEM_{00}$ ) é descrita por uma equação do tipo (3.5).

Como o feixe Gaussiano se propaga no espaço, os efeitos da difração fazem com que ele se expanda e divirja lentamente, de forma que tanto o raio do *spot* ( $w_0$ ) e o raio de curvatura ( $R$ ) variem lentamente com a coordenada  $z$ . As equações que regem esses dois parâmetros são derivadas da equação da onda, ficando

$$w(z) = w_0 \left[ 1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.13)$$

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{\pi w_0^2}{\lambda z} \right)^2 \right]. \quad (4.14)$$

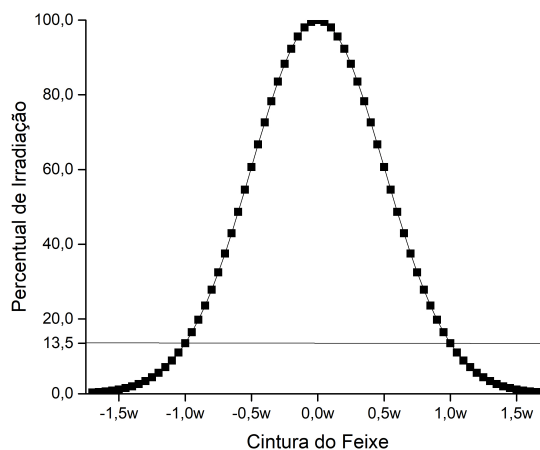
A equação (4.13) descreve o raio  $w(z)$ , no qual a amplitude do campo elétrico (intensidade da luz) cai para 37%(1/e) em relação ao seu valor máximo sobre o eixo ( $r = 0$ ) de propagação e a irradiância ou intensidade para 86,5%(1/e<sup>2</sup>) de toda a energia contida no feixe. O termo  $R(z)$  representa de uma maneira usual o raio de curvatura das superfícies de fase constante, com as frentes de onda viajando na direção +z.

Os feixes gaussianos não divergem linearmente. Próximo a cintura do feixe, o ângulo de divergência é extremamente pequeno; longe da cintura, o ângulo de divergência se aproxima do limite assintótico descrito acima e que também pode ser observado na Figura 9.

É fácil notar que a intensidade do campo elétrico é maior no foco, do que na região de campo distante onde o feixe se expande. Mas a energia total dentro do feixe permanece a mesma para todos os valores de  $z$  (na ausência de um meio que absorva ou amplifique). Nesta região o raio do feixe abrange (  $1 - e^{-2} = 0,86$ ) da potência do feixe. No modo transversal ou fundamental,  $TEM_{00}$ , o perfil de intensidade de um feixe gaussiano equação (4.15) é proporcional a uma gaussiana, que pode ser verificado na Figura 7 que representa a distribuição de irradiação a partir do eixo central, e na Figura 8 que mostra a distribuição espacial do feixe Gaussiano.

$$I(r, z) = I_0 e^{-2r^2/w^2(z)} \quad (4.15)$$

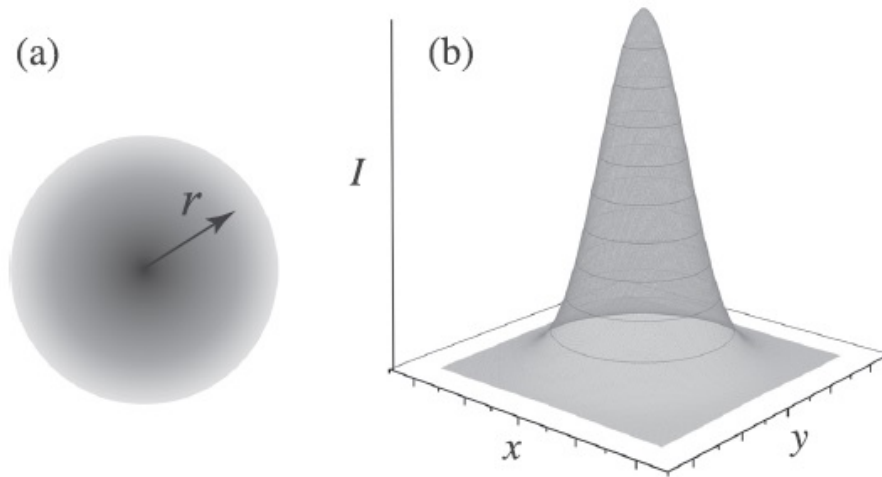
Figura 7 – Perfil de intensidade de um feixe gaussiano.



Fonte: Os autores.

A região central de comprimento  $2z_0$ , sobre a qual a seção transversal do feixe permanece praticamente constante, é normalmente referenciada como “campo próximo” e a região divergente da assíntota como “campo distante”. E  $z_0$  é a distância confocal,

Figura 8 – Esquema do *spot* de um feixe Gaussiano em modo  $TEM_{00}$ ;  $r$  é a distância radial do centro do feixe, que se propaga na direção do eixo  $z$  (perpendicular ao plano da figura), (b) É um gráfico tridimensional da intensidade ( $I$ ) do feixe gaussiano com o máximo em  $x=y=0$ .



Fonte: adaptado [74].

ou comprimento de Rayleigh definido por

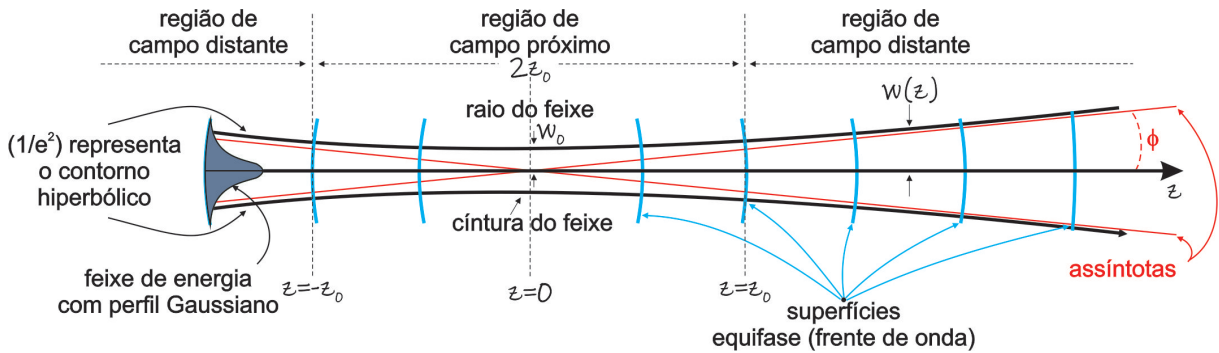
$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (4.16)$$

ou a distância sobre a qual o raio do feixe se espalha por um fator de  $\sqrt{2}$ , ou

$$w(z_0) = \sqrt{2}w_0. \quad (4.17)$$

A Figura 9 ilustra o comportamento desses parâmetros quando plotados no plano  $yz$ . É possível observar a curva que representa a região cuja amplitude cai para  $1/e^2$  é uma hipérbole, quanto mais próxima ao eixo  $z$  temos a cintura do feixe ( $2w_0$ ) em  $z = 0$  e cuja as assíntotas estão em um ângulo  $\phi = \pm \frac{\lambda}{\pi w_0}$  em relação ao eixo  $z$ .

Figura 9 – Propagação e variação do tamanho do *spot*  $w(z)$  de um feixe Gaussiano.



Fonte: adaptado [82].

### 4.3 Z-Scan resolvida no tempo

A técnica de Z-Scan proposta por Sheik-Bahae et al. [33], explora a indução de uma lente em um meio quando sobre ele incide um único feixe com perfil espacial Gaussiano ( $TEM_{00}$ ). A amostra se move através da região focal do feixe, e na mesma direção de propagação. Para um meio com absorção óptica não desprezível no comprimento de onda da luz incidente, o índice de refração correspondente pode ser escrito como equação (4.2).

Durante a passagem do feixe de luz Gaussiano através da amostra, a luz é absorvida, induzindo o aquecimento local por relaxamento não radiativo com um perfil aproximadamente parabólico (GORDON et al. [79]) e um tempo característico da ordem de milissegundos. Geralmente, a luz transmitida pela amostra tem artefatos que surgem de efeitos ópticos lineares tanto da amostra como do porta amostra. Um exemplo é o espalhamento da luz produzido por imperfeições que possa ter o vidro com o qual é confeccionado o porta amostra.

Oliveira et al. [83] propuseram realizar uma varredura de Z-Scan com resolução temporal para limpar o sinal das contribuições espúrias. A transmitância normalizada  $\Gamma_N$  da amostra ao longo do eixo de propagação (eixo  $z$ ) em função da sua posição  $z$  e após um tempo de irradiação  $t$  é definido

$$\Gamma_N(z, t) = \frac{S(z, t)}{S(z, t = 0)} \quad (4.18)$$

$S(z, t)$  é o sinal do fotodetector posicionado no campo distante e centrado no eixo de propagação. Para um meio com uma resposta óptica não linear de origem térmica não

muito intensa,  $\Gamma_N(z, t)$  é dada por Cupp et al. [84]

$$\Gamma_N(z, t) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{(1+x^2)t_{c0}}{2t}} \right] \frac{2x}{1+x^2} \right\}^{-1}, \quad (4.19)$$

onde  $\theta$  é o parâmetro do ajuste e está relacionado com a intensidade da formação da LT, dado por:

$$\theta = \frac{\alpha_0 P d}{k \lambda} \frac{dn}{dT}, \quad (4.20)$$

em que  $d$  é o comprimento da amostra,  $P$  é a potência do feixe,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $\alpha_0$  é a absorção linear,  $x = z/z_0$ ,  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh do feixe,  $t_{c0} = \frac{\omega_0}{4D}$  é o tempo de difusão característico,  $D$  é difusividade térmica e  $\omega_0$  é a cintura do feixe. O sinal e a magnitude de  $dn/dT$  podem ser obtidos inequivocamente por meio da técnica de Z-Scan, coletando a intensidade por uma íris de pequena abertura posicionada ao longo da direção de propagação do feixe após a amostra e longe desta, como mostrado na Figura 9.

A equação (4.19) pode ser utilizada para dois tipos de medidas, o ajuste da evolução temporal da transmitância,  $\Gamma_N(t)$ , no estudo da formação da LT, para um valor fixo de  $z$ , e também para uma medida de Z-Scan,  $\Gamma_N(z)$ , considerando um valor fixo para  $t$ .

O coeficiente  $\theta$  está relacionado ao índice de refração não linear  $n_2$ , presente na expressão do índice de refração:  $n = n_0 + n_2 I$ , segundo a expressão

$$n_2 = \frac{\lambda \varepsilon_0 c n_0}{2\pi I_0 d} \theta, \quad (4.21)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade do espaço livre (vácuo),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $I$  é a intensidade do laser e  $I_0$ , é a intensidade na cintura do feixe.

# Materiais e métodos



## 5 Síntese das Amostras

Neste capítulo apresentaremos a metodologia empregada para confecção das amostras, bem como os mecanismos que envolvem a síntese das nanopartículas de uma forma geral.

A primeira síntese conhecida de nanopartículas, pelo menos utilizando uma metodologia científica, foi realizada por Michael Faraday - e é relatado na sua obra "Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light". Para Faraday obter um coloide de ouro estável, utilizou Tri-iodeto de Fósforo (PI<sub>3</sub>) para reduzir o Cloreto de Ouro (AuCl), e Sulfeto de Carbono (CS) como agente estabilizante <sup>[85]</sup>.

Para produzir nanopartículas, temos duas rotas possíveis para a síntese: "*top down*", quase sempre processos físicos, sem controle a nível atômico/molecular, e.g., ablação laser; e "*bottom up*", onde a estrutura é montada passo a passo a partir de um átomo/molécula ou uma semente de nucleação. Neste trabalho utilizamos a segunda rota, que é uma variação do método introduzido por Turkevich <sup>[86]</sup>, para síntese de ouro coloidal.

Este método, que é um tipo de método de redução química, produz partículas esféricas com um diâmetro médio de 20 nm. O valor real do tamanho médio pode variar ligeiramente em cada preparação, dependendo dos critérios adotados durante a síntese. Em temperaturas mais altas o processo de nucleação começa antecipadamente, e quanto maior o tempo de síntese, mais as nanopartículas irão crescer. Mas ainda assim, o método de Turkevich mantém uma distribuição de tamanhos, na faixa de 10% <sup>[87][86]</sup>.

Existem vários métodos de síntese química, mas um dos mais explorados e estudados são os de redução química. Este método é de baixo custo, tanto pelo aparato experimental necessário para a síntese, bem como o dos precursores utilizados. O método de redução química também permite um maior controle das nanopartículas a nível de forma, tamanho, revestimento e estabilização. Mas apesar de todas estas vantagens, as variáveis que precisam ser controladas são muitas. Por isso boa parte dos artigos publicados na área de nanopartículas/nanofluido (Figura 1), estão relacionados com o processos de síntese.

O método de síntese utilizado foi o de condensação, por meio do processo de redução química de sais metálicos em solução aquosa com e sem agente estabilizante. Todos os produtos químicos utilizados no presente trabalho são de pureza analítica e foram utilizados da maneira como foram adquiridos, sem nenhum tipo de purificação

adicional. Foi utilizada água ultra-pura, para dissolver os precursores.

Basicamente o método consiste em dissolver e misturar os precursores (sal iônico, redutor e estabilizante), e elevar sua temperatura até um ponto pré-estabelecido com uma agitação vigorosa e constante, até que ocorra uma mudança na coloração da solução. Parâmetros como pH, concentração dos precursores, temperatura e tempo de síntese, podem alterar a forma e o tamanho das NPs. Foram testadas muitas maneiras de melhorar a qualidade do coloide resultante, dentro das possibilidades laboratoriais. Por fim, das várias tentativas possíveis, a que mais se adequou foi manter a temperatura em ponto de ebulição e controlar o tempo total da síntese. Desta maneira, obteve-se uma nanofluido estável, por um período superior a 36 meses.

A Figura 10 ilustra um possível processo de nucleação e crescimento em função do tempo, para uma rota de síntese química. A nucleação ocorre somente quando a saturação atinge um certo valor acima da solubilidade, que corresponde à barreira definida pela energia de Gibbs, para a formação de núcleos.

As taxas de nucleação são geralmente descritas por um termo na forma  $J \approx e^{-E_a/k_B T} e^{-\Delta G(R)/k_B T}$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. O primeiro termo exponencial descreve barreiras cinéticas com energia  $E_a$  (como dissolução de íons e rearranjos estruturais), e o segundo é a barreira termodinâmica, onde  $\Delta G(R)$  designa a energia livre total de Gibbs de uma partícula crescendo a partir de uma solução <sup>[41][88]</sup>.

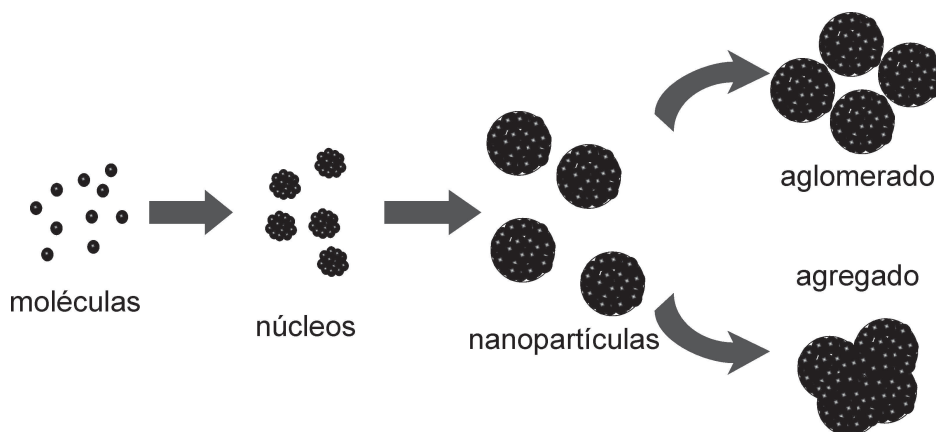
$$\Delta G(R) = 4\pi R^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi R^3 g_v, \quad (5.1)$$

onde  $R$  é o raio do núcleo,  $\gamma$  a sua energia superficial e  $g_v$  é o ganho de energia livre por unidade de volume na formação do núcleo. Para crescer, o núcleo tem que superar a barreira de energia termodinâmica

$$\Delta G_C = \frac{16}{3}\pi \frac{\gamma^3}{g_v^2}. \quad (5.2)$$

Após a nucleação inicial, a concentração diminui reduzindo também a energia livre de Gibbs. Quando a concentração diminui abaixo deste valor que corresponde à energia crítica, não se tem mais formação de núcleos. Então ocorre o crescimento, que continua até que se estabeleça um novo equilíbrio de concentração ou solubilidade.

Figura 10 – Mecanismo de produção de nanopartículas usando métodos de fase de vapor ou coloidal. Os métodos diferem no modo como as moléculas de partida são geradas, por vaporização ou por reação química. Os núcleos podem ser amorfos ou cristalinos, que levam a nanopartículas amorfas ou cristalinas. Devido à sua instabilidade intrínseca, as nanopartículas podem formar aglomerados que podem ser facilmente redispersos ou agregados não dispersíveis.



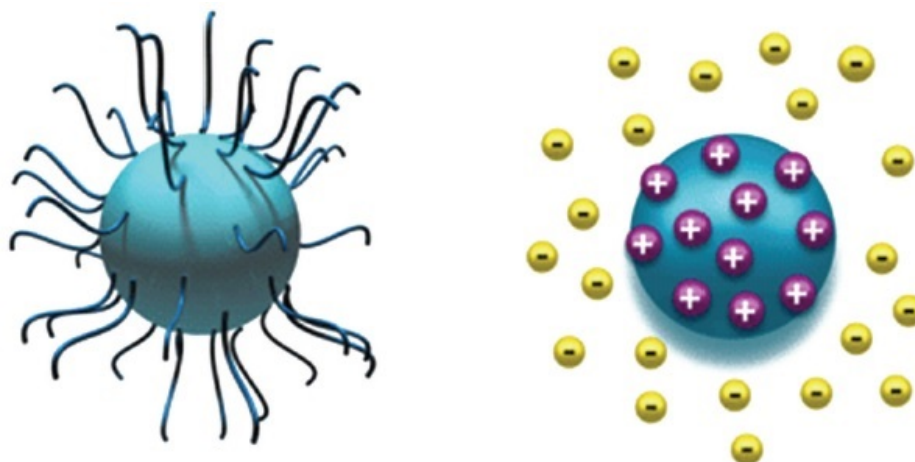
Fonte: adaptado <sup>[89]</sup>.

No penúltimo estágio da Figura 10, as nanopartículas já estão completamente formadas. Mas devido a atrações eletrostáticas, as partículas podem aglomerar ou agregar.

Desta maneira podemos afirmar que, os nanofluidos não são uma simples mistura de partículas sólidas num meio líquido. Pelo simples fato de que com o passar do tempo, estas partículas tendem a sofrer algum tipo de atração elétrica devido à sua atividade superficial. Então a estabilidade do nanofluido é essencial, não só a nível de sedimentação, que pode causar uma obstrução nos canais por onde esse fluido possa circular, mas também a nível de propriedades termofísicas, como a condutividade térmica ou propriedades ópticas, índices de absorção ou refração. Para contornar esta dificuldade fundamental na sínteses de NPs, é necessário atribuir uma camada isolante à elas.

A estabilização estérica, também chamada de estabilização polimérica (Figura 11a), é um método amplamente utilizado na estabilização de dispersões coloidais. Além deste método, também pode ser utilizado a estabilização eletrostática (Figura 11b). Mas entres os dois, a estabilização polimérica oferece algumas vantagens sobre a estabilização eletrostática: i) é possível re-dispersar as partículas; ii) suporta altas concentrações, i.e., o meio pode em teoria ser esgotado; iii) não é sensível a eletrólitos <sup>[90]</sup>.

Figura 11 – a) Estabilização estérica, b) Estabilização eletrostática (o sinal das cargas elétricas podem também estar com o sinal trocado entre o núcleo da NP e o revestimento).



Fonte: adaptado <sup>[91]</sup>.

## 5.1 Síntese de Nanofluido de Prata

Utilizamos o método de redução por citrato ou Turkevich <sup>[92]</sup>. Este método tem um duplo benefício, reduzir o nitrato de prata e também agir como agente de revestimento das NPs, que é complementado pela adição de polivinilpirrolidona (PVP) criando uma maior cobertura, i.e., estabilidade.

O PVP, também conhecido popularmente como polividona ou povidona, é um polímero solúvel em água que se obtém a partir do monômero N-vinilpirrolidona. É um polímero não iônico, linear, com alta polaridade. O produto é comercializado em função do seu peso molecular, frequentemente relacionado por K - valor de Fikentscher, derivado da viscosidade de uma solução. Neste trabalho foi utilizado um PVP-K30 sem determinação do tamanho da cadeia, o que desonera o produto <sup>[93]</sup>. Seu monômero vinilpirrolidona é cancerígeno e altamente tóxico para a vida aquática, mas seu polímero (PVP) em estado puro é completamente inócuo. Por ser fisiologicamente inerte, é amplamente utilizado na indústria farmacêutica e cosmética, devido suas propriedades aglutinantes. Por possuir uma alta polaridade, é usado como revestimento em papéis de qualidade fotográfica para impressoras de jato de tinta.

Produzimos três amostras de nanopartículas de prata, alterando a massa do surfactante PVP com o objetivo de variar o tamanho final e dispersão das NPs, e também identificar qual das frações de PVP apresentaria uma maior estabilidade em função do tempo. A literatura cita que aproximadamente 90% das sínteses de nanopartículas de prata, tem como precursor o nitrato de prata que pode ser reduzido para produzir prata iônica, e pelas técnicas de *bottom-up* formarem nanopartículas. Este domínio deve-se ao

baixo custo e a boa estabilidade frente aos outros sais <sup>[94]</sup>.

### 5.1.1 Materiais Usados

Nitrato de Prata ( $AgNO_3$ , 99% - Sigma-Aldrich), Citrato de Sódio ( $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ , 99% Sigma-Aldrich) e Polivinilpirrolidona (PVP -  $(C_6H_9NO)_n$  - 99% - Sigma-Aldrich). As soluções foram preparadas utilizando água duplamente destilada.

Toda a vidraria utilizada foi devidamente limpa no ultrassom, utilizando uma solução de detergente não iônico em água destilada.

### 5.1.2 Síntese

As nanopartículas foram preparadas pela redução de Nitrato de Prata em solução aquosa, pela presença de Citrato de Sódio como agente redutor e surfactante, e de PVP somente como agente estabilizante.

Foram preparadas soluções aquosas de 1 mM de Nitrato de Prata, e 10mM de Citrato de Sódio Figura 12. Ambas foram divididas em 3 partes iguais conforme Tabela 1. A solução de nitrato de prata foi colocada em um agitador magnético e aquecida, com movimentos vigorosos até que a solução entrasse em ebulição, momento em que foi adicionado uma das partes da solução de citrato de sódio. A solução ficou sob a ação do agitador até que a cor amarelo intenso surgisse (aproximadamente 6min). Na sequência foi adicionado a fração de massa de 2, 3 e 6% de PVP. A solução resultante permaneceu sob a ação do agitador magnético por mais 3min. Em seguida a solução foi submetida a um banho frio, com o objetivo de interromper o crescimento das nanopartículas.

Figura 12 – Procedimento de síntese de AgNPs, utilizando o método de Turkevich, com adição de PVP como agente surfactante. Fonte: autor.

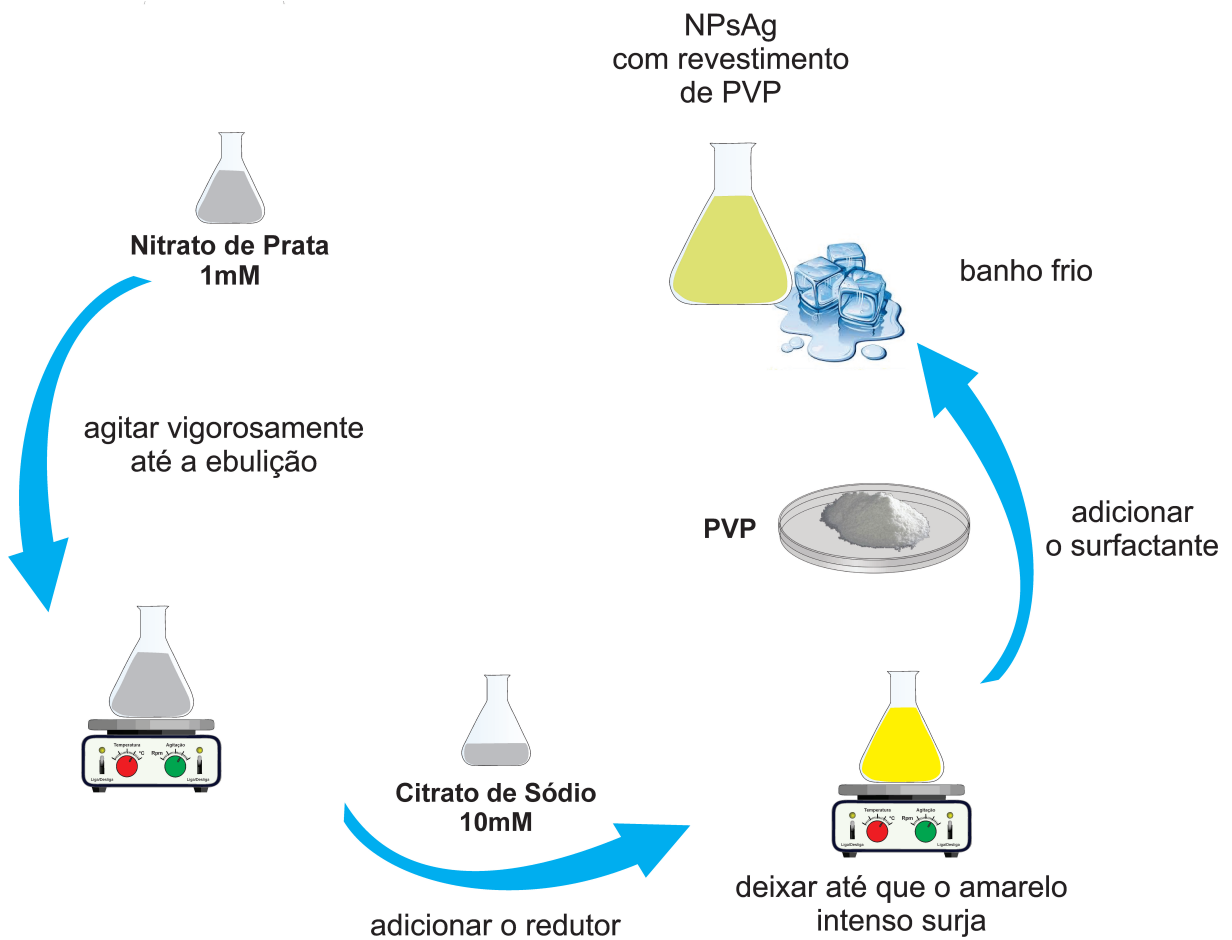


Tabela 1 – Três amostras de AgNPs foram sintetizadas, variando a quantidade de PVP como agente surfactante.

Amostra	Nitrato de prata (ml)	Citrato de Sódio (ml)	PVP (g)
Am1	25	2,5	0,550
Am2	25	2,5	0,825
Am3	25	2,5	1,650

Fonte: autor.

O equação de óxido redução (Figura 13) pode ser expresso por <sup>[95][96]</sup>  $2AgNO_3 + Na_3C_6H_5O_7 \rightarrow 2Ag^0 + Na_2C_5H_4O_5 + CO_2 + HNO_3 + NaNO_3$ ,



## 6 Técnicas de Caracterização

"Eu não temerei. O medo é o assassino da mente. Medo é a morte pequena que tráz a obliteração. Enfrentarei meu medo. Não permitirei que ele passe sobre mim ou através de mim. E, quando ele se for, voltarei minha visão interna para olhar sua trilha. Por onde o medo passou nada restou. Apenas eu permaneço."

---

Frank Herbert, *Litania contra o Medo* - DUNA

### 6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG)

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura com canhão eletrônico por efeito de campo (MEV-FEG), ou simplesmente com Emissão de Campo (Tescan, versão MIRA 3-LMH).

A preparação da amostra para o MEV-FEG, consistiu em deixar o nanofluido aproximadamente 4h no ultrassom para que evitasse ou diminuísse a aglomeração. Em seguida, foi depositado no suporte metálico (*stub*), uma gota que foi deixada em uma estufa em torno de 60 °C, por aproximadamente 12 h. Foi então metalizada com ouro/platina, criando uma camada de aproximadamente 10 nm.

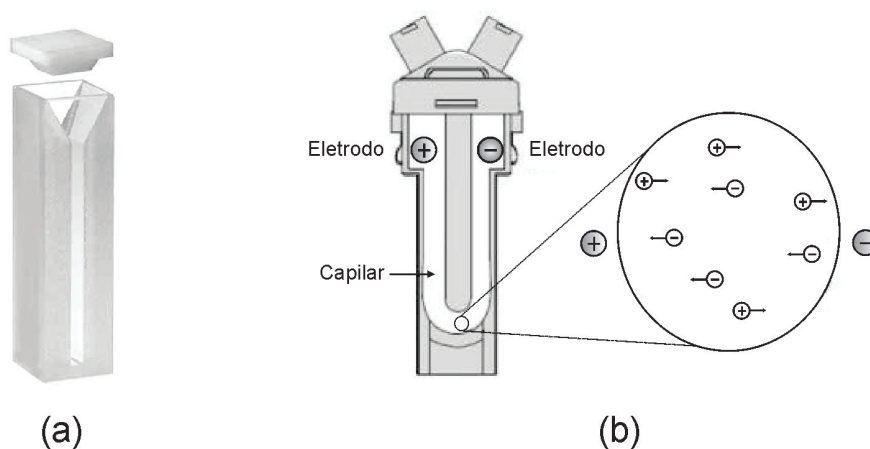
As imagens de microscopia de transmissão foram realizadas, nos laboratórios da UFPR. Basicamente consistiu em gotejar a amostra de AgNPs em um porta amostra conhecido como grade.

### 6.2 Espectroscopia Ultra Violeta Vísivel (UV-vis)

Para realização do UV-Vis, a única preparação que houve foi a diluição em água. Em alguns casos, quando a amostra estava estocada, foi deixado em torno de 2h no ultrassom, para controlar (quebrar) possíveis aglomerações das AgNPs. Utilizou-se o espectrofotômetro de absorção UV-Vis (Varian Cary 50 UV/Vis), com uma cubeta de quartzo de 1ml e 1cm de caminho ótico. Foi utilizado água duplamente destilada como padrão de referência (branco).



Figura 14 – Esquemas de cubetas utilizadas para determinar a) a absorção linear no UV-Vis, b) Potencial Zeta.



Fonte: Os autores.

### 6.2.1 Velocimetria por efeito Doppler

Para determinar a distribuição da velocimetria por efeito Doppler, ou como é popularmente conhecida Potencial Zeta e será este o termo utilizado neste trabalho, foi utilizada uma cubeta do tipo representado pela Figura 14(b). O único procedimento utilizado foi a diluição das amostras, pelo fato deste conjunto de medidas ter sido realizado logo após a síntese. Em outros casos, a amostra deveria ser submetida a banhos de ultrassom para evitar/quebras aglomerações.

Para determinar a distribuição do Potencial Zeta das amostras, foi utilizada uma cubeta do tipo representado pela Figura 14(b). O único procedimento utilizado foi a diluição das amostras, pelo fato deste conjunto de medidas ter sido realizado logo após a síntese. Em outros casos, a amostra deveria ser submetida a banhos de ultrassom para evitar/quebras aglomerações.

### 6.2.2 Gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ )

Determinamos o índice refração linear em temperatura ambiente,  $n_0 = 1,3345$  ( $\pm 0,0002$ ). Para determinar o gradiente do índice de refração ou coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ), utilizamos o Refratômetro de ABBE (Mod. 2 WAJ) Figura 15, conectado a um banho termostático (NT 249 -NOVA TÉCNICA) Figura 16. O procedimento foi inserir uma gota do nanofluido no refratômetro, ligar o circulador de água do banho térmico e adquirir os valores do índice de refração linear em intervalos de aproximadamente  $5^\circ\text{C}$ .

Figura 15 – Refratômetro de ABBE, escala de refração 1,3000-1,7200( $\pm 0,0002$ )nD (Mod.2 WAJ). Fonte: fabricante.



Fonte: Os autores.

Figura 16 – Banho termostático com circulação interna e externa do líquido através de bomba de demanda, com vazão de 10L/min. Sistema de aquecimento através de resistência tubular de 1000 W e sensor de temperatura tipo PT 100. Fonte: fabricante.



Fonte: Os autores.

### 6.3 Difractometria de Raio X

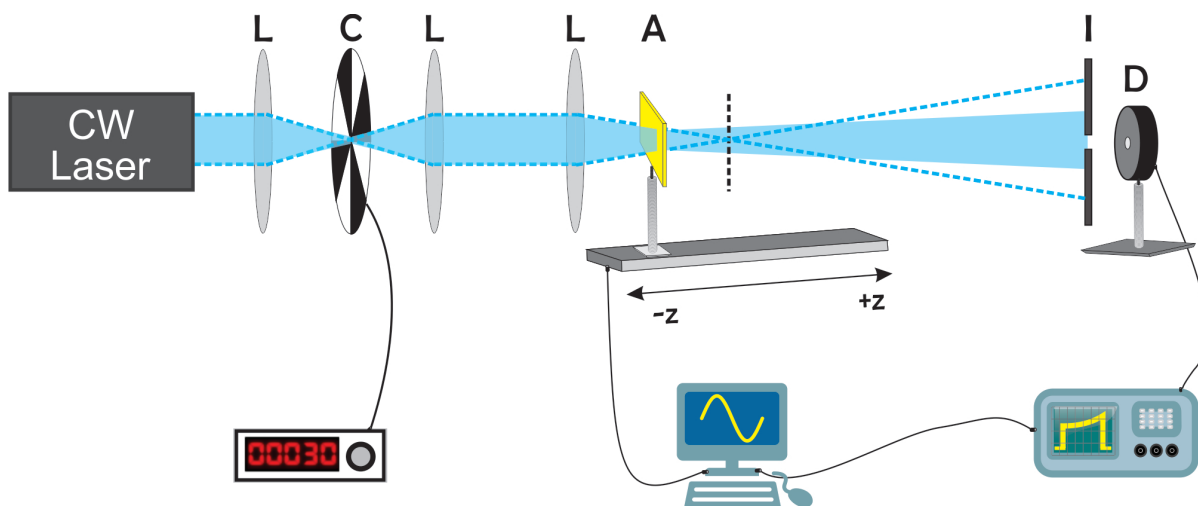
Houve várias tentativas de preparo do porta amostra utilizando o nanofluido. Tentou-se uma única gota secada lentamente ou rapidamente em uma estufa. Posteriormente mais de uma gota, formando várias camadas.

Um dos objetivos foi utilizar a equação de Scherer<sup>[97]</sup>, para obter o tamanho dos cristalitos, que acreditávamos ser da mesma ordem de grandeza das AgNPs. A preparação da amostra e a dificuldade de acesso ao equipamento acabou se tornando uma técnica um tanto proibitiva, mas ainda assim, foi possível corroborar o tamanho das nanopartículas obtidas pelas técnicas de imagem. Utilizou-se um difratômetro da marca Rigaku (modelo Ultima IV), com radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

## 6.4 Montagem da Z-Scan

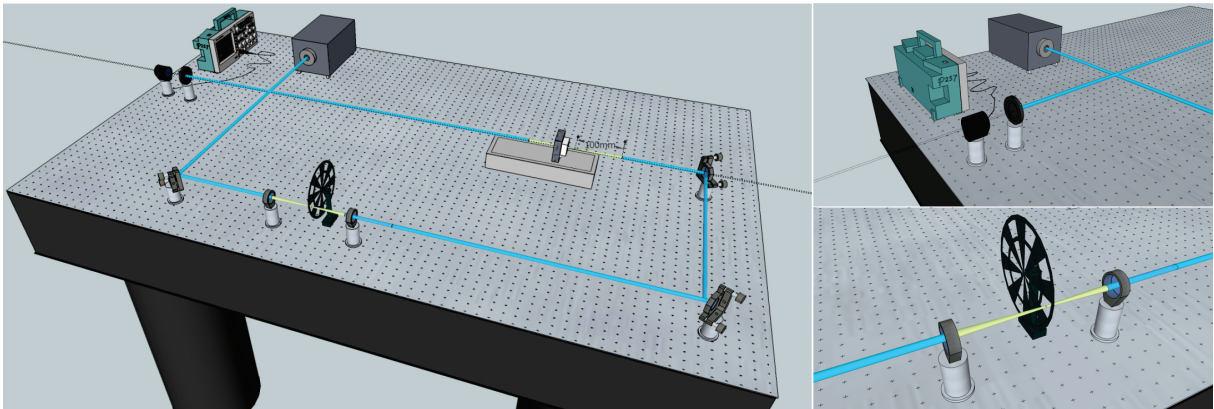
O arranjo experimental inclui um laser contínuo de  $\lambda = 473 \text{ nm}$  (Ciel, Laser Quantum, 0,5 W), um obturador mecânico (chopper) (SR540, Standfor Research Systems) para a modulação do laser contínuo, um fotodetector de silício (818, Newport) e um osciloscópio digital (TDS1012B, Tektronix) com uma interface para aquisição de dados. Todo o experimento foi montado em uma mesa de medidas Figura 18. Na Figura 17 tem-se: *chopper* (C), lente (L), amostra (A), íris (I) e fotodetector (D).

Figura 17 – Esquema da configuração experimental da técnica de Z-Scan resolvida no tempo.



Fonte: Os autores.

Figura 18 – Ilustração da mesa de medidas, onde está montado o experimento de varredura Z.

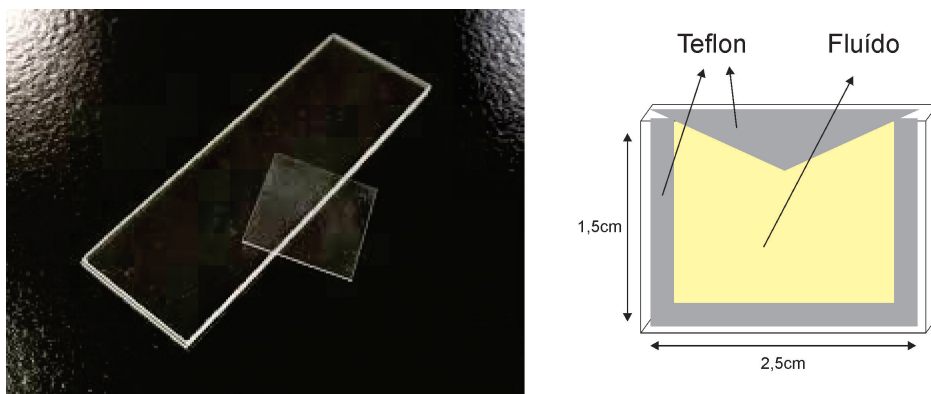


Fonte: Os autores.

As amostras a serem medidas foram inseridas em um porta amostra (Figura 19), construído com duas lâminas de microscopia, separados por um filme de teflon de aproximadamente  $200\ \mu\text{m}$ . O conjunto foi selado com adesivo instantâneo a base de resina epóxi, perfazendo o volume do líquido interno de aproximadamente  $50\ \mu\text{l}$ .

Durante a medida o porta amostras é deslocado pelo eixo z, percorrendo  $400\ \text{mm}$  antes e após o foco da lente principal  $L_3$ . A amostra é iluminada pelo laser através do *chopper*, que produz pulsos da ordem de milissegundos. O fotodetector D, localizado após a iris, está ligado ao osciloscópio que detecta a tensão.

Figura 19 – Esquema do porta-amostra utilizado nas medidas de varredura-z.



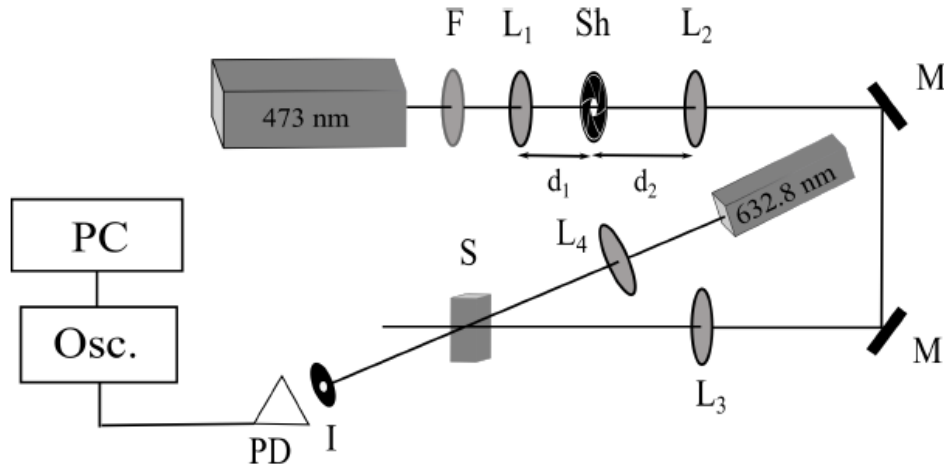
Fonte: Os autores.

## 6.5 Montagem da LT

Um esquema da técnica de lente térmica de duplo feixe, no modo descasado é mostrado na Figura 20. O *shutter* é posicionado na região confocal entre as lentes  $L_1$  e

$L_2$ , para reduzir o tempo de subida entre dois ciclos.

Figura 20 – Arranjo experimental da técnica de LT no modo descasado: lentes (L), espelhos (M), amostra (S), *shutter* (Sh), iris (I), filtro de infravermelho (F), e fotodetector (PD).  $d_i$  ( $i = 1; 2$ ) representam as distâncias focais.

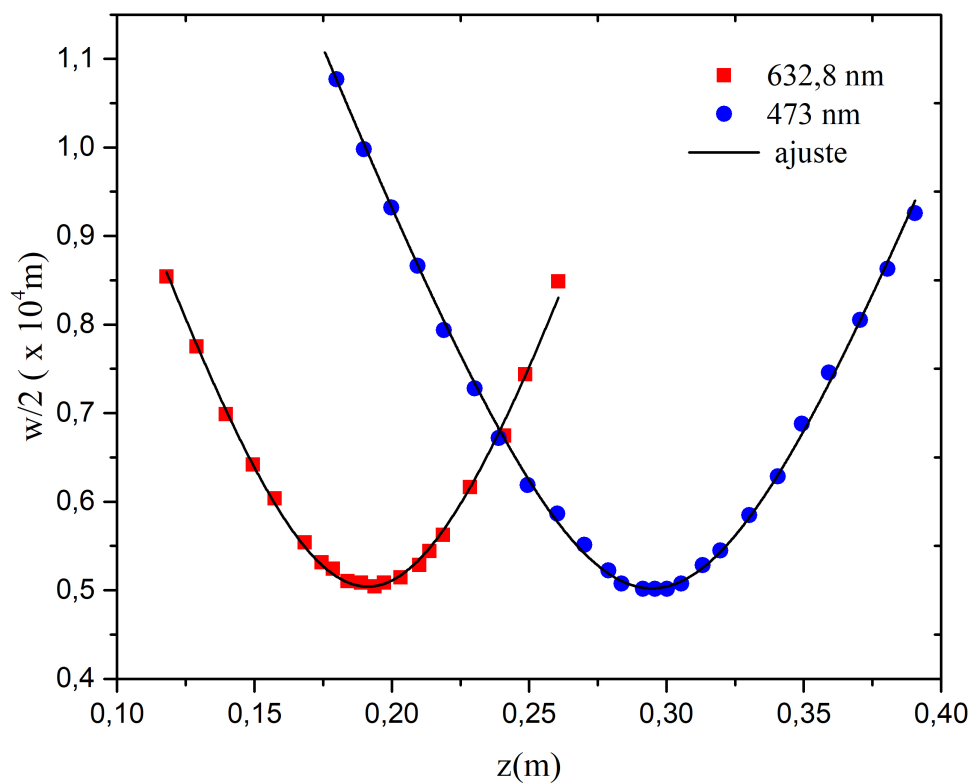


Fonte: Os autores.

### 6.5.1 Parâmetros geométricos

Em relação a configuração experimental utilizada, o comprimento de onda dos feixes de prova e excitação foram respectivamente  $473 \text{ nm}$  (Ciel, Laser Quantum) e  $632 \text{ nm}$  (laser HeNe, Melles Griot), com uma cintura do feixe  $\omega_{0e} = 20,4 \mu\text{m}$  e  $\omega_{0p} = 37,5 \mu\text{m}$ . Os parâmetros geométricos da configuração foram  $M = 49,929$ ,  $V = 6,01$ ,  $Z_1 = 5,1 \text{ cm}$ ,  $Z_2 = 382 \text{ cm}$ , e  $\omega_{1p} = 338,3 \text{ cm}$ , e o ângulo entre os feixes é de aproximadamente  $1^\circ$ . Na configuração experimental foi incluído um filtro de infravermelho para barrar este tipo de radiação do laser de excitação. A amostra foi acondicionada em cubeta de quartzo de  $0,5 \text{ cm}$  de caminho óptico e todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ ).

Figura 21 – Perfil dos feixes de excitação (azul) e prova (vermelho). A linha sólida é o melhor ajuste dado pela equação 4.13.



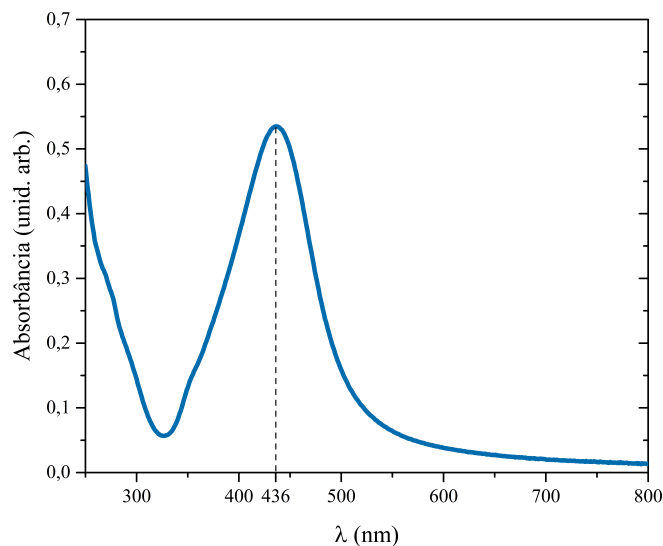
Fonte: Os autores.

## Resultados e Discussões

## 7 Caracterização das nanopartículas de prata

Como mencionado, nanofluidos formados por metais nobres como a prata, exibem particularidades ópticas perceptíveis na região espectral do visível. Dessa forma, a caracterização das amostras começa, de maneira qualitativa, já no processo de síntese. Do mesmo modo que o trabalho de Mulfinger<sup>[98]</sup> obteve coloides de coloração amarelada, ao final do nosso processo de síntese a amostra permaneceu com um tom amarelo queimado. A alteração desse estado pode indicar fraca estabilidade, aglomeração ou precipitação da amostra, no entanto durante o período de medidas não foi constatada nenhuma mudança perceptível. Quantitativamente, a espectroscopia de absorção de luz deve apresentar uma banda em uma região de cor complementar ao amarelo, ou seja, entre 390 e 455 nanômetros a qual pertence à cor violeta. De fato, como apresentado na Figura 22, existe indubitavelmente uma banda com máximo em 436 nm.

Figura 22 – Espectro de absorção do nanofluido de prata em solução aquosa.



Fonte: Os autores.

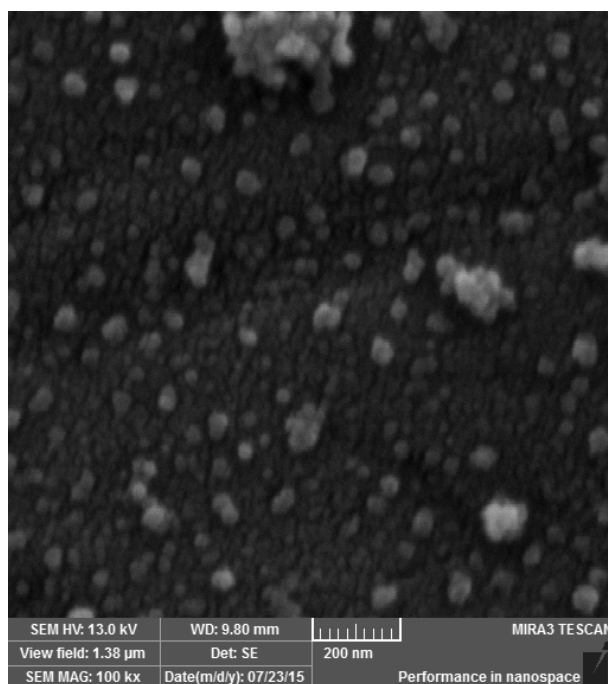
O espectro de absorção na Figura 22 é característico de nanopartículas de prata e é devida à ressonância do plasmon, como mostra Qin et al.<sup>[99]</sup> em seu artigo sobre síntese por redução com ácido ascórbico. Evidentemente, o tamanho e sua dispersão estão relacionadas com a posição do máximo da banda em comprimento de onda e sua largura respectivamente. No entanto, podemos fazer uso de poderosas técnicas



microscópicas para aferir esses aspectos, evitando efeitos de espalhamento que podem mascarar os dados.

Na Figura 23 é possível visualizar AgNPs por meio de um microscópio eletrônico de varredura o qual está configurado para o modo de aquisição de elétrons secundários. Contudo, Merkus <sup>[100]</sup> argumenta sobre o estado de separação para a contagem de

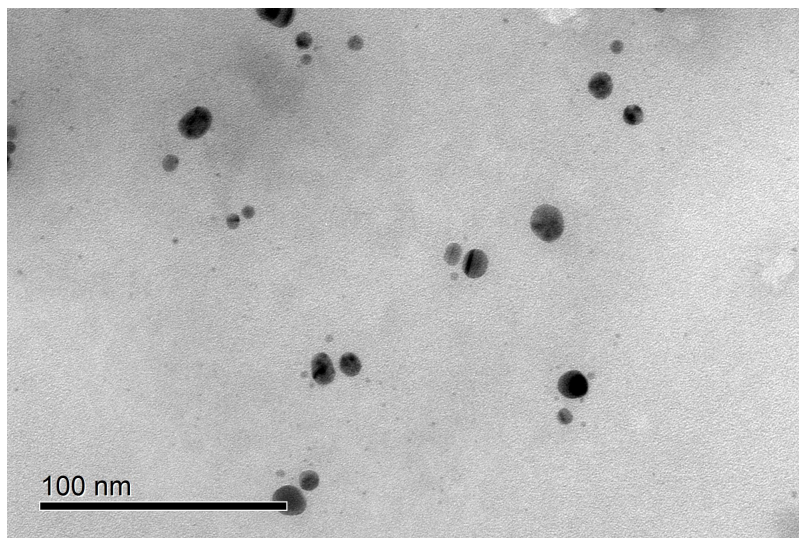
Figura 23 – Microscopia eletrônica de varredura de nanopartículas de prata



Fonte: Os autores.

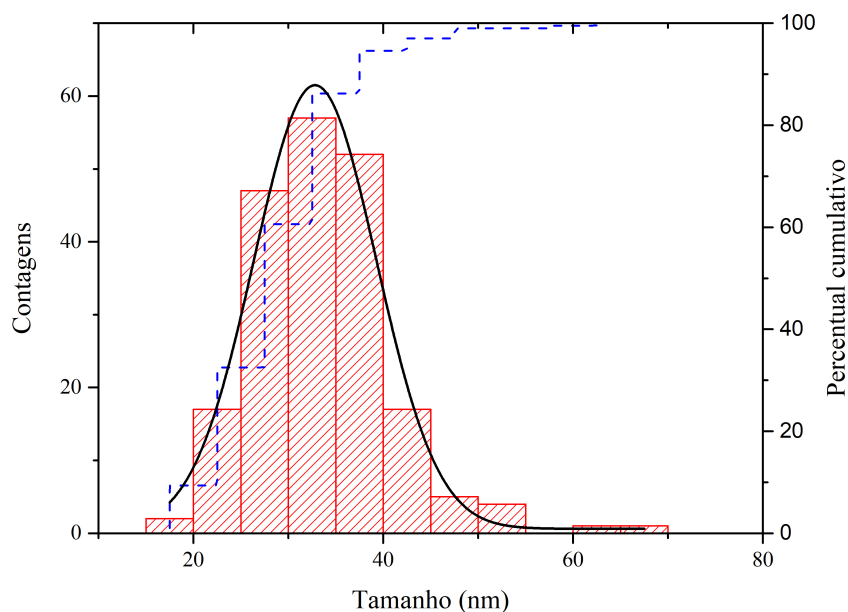
partículas, para que haja um intervalo de espaço tornando-as distinguíveis. Para tanto, com imagens por microscopia eletrônica de transmissão, vista na Figura 24, podemos aferir um intervalo de distribuição confiável a partir do método de máximo e mínimo para a distribuição de tamanhos <sup>[100]</sup>. À partir da análise das imagens de TEM, obtemos a Figura 25. As colunas em vermelho representam o histograma da distribuição de tamanhos das partículas. O valor médio e a dispersão desse histograma é mensurado pelo ajuste de uma função lognormal que revela um tamanho médio de  $32 \pm 10$  nm com uma dispersão relativamente grande, porém olhando para o percentual cumulativo em azul, percebemos que a maioria dos tamanhos concentra-se próximo ao valor médio em uma região de 10 a 80%. Outro aspecto que pode ser averiguado das imagens de TEM é a forma das partículas. No nosso caso, as nanopartículas aparentam ter um caráter esférico, que está de acordo com os trabalhos de Turkevich et al. <sup>[101]</sup> e revisados posteriormente por Kimling <sup>[102]</sup>. Esse fato está vinculado ao perfil não seletivo de ligação do citrato de sódio aos átomos de prata, o que garante isotropia durante o crescimento, não privilegiando nenhum plano específico.

Figura 24 – Imagem por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de prata.



Fonte: Os autores.

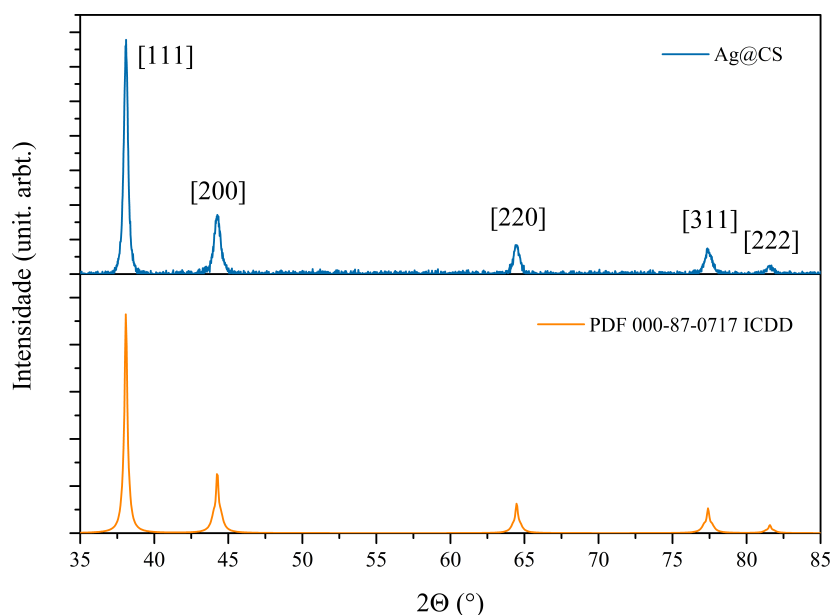
Figura 25 – Histograma e percentual cumulativo (tracejado) da distribuição de tamanhos. A curva em preto é o melhor ajuste de uma função lognormal.



Fonte: Os autores.

A difratometria por raios X é uma forma de confirmar esse aspecto de maneira mais geral e está apresentada na Figura 26. Podemos visualizar então que a presente amostra possui a mesma estrutura cristalina da prata, combinando 95% com o PDF 000-87-0717 do *International Centre for Diffraction Data - ICDD*. A intensidade dos picos característicos também apresenta conformidade com o padrão, demonstrando que a amostra não tem um plano de crescimento preferencial. A desigualdade entre as

Figura 26 – Difratoograma das amostras de prata.



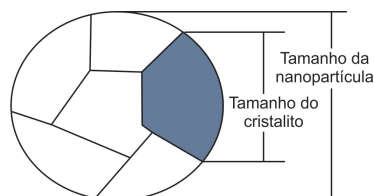
Fonte: Os autores.

intensidades é devida à diferença de densidade eletrônica entre os diferentes planos. Por meio da equação proposta por Debye-Sherrer<sup>[103]</sup> podemos extrair a informação do tamanho dos cristalitos,  $D_c$ , nas nanopartículas:

$$D_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} = 25,95 \text{ nm.} \quad (7.1)$$

É importante salientar que esse valor não representa o tamanho da partícula, como enunciado anteriormente na Figura 25. A Figura 27 ilustra melhor este conceito, por meio da comparação entre os tamanhos do cristalito e da nanopartícula. O fato de

Figura 27 – Ilustração sobre a diferença entre o tamanho da partícula e o tamanho do cristalito

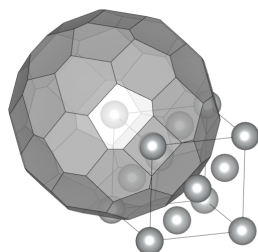


Fonte: Os autores.

serem valores próximos só evidencia a boa condição cristalina de cada partícula. Dado o entendimento sobre a cristalografia do material, podemos simular o crescimento dos planos para verificar o formato final. A Figura 28 mostra uma célula unitária de prata, disponibilizada em uma base aberta de dados cristalográficos (*Crystallography Open Database - COD*) por Spreadborough e colaboradores<sup>[104]</sup>, onde foi simulado o

crescimento simétrico dos planos averiguados na Figura 26. Podemos perceber então uma boa concordância entre as imagens de microscopia e o formato esférico previsto pela simulação.

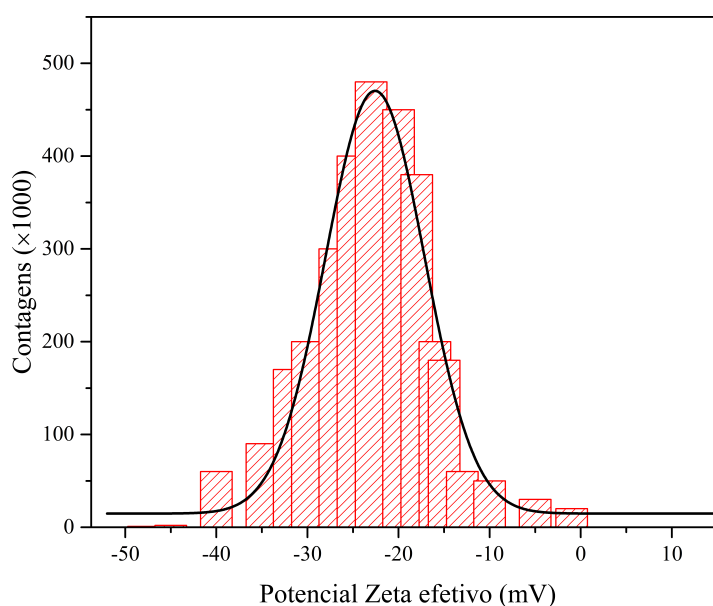
Figura 28 – Simulação do formato do cristal formado pelos planos exposto na Figura 26.



Fonte: Célula unitária disponibilizada em base aberta <sup>[104]</sup>.

Por fim, a estabilidade coloidal foi mensurada por meio de velocimetria por efeito Doppler. Essa estabilidade é tratada em termos do potencial de campo médio entre duas partículas coloidais. A distribuição dos potenciais efetivo é apresentada na Figura 29. O termo "efetivo" é oriundo da soma entre os potenciais de impedimento estérico e iônico mensurável. A curva em preto é um ajuste lognormal que está centrado em  $-22 \pm 10$  mV. O fato de haver uma distribuição de potenciais resulta do fato de existir

Figura 29 – Distribuição do Potencial zeta efetivo das partículas. A curva em preto é o melhor ajuste de uma função gaussiana.



Fonte: Os autores.

diferentes tamanhos de partículas, sendo assim a dispersão deve seguir o mesmo aspecto do histograma da Figura 25, o que é verificado.

## 8 Dependência de $n_2$ com a frequência da excitação óptica em $AgNPs$

A origem das propriedades ópticas não lineares depende da escala de tempo do experimento. Para uma luz incidente durante intervalos de tempo da ordem de milissegundos, a resposta óptica não linear é de origem térmica. Uma técnica muito simples e poderosa para estudar propriedades ópticas não lineares é a técnica Z-Scan ou Varredura  $z$  <sup>[105]</sup>, que emprega um único feixe para excitar e avaliar a resposta óptica não linear. Sabe-se que a frequência de um laser pulsado está correlacionada com a resposta óptica não linear de um meio não linear devido ao efeito acumulativo da lente térmica <sup>[106,107]</sup>. Por outro lado, a dependência da frequência de corte da intensidade da lente térmica num coloide não foi suficientemente explorada. Neste capítulo reportamos um estudo da dependência do índice de refração não linear de nanofluidos de prata com a frequência de iluminação da amostra. A técnica empregada foi a Z-Scan com resolução temporal e os dados foram analisados utilizando o modelo de lente térmica exposto na secção 4.3.

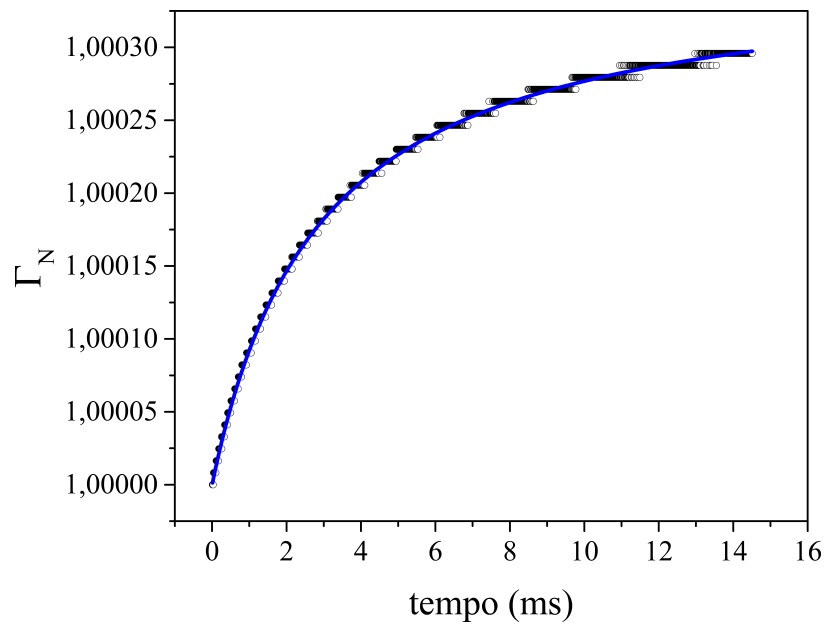
A Figura 30 mostra a evolução temporal típica do sinal de lente térmica das amostras pesquisadas nesse trabalho (ver tabela 2), posicionadas antes do foco da lente principal, quando incide um pulso retangular de luz. Para o caso da amostra estar posicionada após o foco da lente, a curva de evolução temporal seria a oposta, um sinal que decresce com o tempo. Este comportamento é típico de um sistema que se comporta como uma lente divergente. As amostras que se comportam como lentes convergentes apresentam comportamento oposto ao descrito anteriormente. A linha contínua mostra um ajuste à equação (4.19).

Tabela 2 – Amostras de  $AgNPs$  diluídas em água, para medida de Lente Térmica.

Amostra	Concentração pós diluição $\times 10^{12} (NPs/ml)$	% Concentração Primária
U0	1,54	1,00
U1	0,89	0,58
U2	0,77	0,50
U3	0,31	0,20
U4	0,15	0,10

Fonte: Os autores.

Figura 30 – Curva experimental típica da evolução temporal do sinal de lente térmica para amostra posicionada antes do foco de L3



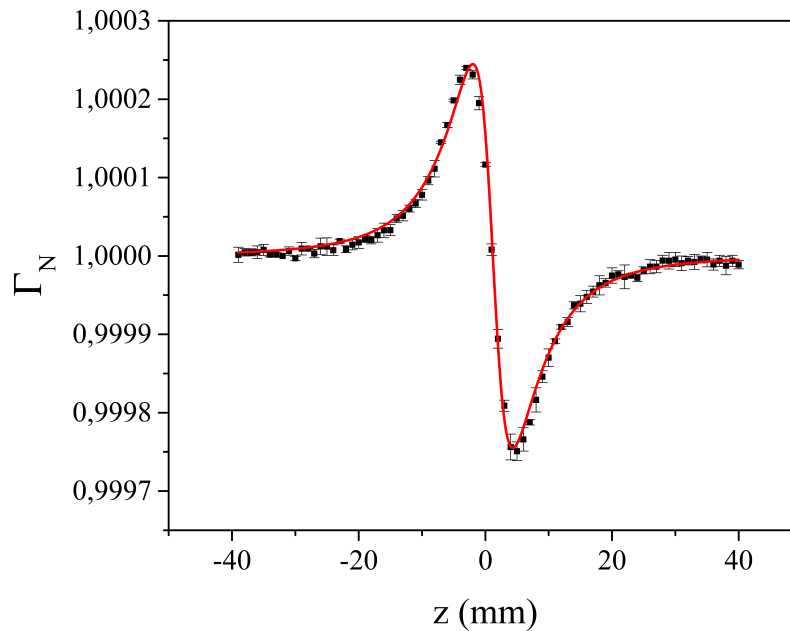
Fonte: Os autores.

A Figura 31 mostra uma curva típica de uma varredura Z-Scan, obtida à temperatura ambiente para uma amostra de AgNPs. A linha contínua é o ajuste dos pontos com base na equação (4.19). As barras de erros correspondem ao erro padrão da média de, pelo menos, dez medições em cada posição  $z$ . Para as concentrações e potências utilizadas neste trabalho, o coloide exibe um efeito de autodesfocalização, ou seja, se comporta como uma lente divergente o qual corresponde a  $dn/dT < 0$ , e portanto  $n_2 < 0$ .

Dentro da sensibilidade da nossa configuração experimental, e para as potências do laser utilizadas neste trabalho, as células de vidro vazias e o fluido base das nanopartículas (água) não apresentam nenhum efeito de lente térmica. A absorção óptica não linear também não foi observada com os coloides. A linha contínua da figura mostra um ajuste dos dados à equação (4.19).

A Figura 32 mostra o índice de refração não linear  $n_2$  como uma função da concentração para duas frequências do *chopper* e para uma potência do laser incidente na amostra de aproximadamente 13 mW. O aumento do valor absoluto de  $n_2$  em função da concentração é esperado, pois  $\Theta$  e, portanto,  $n_2$  dependem do coeficiente de absorção. Por outro lado, é possível observar também que, para uma concentração dada,  $n_2$  depende da frequência do *chopper*. O aumento da frequência do *chopper* leva a um aumento sistemático do valor absoluto de  $n_2$ . O modelo teórico dado pela equação (4.19) representa tanto a evolução temporal do sinal de lente térmica para uma posição  $z$  fixa da amostra, quanto a dependência em relação à posição  $z$  para um tempo  $t$  fixo

Figura 31 – Curva experimental típica de Z-Scan correspondente a um (t) fixo

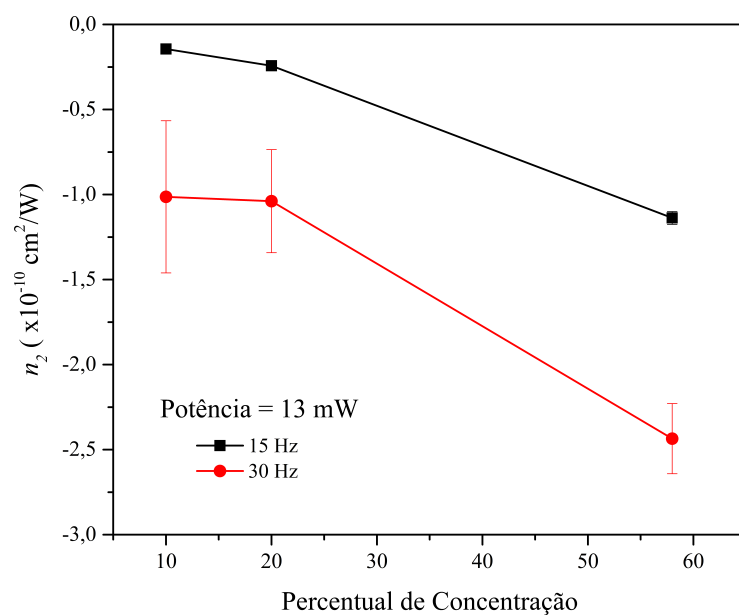


Fonte: Os autores.

de irradiação. Se somente um processo de difusão radial de calor estiver acontecendo, sem perda de calor na direção de propagação do feixe na amostra, os parâmetros do ajuste deveriam ser independentes da frequência da excitação óptica no intervalo de frequências considerado neste experimento. O resultado mostra que a suposição de não difusão de calor na direção longitudinal pode não ser correta para baixas frequências, já que o sistema teria maior tempo para dissipar calor através da superfície do porta amostras e, portanto o valor do coeficiente  $n_2$  seria menor. A linha contínua é apenas para orientação.

A Figura 33 apresenta  $n_2$  como uma função da frequência do *chopper* para diferentes concentrações do coloide e para uma potência do laser incidente de aproximadamente 14 mW e mostra claramente tanto um aumento do  $n_2$  em função da frequência quanto uma tendência à convergência dos valores para baixas frequências, ou seja, maiores tempos de iluminação das amostras. Estudos prévios sobre a dependência de um sinal de lente térmica com a frequência da excitação óptica, utilizando pulsos de um laser contínuo gerados por um *chopper*, em um experimento de lente térmica de configuração excitação-prova, mostrou que a intensidade da lente térmica diminui com o aumento da frequência de corte <sup>[108,109]</sup>. A linha contínua é apenas para orientação.

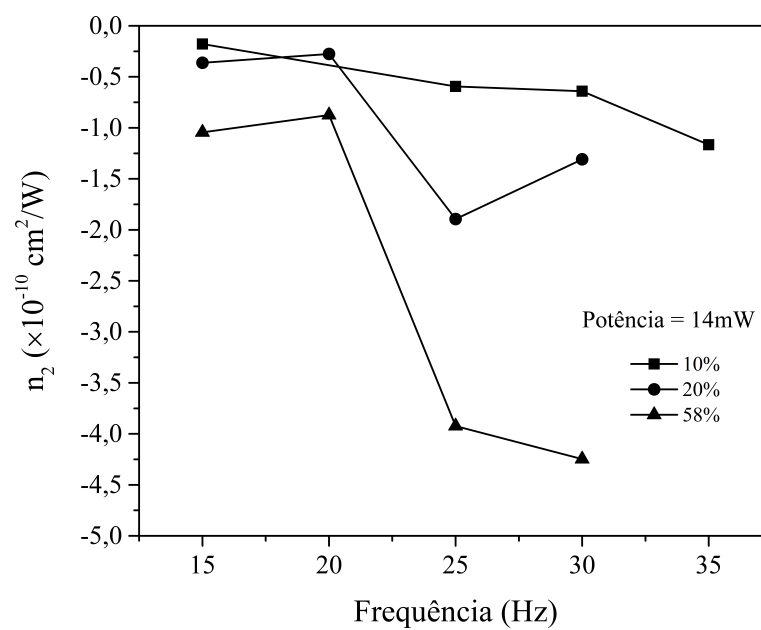
Por outro lado, as medidas de  $n_2$  mediante a técnica de Z-Scan utilizando baixas frequências do *chopper* podem ter os seus resultados influenciados por outros processos difusivos como, por exemplo, processos de difusão de matéria por gradiente

Figura 32 – Gráfico do índice de refração não linear ( $n_2$ ) em função da concentração das AgNPs para duas frequências de corte diferentes.

Fonte: Os autores.

de temperatura, conhecido como efeito Soret <sup>[110]</sup>.



Figura 33 – Gráfico de  $n_2$  em função da frequência de corte para três concentrações diferentes de AgNPs

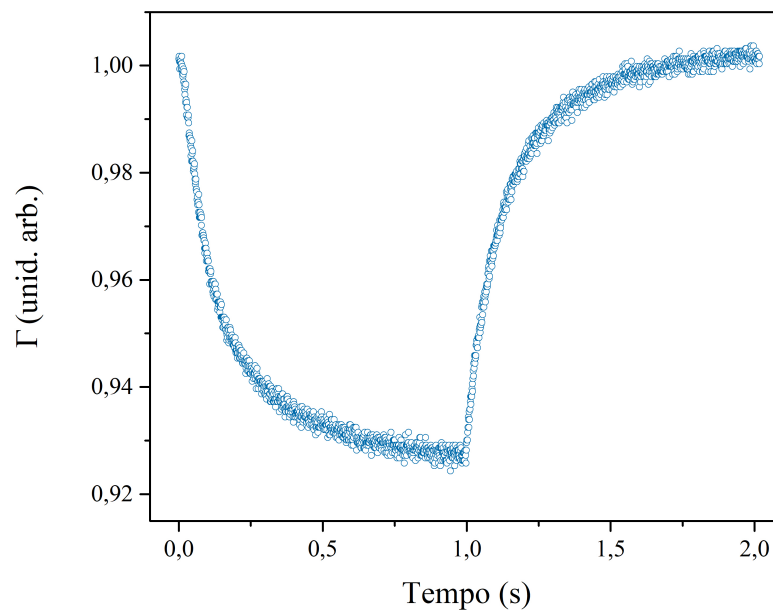
Fonte: Os autores.

## 9 Determinação da difusividade térmica de $AgNPs$ recobertas com PVP

Neste capítulo reportamos os resultados da atividade de pesquisa relacionada com a difusividade térmica dos nanofluidos de prata usando a técnica de lente térmica com dois feixes em modo descasado.

A Figura 34 mostra a transmitância normalizada típica em 1 ciclo (aberto-fechado) do obturador, cujo período é  $T = 2s$ , para uma amostra do coloide padrão e a Figura 35 mostra a transmitância normalizada logo após a abertura do obturador para uma amostra do coloide em estoque para diferentes potências do feixe de prova. Quanto

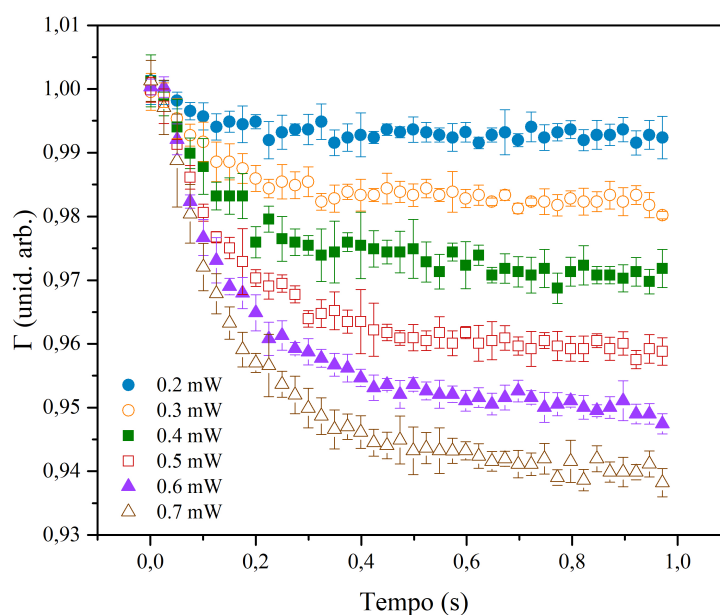
Figura 34 – Transmitância normalizada típica em um ciclo ( $T = 2s$ ) do *shutter* de uma amostra de prata coloidal em um pulso de 1 mW.



Fonte: Os autores.

maior a potência do laser de excitação, maior o valor de  $\Theta$  e maior a variação da amplitude da transmitância normalizada, como previsto pela equação (4.19). O sinal decrescente na primeira metade do ciclo, logo após a abertura do obturador e para essa configuração geométrica experimental (amostra após o foco do laser de prova), é como se fosse a impressão digital de uma lente negativa induzida.

Figura 35 – Transmissão normalizada para uma amostra de coloide em função da potência do feixe de excitação.

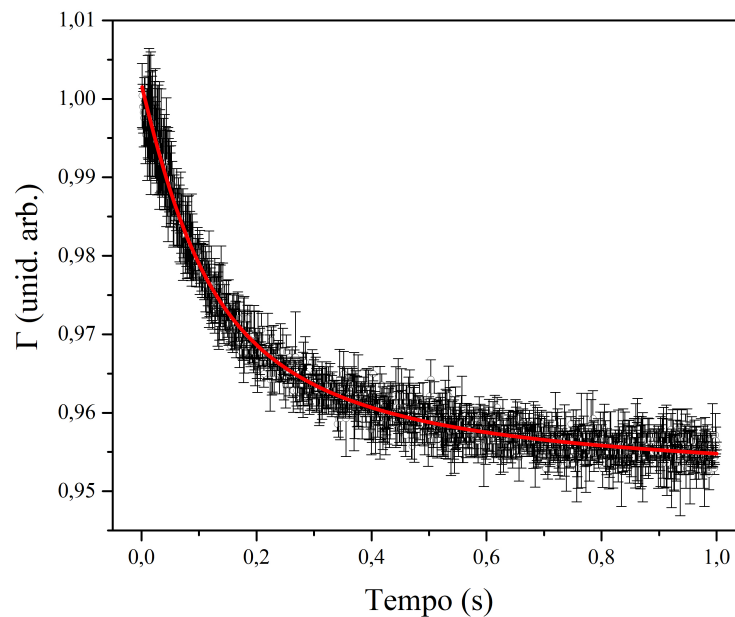


Fonte: Os autores.

Por outro lado, a constante de tempo característica para o surgimento da lente induzida nas amostras está em uma escala de tempo de milissegundos (ms), que é esperada a partir do efeito fototérmico. Na segunda metade do ciclo, a amostra relaxa por meio de um processo não-radiativo à temperatura ambiente. Curvas similares foram obtidas para todos os colóides diluídos em água pura. A Figura 36 mostra uma curva típica da transmitância normalizada na primeira metade do ciclo para a equação (4.19). As barras de erros representam o desvio padrão de 45 medições.

Para testar a precisão de nossa configuração, medições da difusividade térmica,  $D_m$ , da água bidestilada pura usada para preparar e diluir o coloide concentrado foram tomadas. O valor obtido foi  $D_m = 1,42(\pm 0,45 \times 10^{-7}) \text{ m}^2/\text{s}$ , o que é próximo aos valores previamente reportados para água<sup>[23,111]</sup>. A Figura 37 mostra que o valor da difusividade térmica em função do aumento de valores da potência do feixe de excitação para uma amostra J3. A difusividade térmica é quase constante, com um valor médio de  $1,74 \pm 0,03 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , ao menos para esta faixa de potência, mostrando que nenhum outro processo difusivo é concomitante com o processo de difusão térmica. Nossos resultados também mostram que a técnica de lentes térmicas é mais adequada para determinar a difusividade térmica de um coloide em concentrações extremamente baixas, comparada à outras técnicas como a de laser flash<sup>[112]</sup>. A Figura 38 mostra os valores dos coeficientes de difusão térmica para as amostras (ver tabela 3) em função da concentração de AgNPs.

Figura 36 – A Linha vermelha mostra o melhor ajuste da equação 4.19 em relação à primeira metade do ciclo.



Fonte: Os autores.

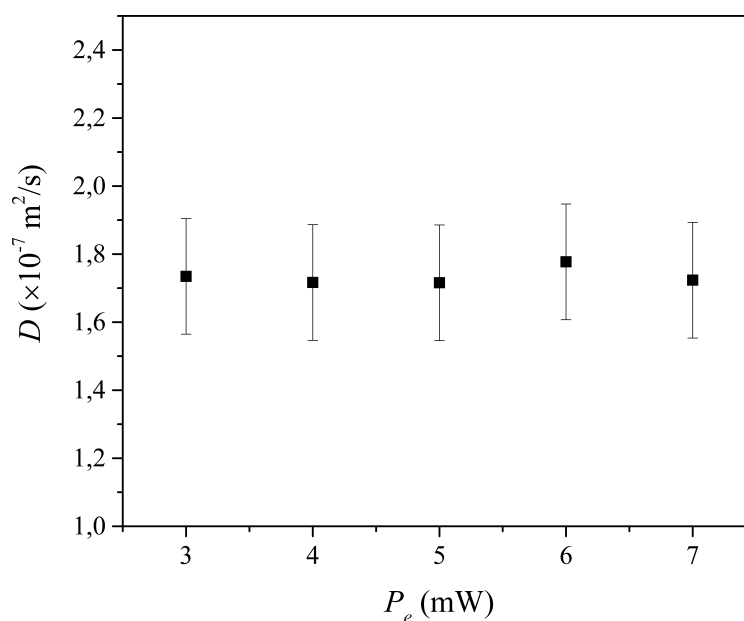
Tabela 3 – Amostras de AgNPs diluídas, para medida de Z-Scan.

Amostra	Concentração pós diluição $\times 10^{12} (NPs/ml)$	% Concentração Primária
J0	1,54	1,00
J1	0,77	0,50
J2	0,51	0,33
J3	0,39	0,25

Fonte: Os autores.

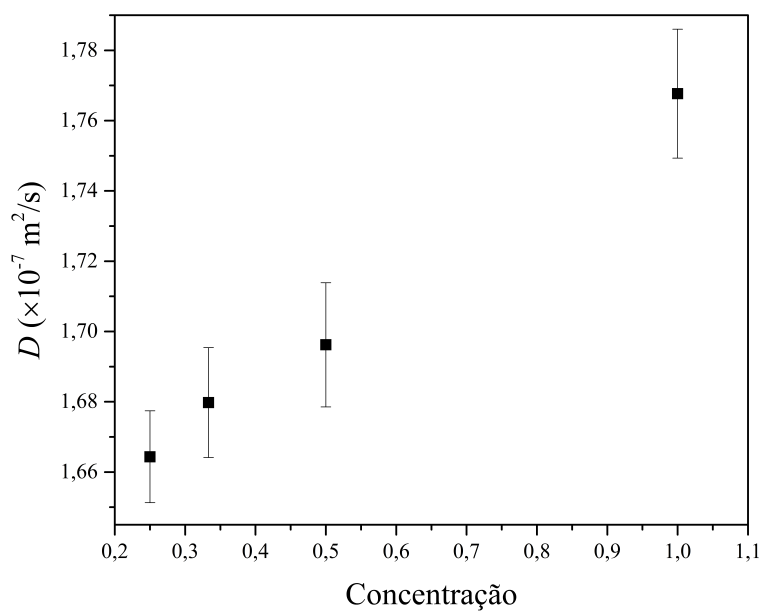
Como pode ser visto, a difusividade do coloide diminui ao aumentar a diluição. É possível notar que mesmo com uma concentração baixa como a correspondente à amostra J3, a difusividade é cerca de 17 % maior que a da água pura. A mesma tendência foi observada em diluições altamente concentradas de AgNPs em fluidos orgânicos <sup>[23]</sup>.

Figura 37 – Difusividade térmica em função da potência do feixe de excitação para a amostra J1.



Fonte: Os autores.

Figura 38 – Difusividade normalizada em função da concentração.



Fonte: Os autores.

# 10 Conclusões

Este trabalho compreendeu vários aspectos relacionados à pesquisa experimental em nanofluidos, como síntese, caracterização e medidas fototérmicas. Conseguimos obter nanopartículas de boa qualidade, em relação a estabilidade, forma e tamanhos a partir da nossa rota de síntese. Depois de confeccionadas as amostras, focamos nossa pesquisa no entendimento fototérmico que esses materiais exibem por meio de técnicas de lente térmica. A literatura apresenta grande discordância no tópico de comportamento térmico em nanomateriais, assim pudemos contribuir para um passo a mais nesse entendimento.

Em um primeiro momento, mostramos que na técnica de Z-Scan com resolução temporal, usualmente utilizada para a determinação do índice de refração não linear de um meio, diferentes valores da frequência do *chopper* levam a diferentes valores do índice de refração não linear. Um aumento na frequência do *chopper*, leva a um aumento de  $n_2$ . Uma possível origem do comportamento de  $n_2$  em função da frequência poderia ser atribuído principalmente a uma contribuição de uma condução longitudinal do calor, com dissipação nas paredes dos porta amostra. Outros processos difusivos, como o efeito Soret, podem ter uma contribuição no comportamento observado de  $n_2$  em função da frequência. Assim, a escolha da frequência deve ser feita seguindo uma análise criteriosa das condições de contorno e dos possíveis processos físicos que podem se apresentar.

Mensuramos a difusividade térmica de coloides de prata recobertos com PVP e citrato de sódio, empregando a técnica de lente térmica com dois feixes em modo desca-sado, com um feixe de excitação cuja frequência é próxima à ressonância plasmônica de superfície dos AgNPs. A difusividade térmica das amostras mostrou um forte aumento quando comparado ao valor da água bidestilada, sendo relativamente constante a baixas potências do feixe de excitação. Além disso, a técnica mostrou uma sensibilidade superior na determinação da difusividade térmica quando comparada a técnicas alternativas como a do fio quente (*hot wire*) e *laser flash*. Mas principalmente a abordagem utilizada para determinação da difusividade térmica por meio da lente térmica, possibilitou uma maior acurácia na sua determinação visto que conseguimos determinar a difusividade da água com alta precisão.

# Referências

- 1 CHOI, S. U. S.; EASTMAN, J. A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. *ASME International Mechanical Engineering Congress Exposition*, Nov 1995. Citado na página 17.
- 2 HAMILTON R. L.; CROSSER, O. K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, American Chemical Society, v. 1, 1962. Citado na página 17.
- 3 CHOI, U.; FRANCE, D.; KNODEL, B. Impact of advanced fluids on costs of district cooling systems. *83rd Annual Conference of the Int. District Heating and Cooling Association*, Jun 1992. Citado na página 17.
- 4 DUNCAN MICHAEL A.; ROUVRAY, D. H. Microclusters. *Scientific American*, Nature Publishing Group, v. 261, 1989. Citado na página 17.
- 5 CHENG YU; C. SAMIA, A. M. J. D. P. I. F. B. B. C. Highly efficient drug delivery with gold nanoparticle vectors for in vivo photodynamic therapy of cancer. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 130, 2008. Citado na página 17.
- 6 PIETRO P.; STRANO, G. Z. L. S. C. D. Gold and silver nanoparticles for applications in theranostics. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, v. 16, n. 27, p. 3069–3102, 2016. Citado na página 17.
- 7 SEN TAPASI; PATRA, A. Recent advances in energy transfer processes in gold-nanoparticle-based assemblies. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, Ago 2012. Citado na página 17.
- 8 RASHIDIAN MORVARID; GHORANNEVISS, M. D. D. Thermo optical properties of ag nanoparticles produced by pulsed laser ablation. *Optical and Quantum Electronics*, Springer, v. 47, n. 12, Dez 2015. Citado na página 17.
- 9 YAOCUIPING; ZHANG, L. W. J. H. Y. X. J. W. S. X. H. Z. Z. Gold nanoparticle mediated phototherapy for cancer. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2016, 2016. Citado na página 17.
- 10 JAIN PRASHANT K.; HUANG, X. E.-S. I. H. E.-S. M. A. Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society, v. 41, Dez 2008. Citado na página 17.
- 11 TAYLOR ROBERT; COULOMBE, S. O. T. P. P. G. A. L. W. R. G. P. R. T. H. Asme 2012 third international conference on micro/nanoscale heat and mass transfer - critical review of the novel applications and uses of nanofluids. In: . [S.l.: s.n.], 2012. ISBN 978-0-7918-5477-8. Citado na página 17.
- 12 ZAMIRI, R. et al. Dependence of thermal diffusivity on particle size in Au. v. 4, n. 10, p. 1551–1553, 2010. Citado na página 17.

- 13 MAIER, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2007. ISBN 9780387331508,0387331506. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 29.
- 14 KVÍTEK ONDREJ; SIEGEL, J. H. V. v. V. Noble metal nanostructures influence of structure and environment on their optical properties. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2013, 2013. Citado na página 18.
- 15 QUINTEN, M. *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2011. ISBN 3527410430,9783527410439. Citado 3 vezes nas páginas 18, 22 e 24.
- 16 BOYER, D. Photothermal imaging of nanometer-sized metal particles among scatterers. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 297, Ago 2002. Citado na página 18.
- 17 RICHARDSON, A. O. G. H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, Elsevier Science, v. 2, 2007. Citado 3 vezes nas páginas 18, 33 e 35.
- 18 HUANG XIAOHUA; EL-SAYED, I. H. Q. W. E.-S. M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, v. 128, 2006. Citado na página 18.
- 19 JAIN PRASHANT K.; LEE, K. S. E.-S. I. H. E.-S. M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 110, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 18, 27 e 28.
- 20 WEST, A. M. G. D. P. O. D. M. W. N. J. H. R. A. D. J. L. Near infrared laser-tissue welding using nanoshells as an exogenous absorber. *Lasers in Surgery and Medicine*, John Wiley and Sons, v. 37, 2005. Citado na página 18.
- 21 SALAZAR, A. n. On thermal diffusivity. *European Journal of Physics*, Institute of Physics, v. 24, Jul 2003. Citado na página 18.
- 22 MOHAPATRA, Y. Y. A. O. S. N. S. Particle agglomeration and properties of nanofluids. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer Netherlands, v. 14, Mai 2012. Citado na página 18.
- 23 MURSHED, S.; LEONG, K.; YANG, C. Determination of the effective thermal diffusivity of nanofluids by the double hot-wire technique. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 39, n. 24, p. 5316, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 18, 73 e 74.
- 24 FUJII, X. Z. H. G. M. Experimental study on the effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids. *International Journal of Thermophysics*, Springer, v. 27, Mar 2006. Citado na página 18.
- 25 EL-BROLOSSY T.A.; SABER, O. Non-intrusive method for thermal properties measurement of nanofluids. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier Science, v. 44, Jan 2013. Citado na página 18.
- 26 AGRESTI F.; FERRARIO, A. B. S. M. A. M. F. B. S. P. C. F. M. Temperature controlled photoacoustic device for thermal diffusivity measurements of liquids and nanofluids. *Thermochimica Acta*, Elsevier Science, v. 619, Nov 2015. Citado na página 18.



- 27 LOPEZ-MUÑOZ G; PESCADOR-ROJAS, J. O.-L. J. S. J. B.-L. J. Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. *Nanoscale Research Letters*, Springer-Verlag, v. 7, Dez 2012. Citado na página 18.
- 28 NOROOZI MONIR; ZAKARIA, A. R. S. W.-Z. A. S. S. A simple investigation of the thermal effusivity of silver nanofluid using photopyroelectric technique. *International Journal of Thermophysics*, Springer, v. 37, Ago 2016. Citado na página 18.
- 29 NOROOZI MONIR; RADIMAN, S. Z. A. S.-S. Fabrication, characterization, and thermal property evaluation of silver nanofluids. *Nanoscale Research Letters*, Springer-Verlag, v. 9, Dez 2014. Citado na página 18.
- 30 SHAHRIARI E.; YUNUS, W. M. M. Z.-R. The effect of nanoparticle size on thermal diffusivity of gold nano-fluid measured using thermal lens technique. *Journal of the European Optical Society Rapid Publications*, v. 8, Abr 2013. Citado na página 18.
- 31 LENART V. M.; ASTRATH, N. G. C. T. R. F. G. G. F. G. S. L. Thermal diffusivity of ferrofluids as a function of particle size determined using the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 123, Fev 2018. Citado na página 18.
- 32 DATTA, S. Lessons from nanoelectronics (a new perspective on transport). In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2012. v. 10.1142/8029. ISBN 978-981-4335-28-7,978-981-4335-30-0. Citado na página 18.
- 33 SHEIK-BAHAEM.; SAID, A. W. T.-H. H. D. V. S. E. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, IEEE, v. 26, 1990. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 44.
- 34 SWOFFORD ROBERT L.; MORRELL, J. A. Analysis of the repetitively pulsed dual-beam thermo-optical absorption spectrometer. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 49, 1978. Citado na página 19.
- 35 GNOLI ANDREA; RAZZARI, L. R. M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optics Express*, Optical Society of America, v. 13, 2005. Citado na página 19.
- 36 ZAMIRI REZA; AZMI, B. Z. S. E. N. K. S. E. R. Z. H. M. S. Thermal diffusivity measurement of silver nanofluid by thermal lens technique. *Journal of Laser Applications*, Laser Institute of America, v. 23, 2011. Citado na página 19.
- 37 SHAHRIARI ESMAEIL; VARNAMKHAZI, M. G. Z. R. Characterization of thermal diffusivity and optical properties of ag nanoparticles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Elsevier Science, Mai 2015. Citado na página 19.
- 38 RODRIGUEZ LUIS; CÁRDENAS-GARCÍA, J. F. V. C. C. Measurement of thermal diffusivities of silver nanoparticle colloidal suspensions by means of a frequency-resolved thermal lensing approach. *Optics Letters*, Optical Society of America, v. 39, Jul 2014. Citado na página 19.
- 39 GODSON L.; RAJA, B. L. D. M. W. S. Experimental investigation on the thermal conductivity and viscosity of silver-deionized water nanofluid. *Experimental Heat Transfer*, Taylor and Francis Group, v. 23, Set 2010. Citado na página 19.

- 40 MINAKOV A.V.; RUDYAK, V. P. M. Rheological behavior of water and ethylene glycol based nanofluids containing oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier Science, Jun 2018. Citado na página 19.
- 41 BAUMGARTNER JENS; DEY, A. B. P. H. H. L. C. C. F. P. S. N. A. J. M. F. D. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, v. 12, Fev 2013. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 48.
- 42 KIK MARK L. BRONGERSMA (AUTH.), M. L. B. P. G. K. e. P. G. *Surface Plasmon Nanophotonics*. 1. ed. [S.l.]: Springer Netherlands, 2007. (Springer Series in Optical Sciences 131). ISBN 1402043333,140204349X,9781402043499,9781402043338. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 29.
- 43 SALAMON, Z. Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry || surface plasmon resonance, theory. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2017. ISBN 9780128032244. Citado na página 21.
- 44 (EDS.), C. D. G. *Reviews in Plasmonics 2015*. 1. ed. [S.l.]: Springer International Publishing, 2016. (Reviews in Plasmonics 2015). ISBN 978-3-319-24604-8,978-3-319-24606-2. Citado na página 22.
- 45 BOHREN, D. R. H. C. F. *Absorption and scattering of light by small particles*. [S.l.]: Wiley-VCH, 1998. (Wiley science paperback series). ISBN 0471293407. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 30.
- 46 CHANG SER-SING; SHIH, C.-W. C. C.-D. L. W.-C. W. C. R. C. The shape transition of gold nanorods. *Langmuir*, American Chemical Society, v. 15, Fev 1999. Citado na página 22.
- 47 LINK S.; BURDA, C. N.-B. E.-S.-M. A. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 104, Jul 2000. Citado na página 22.
- 48 MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, v. 330, n. 3, p. 377–445, 2008. Citado na página 22.
- 49 VOLLMER, U. K. M. *Optical properties of metal clusters*. 1. ed. Berlin: Springer, 1995. (Springer series in materials science, v. 25). ISBN 0387578366. Citado 5 vezes nas páginas 22, 23, 28, 29 e 30.
- 50 GARCIA-CAMARA B.; MORENO, F. G. F. S.-J. M. V.-G. Light scattering resonances in small particles with electric and magnetic properties. *Journal of the Optical Society of America A*, Optical Society of America, v. 25, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 30.
- 51 YU, M. C. P. Y. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. 3rd. ed. [S.l.]: Springer, 2004. (Advanced Texts in Physics). ISBN 3540413235,9783540413233. Citado na página 25.
- 52 PLUCHERY, C. L. O. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. [S.l.]: Imperial College Press, 2012. ISBN 9781848168060, 9781848168077. Citado na página 27.

- 53 DHUMALE PREETI V SHAH, R. B. S. K. T. V. A. Effects of particle size and surrounding media on optical radiation efficiencies of spherical plasmonic metal nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, Springer-Verlag, v. 35, Abr 2012. Citado na página 27.
- 54 PHD, S. K. V. M. S. *Nanophotonics with Surface Plasmons*. [S.l.]: Elsevier Science, 2007. (Advances in Nano-Optics and Nano-Photonics). ISBN 9780444528384,0444528385. Citado na página 27.
- 55 KREIBIG U.; SCHMITZ, B. B. H. D. Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles. *Physical Review B*, The American Physical Society, v. 36, Set 1987. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 56 BARMA M; SUBRAHMANYAM, V. Optical absorption in small metal particles. *Journal of Physics Condensed Matter*, Institute of Physics, v. 1, Out 1989. Citado na página 28.
- 57 KREIBIG, L. G. T. P. M. U. Dielectric function and plasma resonances of small metal particles. *Zeitschrift fur Physik B Condensed Matter*, Springer, v. 21, 1975. Citado na página 28.
- 58 CORONADO EDUARDO A.; SCHATZ, G. C. Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 119, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 59 SUFFCZYNSKI, M. Optical properties of the noble metals. *physica status solidi (b)*, John Wiley and Sons, v. 4, 1964. Citado na página 28.
- 60 ZHANG, J. Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles: effects of size and surface. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society, v. 30, 1997. Citado na página 29.
- 61 GRIGORCHUK, N. I. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium. *Journal of the Optical Society of America B*, Optical Society of America, v. 29, Dez 2012. Citado na página 29.
- 62 SCHATZ, K. L. K. E. C. L. L. Z. G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *ChemInform*, John Wiley and Sons, v. 34, 2003. Citado na página 29.
- 63 HENGLLEIN, A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: "microelectrode" reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 97, Mai 1993. Citado na página 31.
- 64 TEMPLETON ALLEN C.; PIETRON, J. J. M. R. W. M. P. Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer-protected gold clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 104, 2000. Citado na página 32.
- 65 SEN, O. P. S. P. Fluorescence properties of ag nanoparticles in water, methanol and hexane. *Journal of Luminescence*, Elsevier Science, v. 129, 2009. Citado na página 33.

- 66 DAREE, K. Photochemical blooming of laser beams. *Optics Communications*, Elsevier Science, v. 4, 1971. Citado na página 33.
- 67 BRANNON JAMES H.; MAGDE, D. Absolute quantum yield determination by thermal blooming. fluorescein. *Journal of Physical Chemistry*, American Chemical Society, v. 82, Mar 1978. Citado na página 33.
- 68 DOVICH I NORMAN J.; BIALKOWSKI, S. E. Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry. *C R C Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Taylor and Francis Group, v. 17, Jan 1987. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 37.
- 69 KOTOV, A. O. G. W. Z. T. S. H. R. J. L. N. A. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*, Springer-Verlag, v. 1, Jun 2006. Citado na página 34.
- 70 PALIK, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids, Author and Subject Indices for Volumes I, II, and III*. [S.l.]: Academic Press, 1997. ISBN 0125444249,9780125444248. Citado na página 35.
- 71 RICHARDSON HUGH H.; HICKMAN, Z. N. G. A. O. T. A. C. Z. W. K. M. E. Thermo-optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting. *Nano Letters*, American Chemical Society, v. 6, Abr 2006. Citado na página 35.
- 72 LENART V. M.; TURCHIELLO, R. F. G. G. F. G. S. L. Enhanced thermal lens effect in gold nanoparticle-doped lyotropic liquid crystal by nanoparticle clustering probed by z-scan technique. *Brazilian Journal of Physics*, SciELO, v. 45, Abr 2015. Citado na página 36.
- 73 SIEGMAN, A. E. *Lasers*. [S.l.]: University Science Books, 1986. ISBN 0935702113,9780935702118. Citado na página 37.
- 74 TURCHIELLO R. F.; PEREIRA, L. A. A. G. S. L. Low-cost nonlinear optics experiment for undergraduate instructional laboratory and lecture demonstration. *American Journal of Physics*, American Institute of Physics, v. 85, Jul 2017. Citado 3 vezes nas páginas 37, 41 e 43.
- 75 BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. 1. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 1995. ISBN 0471574678,9780471574675. Citado na página 37.
- 76 GUPTA, R. Photothermal investigations of solids and fluids || the theory of photothermal effect in fluids. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 1989. ISBN 9780126363456. Citado na página 37.
- 77 MEYERS, R. A. Encyclopedia of analytical chemistry (applications, theory and instrumentation) || thermal lens spectroscopy. In: \_\_\_\_\_. [S.l.: s.n.], 2000. v. 10.1002/9780470027318. ISBN 0471976709,9780471976707,0470027312,9780470027318. Citado 2 vezes nas páginas 37 e 38.
- 78 MONSON B.; VYAS, R. G. R. Pulsed and cw photothermal phase shift spectroscopy in a fluid medium: theory. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 28, 1989. Citado na página 38.

- 79 GORDON J. P.; LEITE, R. C. C. M. R. S. P. S. P. S. W. J. R. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 36, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 44.
- 80 KOGELNIK H.; LI, T. Laser beams and resonators. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 5, 1966. Citado na página 41.
- 81 KOGELNIK, H. On the propagation of gaussian beams of light through lenslike media including those with a loss or gain variation. *Applied Optics*, Optical Society of America, v. 4, 1965. Citado na página 41.
- 82 GERRARD A.; BURCH, J. M. *Introduction to Matrix Methods in Optics*. [S.l.]: Dover Publications, 1975. ISBN 978-1-62198-674-4,978-87-630-0005-5,0-486-68044-4. Citado na página 44.
- 83 OLIVEIRA L. C.; ZILIO, S. C. Single-beam time-resolved z-scan measurements of slow absorbers. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 65, 1994. Citado na página 44.
- 84 CUPPO F.L.S.; FIGUEIREDO NETO, A. G. S. L. P.-M. P. Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, Optical Society of America, v. 19, 2002. Citado na página 45.
- 85 JIMENEZ-RUIZ AILA; PEREZ-TEJEDA, P. G. E. C.-P. M. P.-G. R. Nonfunctionalized gold nanoparticles: Synthetic routes and synthesis condition dependence. *Chemistry - A European Journal*, John Wiley and Sons, v. 21, Jun 2015. Citado na página 47.
- 86 TURKEVICH JOHN; STEVENSON, P. C. H. J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 11, 1951. Citado na página 47.
- 87 LINK S.; WANG, Z. L. E.-S. M. A. Alloy formation of goldsilver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition. *Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, v. 103, 1999. Citado na página 47.
- 88 MULLIN, J. W. *Crystallization*. 4th ed. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 9780750648332,0750648333. Citado na página 48.
- 89 NAGARAJAN, R.; (EDS.), T. A. H. *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization*. [S.l.]: American Chemical Society, 2008. (ACS Symposium Volume 996). ISBN 9780841269699,9780841221390. Citado na página 49.
- 90 CAO, G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties Applications*. New Jersey: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-415-9,1-86094-480-9,9781860944154. Citado na página 49.
- 91 YU WEI; XIE, H. A review on nanofluids: Preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi Publishing Corporation, v. 2012, 2012. Citado na página 50.
- 92 PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 3, p. 945–951, 2004. Citado na página 50.

- 93 DORNELAS, C. B. et al. Preparação e avaliação reacional de nanocompósitos de pvp k-30 - montmorilonita (natural e organicamente modificada) por difração de raios x. *scielo*, v. 18, p. 187 – 192, Jun 2008. ISSN 0104-1428. Citado na página 50.
- 94 SUIDAN, T. M. T. A. M. E. B. A. G. K. G. S. T. P. L. M. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of The Total Environment*, Elsevier Science, v. 408, 2010. Citado na página 51.
- 95 OJEA-JIMENEZ ISAAC; CAMPANERA, J. M. Molecular modeling of the reduction mechanism in the citrate-mediated synthesis of gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, Nov 2012. Citado na página 52.
- 96 ATTA, A. M. et al. Synthesis of dispersed and stabilized silver nanoparticles in acidic media 1. *POLYMER SCIENCE Series B*, v. 56, n. 6, p. 762–769, 2014. Citado na página 52.
- 97 AKBARI, B.; TAVANDASHTI, M. P.; ZANDRAHIMI, M. Particle size characterization of nanoparticles- a practical approach. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, v. 8, n. 2, p. 48–56, 2011. ISSN 17350808. Citado na página 57.
- 98 MULFINGER, L. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*, v. 84, n. 2, p. 322, 2007. Citado na página 62.
- 99 QIN, Y. et al. Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 372, n. 1, p. 172 – 176, 2010. ISSN 0927-7757. Citado na página 62.
- 100 MERKUS, H. G. *Particle size measurements: fundamentals, practice, quality*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009. v. 17. Citado na página 63.
- 101 TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 55–75, 1951. Citado na página 63.
- 102 KIMLING, J. et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006. Citado na página 63.
- 103 PATTERSON, A. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical review*, APS, v. 56, n. 10, p. 978, 1939. Citado na página 65.
- 104 SPREADBOROUGH, J.; CHRISTIAN, J. High-temperature x-ray diffractometer. *Journal of Scientific Instruments*, IOP Publishing, v. 36, n. 3, p. 116, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- 105 SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE journal of quantum electronics*, IEEE, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990. Citado na página 67.
- 106 SWOFFORD, R. L.; MORRELL, J. A. Analysis of the repetitively pulsed dual-beam thermo-optical absorption spectrometer. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 49, n. 7, p. 3667–3674, 1978. Citado na página 67.

- 107 GNOLI, A.; RAZZARI, L.; RIGHINI, M. Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optics express*, Optical Society of America, v. 13, n. 20, p. 7976–7981, 2005. Citado na página 67.
- 108 BUFFETT, C. E.; MORRIS, M. D. Convective effects in thermal lens spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, Society for Applied Spectroscopy, v. 37, n. 5, p. 455–458, 1983. Citado na página 69.
- 109 RODRIGUEZ, L.; CÁRDENAS-GARCÍA, J. F.; VERA, C. C. Measurement of thermal diffusivities of silver nanoparticle colloidal suspensions by means of a frequency-resolved thermal lensing approach. *Optics letters*, Optical Society of America, v. 39, n. 12, p. 3406–3409, 2014. Citado na página 69.
- 110 KARIMZADEH, R.; MANSOUR, N.; ZAMIRANVARI, J. Investigation of the solet effect in copper nanoparticle colloids by self-phase modulation and z-scan. *Journal of Modern Optics*, Taylor & Francis, v. 60, n. 2, p. 163–170, 2013. Citado na página 70.
- 111 JAMES, D. The thermal diffusivity of ice and water between- 40 and+ 60 c. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 3, n. 5, p. 540–543, 1968. Citado na página 73.
- 112 AGRESTI, F. et al. Tuning the thermal diffusivity of silver based nanofluids by controlling nanoparticle aggregation. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 24, n. 36, p. 365601, 2013. Citado na página 73.

# Trabalhos Publicados

Artigos publicados relacionados à tese.



# Dependência da refração óptica não linear de origem térmica em nanofluidos de prata com a frequência da excitação óptica

## RESUMO

Coloides de nanopartículas de metais nobres e as suas propriedades físicas encontram aplicações práticas em numerosos campos, que vão da física à medicina, passando pela engenharia. Embora a sua síntese seja relativamente conhecida, as suas propriedades decorrentes da grande razão superfície/volume ainda apresentam desafios. Apresenta-se, neste artigo, um estudo experimental da dependência do índice de refração não linear  $n_2$  de origem térmica de um coloide aquoso de nanopartículas de Ag com a frequência do obturador mecânico utilizado para gerar pulsos a partir de um feixe de luz laser contínuo. O estudo foi feito empregando a técnica de *Z-scan* resolvida no tempo e mostra que um aumento da frequência leva a um aumento no valor de módulo de  $n_2$ , e um possível mecanismo é discutido.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanopartículas de prata; Índice de refração não linear; Lente térmica; Varredura z.

**Cristiano Santos Lopes**  
[cristianofisico@gmail.com](mailto:cristianofisico@gmail.com)  
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

**Vinicius Mariani Lenart**  
[vmilenart@gmail.com](mailto:vmilenart@gmail.com)  
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

**Rozane de Fátima Turchiello**  
[turchiel@utfpr.edu.br](mailto:turchiel@utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

**Sergio Leonardo Gómez**  
[sgomez@uepg.br](mailto:sgomez@uepg.br)  
Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

## INTRODUÇÃO

A pesquisa sobre propriedades ópticas de nanopartículas (NPs) de metais nobres têm merecido crescente interesse em aplicações como limitadores ópticos (RASHIDIAN *et al.*, 2015), terapia fototérmica, imagens e biossensores (JAIN *et al.*, 2008) entre outros.

As propriedades ópticas de NPs metálicas originam-se da ressonância do plasmon de superfície (SPR), uma oscilação coletiva dos elétrons de condução (MAIER, 2007). Metais nobres como Au, Ag e Cu exibem a banda de absorção do SPR na parte visível do espectro eletromagnético, cujos detalhes dependem de fatores como tamanho, forma e aglomeração das nanopartículas, e sobre as propriedades dielétricas do meio onde as nanopartículas são incorporadas (QUINTEM, 2011).

A origem das propriedades ópticas não lineares depende da escala de tempo do experimento. Para uma luz incidente durante intervalos de tempo da ordem de mili-segundos, a resposta óptica não linear é de origem térmica. Uma técnica muito simples e poderosa para estudar propriedades ópticas não lineares é a técnica *Z-scan* ou Varredura z (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990), que emprega um único feixe para excitar e avaliar a resposta óptica não linear.

Sabe-se que a frequência de um *laser* pulsado está correlacionada com a resposta óptica não linear de um meio não linear devido ao efeito acumulativo da lente térmica (SWOFFORD e MORRELL, 1978; GNOLI *et al.*, 2005). Por outro lado, a dependência da frequência de corte da intensidade da lente térmica num coloide não foi suficientemente explorada. Nesta comunicação reportamos um estudo da dependência do índice de refração não linear de nanofluidos de prata com a frequência de iluminação da amostra. A técnica empregada foi a *Z-scan* com resolução temporal e os dados foram analisados utilizando o modelo de lente térmica.

## DETALHES EXPERIMENTAIS

### PREPARAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O coloide aquoso de nanopartículas de Ag foi produzido adaptando o método originalmente proposto por Turkevich para a produção de nanopartículas de Au (TURKEVICH *et al.*, 1951), por meio da redução do nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ , Synth PA) com citrato de sódio dihidratado ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Synth PA) e polivinilpirrolidona (PVP,  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ , Sigma-Aldrich PA) como agente redutor e tensoativo, respectivamente. Estes reagentes foram utilizados sem qualquer purificação adicional.

A concentração do coloide obtido na síntese foi  $(1,54 \pm 0,05) \times 10^{12}$  nanopartículas/ml. A partir do coloide inicial, amostras com concentrações menores foram obtidas por diluição com água duplamente destilada. Os valores das concentrações das amostras diluídas são indicados em porcentagem da concentração do coloide inicial. Para as medidas de *Z-scan* os nanofluidos foram acondicionados em porta amostras com caminho óptico de 200  $\mu\text{m}$ , feitos de vidro de lâminas de microscópio.

## A TÉCNICA DE Z-SCAN

A técnica de *Z-scan* explora a indução de uma lente em um meio quando sobre ele incide um laser cuja intensidade possui perfil espacial Gaussiano ( $TEM_{00}$ ). Para um meio com absorção óptica não desprezível no comprimento de onda da luz incidente, o índice de refração correspondente pode ser escrito como  $n=n_0+(dn/dT)\Delta T$ , onde  $n_0$  é o índice de refração linear,  $dn/dT$  é o coeficiente termo-óptico e  $\Delta T$  é o incremento na temperatura (BIALKOWSKI, 1996).

Durante a passagem do feixe de luz Gaussiano através da amostra, a luz é absorvida, induzindo o aquecimento local por relaxamento não radiativo com um perfil aproximadamente parabólico (GORDON *et al.*, 1965) e um tempo característico da ordem de milissegundos. Geralmente, a luz transmitida pela amostra tem artefatos que surgem de efeitos ópticos lineares tanto da amostra como do porta amostra. Um exemplo é o espalhamento da luz produzido por imperfeições que possa ter o vidro com o qual é confeccionado o porta amostra.

Oliveira e Zilio propuseram realizar uma varredura de *Z-scan* com resolução temporal para limpar o sinal das contribuições espúrias (OLIVEIRA e ZILIO, 1994). A transmitância normalizada  $\Gamma_N$  da amostra ao longo do eixo de propagação (eixo  $z$ ) em função da sua posição  $z$  e após um tempo de irradiação  $t$  é definido por  $\Gamma_N(z,t)=S(z,t)/S(z,t=0)$ , onde  $S(z,t)$  é o sinal do fotodetector posicionado no campo distante e centrado no eixo de propagação. Para um meio com uma resposta óptica não linear de origem térmica não muito intensa,  $\Gamma_N(z,t)$  é dada por (CUPPO *et al.*, 2002):

$$\Gamma_N(z, t) = \left\{ 1 + \left[ \frac{\theta}{1 + \frac{(1+x^2)t_{co}}{zt}} \right] \frac{2x}{1+x^2} \right\}^{-1}, \quad (1)$$

onde  $\theta$  é o parâmetro do ajuste e está relacionado com a intensidade da formação da lente térmica, dado por:

$$\theta = \frac{\alpha_0 P d}{\kappa \lambda} \frac{dn}{dT} \quad (2)$$

em que  $d$  é o comprimento da amostra,  $P$  é a potência do feixe,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $\alpha_0$  é a absorção óptica linear,  $x = z/z_0$ ,  $z_0$  é o comprimento de *Rayleigh* do feixe,  $t_{co} = w_0^2/4D$  é o tempo de difusão característico,  $D$  é a difusividade térmica e  $w_0$  é a cintura do feixe. Um meio caracterizado por  $dn/dT > 0$  ( $dn/dT < 0$ ) comporta-se como uma lente convergente (divergente). O sinal e a magnitude de  $dn/dT$  podem ser obtidos inequivocamente por meio da técnica de *Z-scan* de coletando a intensidade por uma íris de pequena abertura posicionada ao longo da direção de propagação do feixe após a amostra e longe desta, como mostrado na **Figura 1**.

A **Equação 1** pode ser utilizada para dois tipos de medida, o ajuste da evolução temporal da transmitância,  $\Gamma_N(t)$ , no estudo da formação da lente térmica, para um valor fixo de  $z$ , e também para uma medida de *Z-scan*,  $\Gamma_N(z)$ , considerando um valor fixo para  $t$ .

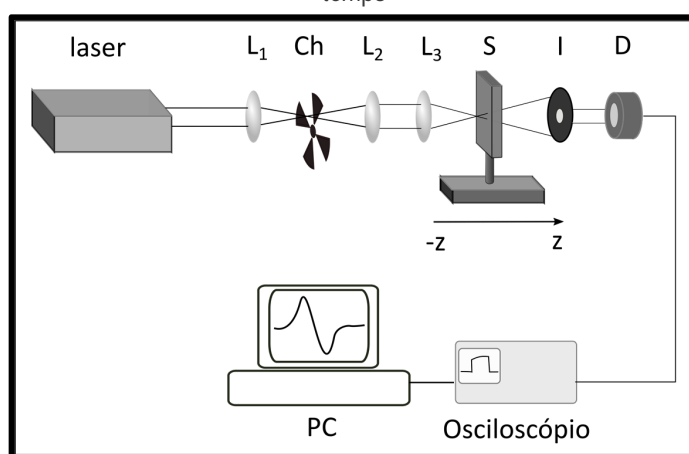
O coeficiente  $\theta$  está relacionado ao índice de refração não linear  $n_2$ , presente na expressão do índice de refração:  $n=n_0+n_2I$ , segundo a expressão

$$n_2 = \frac{\lambda \epsilon_0 c n_0}{2\pi I_0 d} \theta, \quad (3)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade do espaço livre (vácuo),  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $I_0$  é a intensidade do laser na cintura do feixe.

O arranjo experimental inclui ainda um laser contínuo de  $\lambda=473\text{nm}$  (Ciel, *Laser Quantum*, 0,5 W), um obturador mecânico (*chopper*) (SR540, *Standfor Research Systems*) para a modulação do laser contínuo, um fotodetector de silício (818, *Newport*) e um osciloscópio digital (TDS1012B, *Tektronix*) com uma interface para aquisição de dados. Na figura tem-se: *chopper* (Ch), lente (L), amostra (S), íris (I) e fotodetector (D).

Figura 1 - Esquema da configuração experimental da técnica de *Z-scan* resolvida no tempo



Fonte: autores.

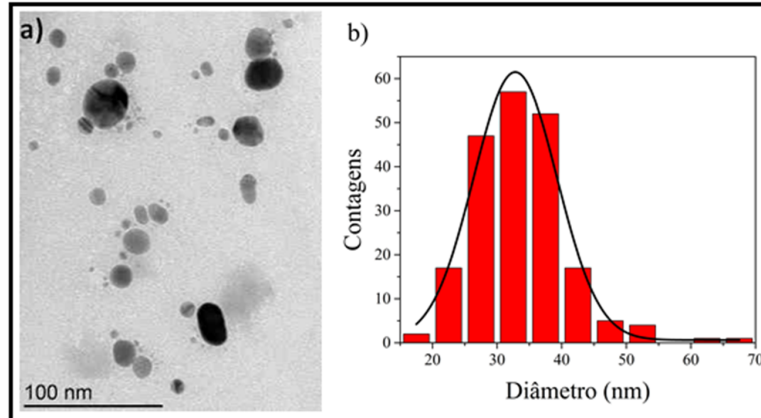
A energia incidente sobre a amostra foi a mais baixa possível para evitar o aparecimento de efeitos hidrodinâmicos indesejáveis como, por exemplo, a convecção. A obturação do feixe de luz acontece no foco do conjunto de lentes confocais formado por  $L_1$  e  $L_2$ , de modo a minimizar o tempo de subida do pulso de luz.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A **Figura 2a** mostra uma imagem por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das AgNPs com um tamanho médio de  $32\pm 10$  nm e a **Figura 2b** mostra a distribuição de tamanho das nanopartículas obtida a partir da análise da imagem de TEM.

As medidas de *Z-scan* foram realizadas em função da concentração das amostras e da frequência do *chopper*. Todas as medições foram feitas com a intensidade do laser ajustados para valores tão baixos quanto possível para evitar efeitos espúrios e hidrodinâmicos indesejáveis como, por exemplo, a convecção.

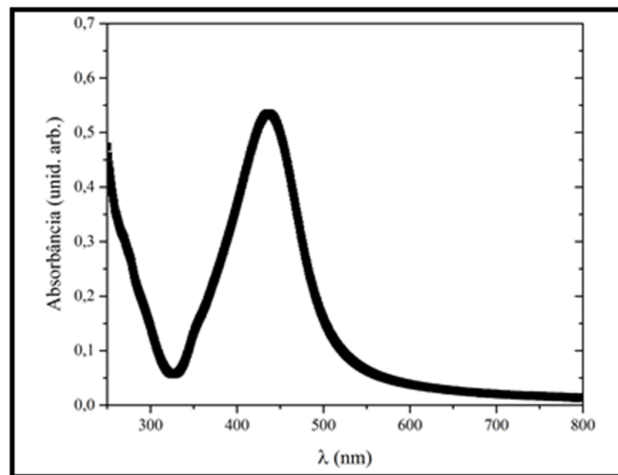
Figura 2 - a) Imagem por TEM das nanopartículas. O tamanho médio é aproximadamente 32nm; b) Histograma da distribuição de tamanho



Fonte: autores.

A **Figura 3** mostra o espectro de absorção das AgNPs. O espectro exibe a banda devida à ressonância do *plasmon* de superfície (SPR), atingindo um máximo próximo a 440 nm. Ao aumentar a concentração, não há indícios de aglomeração o qual seria evidenciado por uma maior largura no espectro de absorção, conjuntamente com um deslocamento do máximo da absorção para o vermelho.

Figura 3 - Espectro de absorção UV-Vis para a amostra com 10% da concentração inicial do coloide.

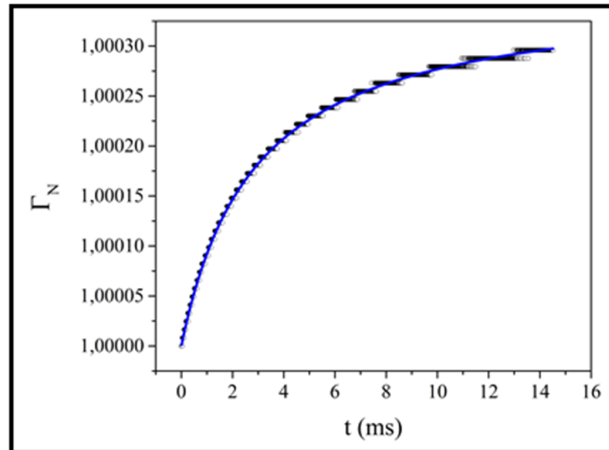


Fonte: autores.

A **Figura 4** mostra a evolução temporal típica do sinal de lente térmica das amostras pesquisadas nesse trabalho, quando posicionadas antes do foco da lente  $L_3$ , quando sobre aquela incide um pulso retangular de luz. Para o caso da amostra estar posicionada após o foco da lente, a curva de evolução temporal seria a oposta, um sinal que decresce com o tempo. Este comportamento é típico de um sistema que se comporta como uma lente divergente. As amostras que se

comportam como lentes convergentes apresentam comportamento oposto ao descrito anteriormente. A linha contínua mostra um ajuste à **Equação 1**.

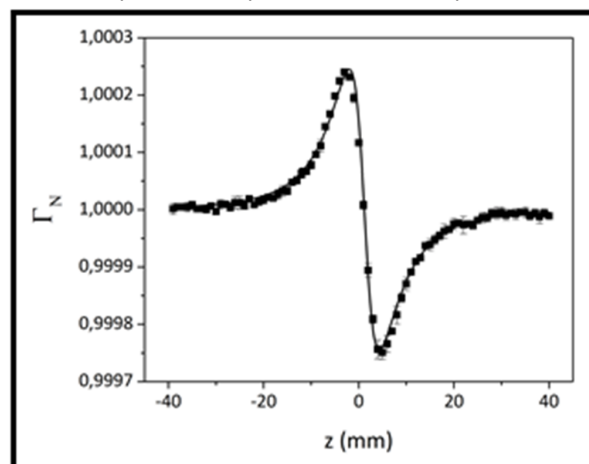
Figura 4 - Curva experimental típica da evolução temporal do sinal de lente térmica para amostra posicionada antes do foco de  $L_3$



Fonte: autores.

A **Figura 5** mostra uma curva típica de uma varredura *Z-scan*, obtida à temperatura ambiente para uma amostra de AgNPs. A linha contínua é o ajuste dos pontos com base na **Eq. 1**. As barras de erro correspondem ao erro padrão da média de, pelo menos, dez medições em cada posição  $z$ . Para as concentrações e potências utilizadas neste trabalho, o coloide exibe um efeito de auto-desfocalização, ou seja, se comporta como uma lente divergente o qual corresponde a  $dn/dT < 0$ , e portanto  $n_2 < 0$ .

Figura 5 - Curva experimental típica de *Z-scan* correspondente a um  $[t]$  fixo



Fonte: autores.

Dentro da sensibilidade da nossa configuração experimental, e para as potências do laser utilizadas neste trabalho, as células de vidro vazias e o fluido portador das nanopartículas (água) não apresentam nenhum efeito de lente

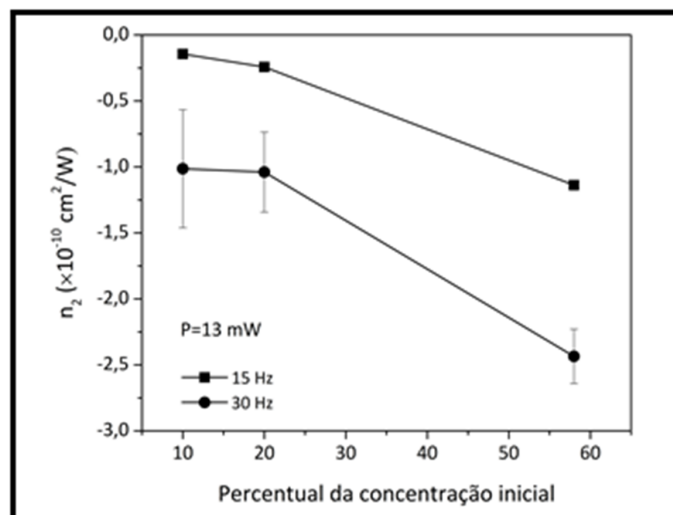
térmica. A absorção óptica não linear também não foi observada com os coloides. A linha contínua da figura mostra um ajuste dos dados à Equação 1.

A **Figura 6** mostra o índice de refração não linear  $n_2$  como uma função da concentração para duas frequências do *chopper* e para uma potência do laser incidente na amostra de aproximadamente 13 mW. O aumento do valor absoluto de  $n_2$  em função da concentração é esperado, pois  $\theta$  e, portanto,  $n_2$  dependem do coeficiente de absorção. Por outro lado, é possível observar também que, para uma concentração dada,  $n_2$  depende da frequência do *chopper*. O aumento da frequência do *chopper* leva a um aumento sistemático do valor absoluto de  $n_2$ .

O modelo teórico dado pela **Equação 1** representa tanto a evolução temporal do sinal de lente térmica para uma posição  $z$  fixa da amostra, quanto a dependência em relação à posição  $z$  para um tempo  $t$  fixo de irradiação. Se somente um processo de difusão radial de calor estiver acontecendo, sem perda de calor na direção de propagação do feixe na amostra, os parâmetros do ajuste deveriam ser independentes da frequência da excitação óptica no intervalo de frequências considerado neste experimento.

O resultado mostra que a suposição de não difusão de calor na direção longitudinal pode não ser correta para baixas frequências, já que o sistema teria maior tempo para dissipar calor através da superfície do portaamostras e, portanto o valor do coeficiente  $n_2$  seria menor. A linha contínua é apenas para orientação.

Figura 6 - Gráfico de  $n_2$  em função da concentração das AgNPs para duas frequências de corte diferentes

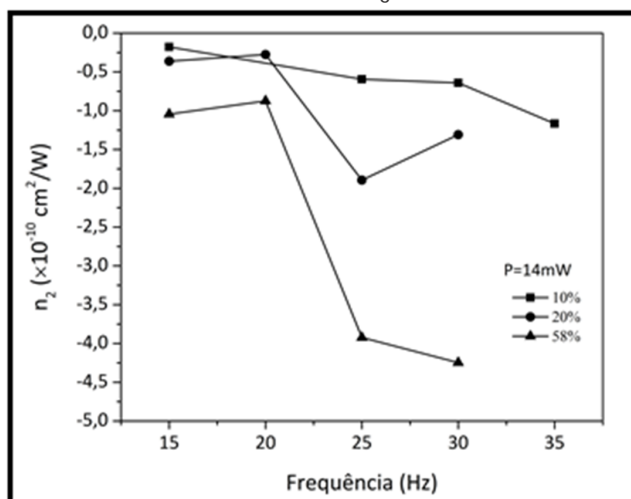


Fonte: autores.

A **Figura 7** apresenta  $n_2$  como uma função da frequência do *chopper* para diferentes concentrações do coloide e para uma potência do *laser* incidente de aproximadamente 14 mW e mostra claramente tanto um aumento do  $n_2$  em função da frequência quanto aparentemente uma tendência à convergência dos valores para baixas frequências, ou seja, maiores tempos de iluminação das amostras.

Estudos prévios sobre a dependência de um sinal de lente térmica com a frequência da excitação óptica, utilizando pulsos de um *laser* contínuo gerados por um *chopper*, em um experimento de lente térmica de configuração excitação-prova, mostrou que a intensidade da lente térmica diminui com o aumento da frequência de corte (BUFFETT e MORRIS, 1983; RODRIGUEZ *et al.*, 2014). A linha contínua é apenas para orientação.

Figura 7 - Gráfico de  $n_2$  em função da frequência de corte para três concentrações diferentes de AgNPs



Fonte: autores.

Por outro lado, as medidas de  $n_2$  mediante a técnica de *Z-scan* utilizando baixas frequências do *chopper* podem ter os seus resultados influenciados por outros processos difusivos como, por exemplo, processos de difusão de matéria por gradiente de temperatura, conhecido como efeito Soret (ALVES *et al.*, 2003; SEHNEM *et al.*, 2016; KARIMZADEH *et al.*, 2013).

## CONCLUSÃO

Nesta comunicação mostramos que na técnica de *Z-scan* com resolução temporal, usualmente utilizada para a adeterminação do índice de refração não linear de um meio, diferentes valores da frequência do *chopper* levam a diferentes valores do índice de refração não linear. Um aumento na frequência do *chopper*, leva a um aumento de  $n_2$ .

Uma possível origem do comportamento de  $n_2$  em função da frequência poderia ser atribuído principalmente a uma contribuição de uma condução longitudinal do calor, com dissipação nas paredes dos porta amostra.

Outros processos difusivos, como o efeito Soret, podem ter uma contribuição no comportamteno observado de  $n_2$  x frequência. Assim, a escolha da frequência deve ser feita seguindo uma análise criteriosa das condições de contorno e dos possíveis processos físicos que podem se apresentar.



# Dependencia de la refracción óptica no lineal de origen térmico de nanofluidos de plata en función de la frecuencia de la excitación óptica

## RESUMEN

Los coloides de nanopartículas de plata e sus propiedades físicas tienen aplicaciones en diferentes áreas, de la física a la medicina, pasando por la ingeniería. A pesar de que sus síntesis sean bien conocidas, las propiedades físicas que derivan del grande valor de la razón superficie/volumen todavía nos desafían. En esta publicación presentamos un estudio experimental de la dependencia del índice de refracción no lineal  $n_2$  de origen térmico de un coloide acuoso de nanopartículas de plata con relación a la frecuencia de un obturador mecánico, el cual es utilizado para producir pulsos a partir de un laser continuo. Este estudio fue realizado utilizando la técnica Z-scan con resolución temporal y muestra que el valor de  $n_2$  crece con la frecuencia y un posible mecanismo es discutido.

**PALABRAS CLAVES:** Nanopartículas de plata; Índice de refracción no lineal; Lente térmica; Escaneamiento z.

# Dependence of the thermal nonlinear optical refraction of Ag nanofluid on the chopping frequency of the optical excitation

## ABSTRACT

Colloids of noble metal nanoparticles and their physical properties have applications in many fields from physics to engineering to medicine. Besides their syntheses are well known, the physical properties due to the large surface/volume ratio still defy us. In this work it is shown an experimental study of the dependence of the nonlinear refractive index  $n_2$  of thermal origin of an aqueous colloid Ag nanoparticles as a function of the chopping frequency used to produce pulses from a CW laser. Such study, which was done by employing the time resolved Z-scan technique, showed that the absolute value of  $n_2$  increases as a function of the frequency and a possible mechanism is discussed.

**KEYWORDS:** Ag Nanoparticles; Nonlinear refractive index; Thermal lens; Z-scan.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer o apoio financeiro das agências brasileiras CAPES, CNPq e Fundação Araucária e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Fluidos Complexos (INCT-FCx).

## REFERÊNCIAS

- ALVES, S. *et al.* Investigation of the sign of the Soret coefficient in different ionic and surfacted magnetic colloids using forced Rayleigh scattering and single-beam Z-scan techniques. **Philosophical Magazine**, v. 83, p. 2059-2066, 2003.
- BIALKOWSKI, S. **Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis**. Chichester: John Wiley & Sons, 1996. Vol 134 da série *Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*.
- BUFFETT, C. E.; MORRIS, M. D. Convective effects in thermal lens spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 37, p. 455-458, 1983.
- CUPPO, F. L. S. *et al.* Thermal-lens model compared with the Sheik-Bahae formalism in interpreting Z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 19, p. 1342-1348, 2002.
- GNOLI, A. *et al.* Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. **Optics Express**, v. 13, p. 7976-7981, 2005
- GORDON, J. P. *et al.* Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 3-8, 1965.
- JAIN, P. K. *et al.* Noble Metals on the Nanoscale: Optical and Photothermal Properties and Some Applications in Imaging, Sensing, Biology, and Medicine. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, p. 1578-1586, 2008.
- KARIMZADEH, R. *et al.* Investigation of the Soret effect in copper nanoparticle colloids by self-phase modulation and Z-scan. **Journal of Modern Optics**, v. 60, p. 163-170, 2013.
- MAIER, S.A. **Plasmonics: Fundamental and Applications**. New York: Springer, 2007.
- OLIVEIRA, L. C.; ZILIO, S. C. Single-beam time-resolved z-scan measurements of slow absorbers. **Applied Physics Letters**, v. 65, p. 2121-2123, 1994.
- QUINTEN, M. **Optical Properties of Nanoparticles Systems: Mie and Beyond**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- RASHIDIAN, M. *et al.* Thermo optical properties of Ag nanoparticles produced by pulsed laser ablation. **Optical and Quantum Electronics**, v. 47, p. 3729-3745, 2015.
- RODRIGUEZ, L. *et al.* Measurement of thermal diffusivities of silver nanoparticle colloidal suspensions by means of a frequency-resolved thermal lensing approach. **Optics Letters**, v. 39, p. 3406-3409, 2014.

SEHNEM, A. L. *et al.* Thermal Lens Phenomenon Studied by the Z-Scan Technique: Measurement of the Thermal Conductivity of Highly Absorbing Colloidal Solutions. **Brazilian Journal of Physics**, v. 46, p. 547-555, 2016.

SHEIK-BAHAE, M. *et al.* Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics QE**, v. 26, p. 760-769, 1990.

SWOFFORD, R. L.; MORRELL, J. A. Analysis of repetitively pulsed dual-beam thermo-optical absorption spectrometer. **Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 3667-3674, 1978.

TURKEVICH, J. *et al.* A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. **Discussions of the Faraday Society**, v. 11, p. 55-75, 1951.

**Recebido:** 29 de abril de 2017.  
**Aprovado:** 16 de junho de 2017.

**DOI:**

**Como citar:** LOPES, C.S.; LENART, V.M.; TURCHIELLO, R.F. e GÓMEZ, S.L., Dependência da refração óptica não linear de origem térmica em nanofluidos de prata com a frequência da excitação óptica, **Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada**, Ponta Grossa, v. 4, n.1, p. 72-83, mai./jun. 2017.

**Contato:** Sergio Leonardo Gómez: [sgomez@uepg.br](mailto:sgomez@uepg.br)

**Direito autoral:** Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



## Research Article

# Determination of the Thermal Diffusivity of Plasmonic Nanofluids Containing PVP-Coated Ag Nanoparticles Using Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique

C. S. Lopes,<sup>1</sup> V. M. Lenart,<sup>2</sup> R. F. Turchiello,<sup>2</sup> and S. L. Gómez <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Physics Department, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brazil

<sup>2</sup>Physics Department, Federal University of Technology of Paraná, Ponta Grossa, PR, Brazil

Correspondence should be addressed to S. L. Gómez; [sgomez@uepg.br](mailto:sgomez@uepg.br)

Received 23 August 2018; Accepted 31 October 2018; Published 2 December 2018

Academic Editor: Joseph S. Poon

Copyright © 2018 C. S. Lopes et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Plasmonic nanofluids have found applications in many fields, for example, coolants, solar collectors, and theranostics agents. For such applications, an important parameter is the thermal diffusivity. In this communication, we present an experimental study concerning the dependence of the thermal diffusivity of highly diluted aqueous plasmonic nanofluids containing PVP-coated silver nanoparticles on the concentration. Measurements were made by employing the time resolved mode-mismatched thermal lens technique and the results show an enhancement of the thermal diffusivity, when compared to that of the carrier fluid, on increasing the number density of the nanoparticles and being rather constant as a function of the power of the pump beam.

## 1. Introduction

Research in the field of nanostructures has found a source of exciting new phenomena in the case of plasmonic nanofluids and colloids of noble metal nanoparticles, leading to an increasing number of applications, such as theranostics [1], biosensors [2], imaging and spectroscopy [3] and coolants [4], and phototherapy [5]. These applications take advantage of both the special optical and the thermal transport properties of the nanoparticles that arise from the nanoscale dimension of the medium and the high surface-to-volume ratio.

For applications based on the thermal transport of nanofluids, the knowledge of the thermal diffusivity ( $D$ ) is fundamental which is a material-specific property and measures the rate of heat transfer under unsteady conditions [6]. The thermal diffusivity is defined as  $D = \kappa/\rho c_p$ , where  $\kappa$  is the thermal conductivity,  $\rho$  is the mass density, and  $c_p$  is the specific heat capacity. Besides the numerous studies employing techniques that allow direct access to the thermal conductivity and heat capacity of nanofluids, there are only a small number of studies that employ experimental techniques to directly obtain the thermal diffusivity of nanofluids. Some

available methods and techniques are laser flash [7], hot-wire [8, 9], photoacoustic [10–12], photopyroelectric [13], thermal-wave resonator cavity [14], and the thermal lens technique [15]. The last one is based on the optical properties of a medium with optical absorption and has been employed previously to obtain the thermal diffusivity of colloids of superparamagnetic nanoparticles [16]. Noble metal nanoparticles exhibit a strong optical absorption in the visible range of the electromagnetic spectrum due to the existence of a resonance of the localized surface plasmon (LSP), a nonpropagating collective oscillation mode of the conduction electrons of metallic nanostructures [17]. In the case of Ag nanoparticles, the maximum absorbance due to the LSP is at frequencies corresponding to the blue region of the visible spectrum. The details of the absorption band depend on the size and shape of the nanoparticle as well as the aggregation state: the bigger the nanoparticle or the aggregate, the bigger the redshift [18]. Previous works that have reported the thermal diffusivity of AgNF employing the thermal lens technique considered silver nanoparticles (AgNPs) produced by radiation [19, 20] and laser ablation [21]. Besides the thermal lens approach, others techniques such as microflash [22] and the photopyroelectric technique [23] have been employed to determine

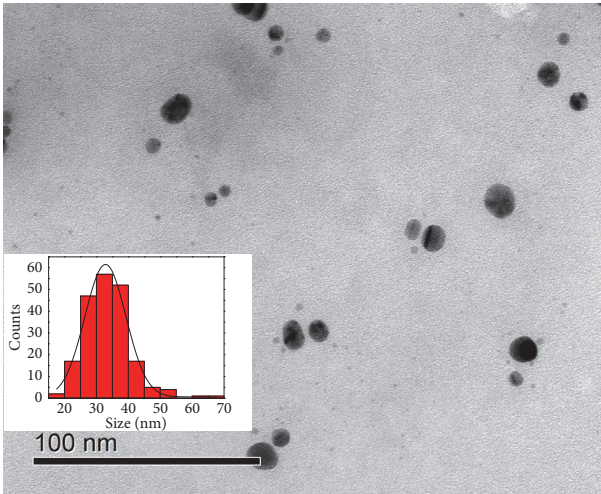


FIGURE 1: Image taken using TEM of the AgNPs and particle size histogram. Mean size:  $32 \pm 10$  nm.

$D$  in AgNFs. Envisaging applications of the nanofluids as cooling fluids or in medicine, it is desirable to employ fluids with low viscosity. It is also known that the viscosity of nanofluids is an increasing function of the nanoparticle concentration [24] and becoming non-Newtonian at high concentrations in some cases [25]. Many of the previous mentioned techniques actually employ highly concentrated colloids due to limitations of the technique. Such limitations are not present in the thermal lens technique, allowing us to obtain the diffusivity of highly diluted colloids. In this paper, we report on research of the thermal diffusivity of highly diluted silver nanocolloids produced by a chemical reduction approach adapted from Turkevich method, by using the time-resolved mode-mismatched dual-beam thermal lens technique.

## 2. Materials and Methods

PVP-coated AgNPs (AgNP@PVP) were synthesized by adapting the chemical reduction method proposed by Turkevich [26] to produce Au nanoparticles [22]. In this bottom-up method, 75 mL of a 1 mM solution of silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ , Synth PA) is heated to boiling point under magnetic stirring. Next, 7.5 mL of a 10 mM solution of sodium citrate dihydrate ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Synth PA) is added and after 4 minutes, 2% by mass of polyvinylpyrrolidone (PVP), a polar polymer that improves the stability of the colloid is also added. The concentration of AgNPs in the stock colloid was calculated to be  $c_s = (1.54 \pm 0.05) \times 10^{12} \text{ mL}^{-1}$  or approximately  $10^{-7}$  vol%. From the stock nanofluid, samples of concentration  $fc_s$  were obtained, where  $f = 1/2, 1/3, 1/4, \dots$ , by diluting aliquots of the stock colloid ( $f = 1$ ) with double distilled water. Figure 1 shows an image, taken using transmission electron microscopy (TEM), of the synthesized AgNPs, which have a mean size of about  $32 \pm 10$  nm. The UV-Vis spectrum for one of the diluted samples ( $f = 0.1$ ) is shown in Figure 2. The spectrum displays the

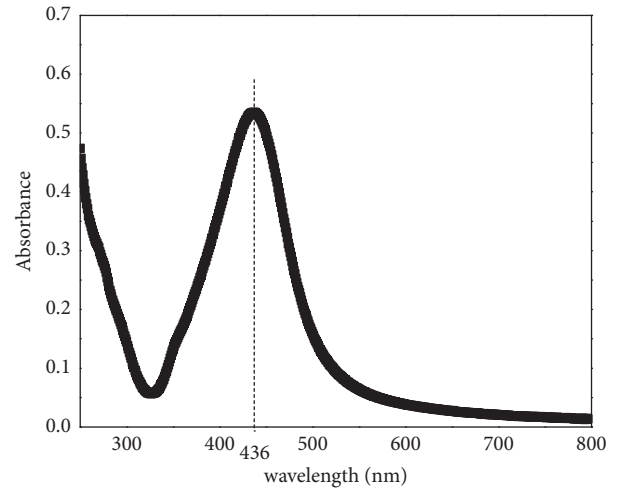


FIGURE 2: UV-Vis spectrum of the AgNPs, displaying the LSP resonance with a maximum at 436 nm.

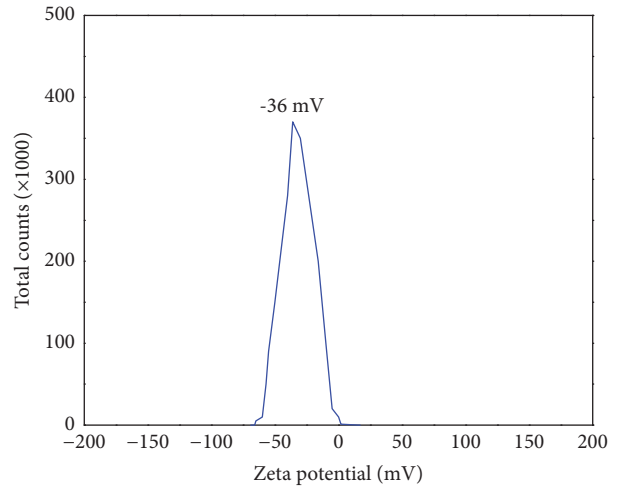


FIGURE 3: Zeta potential of the PVP@AgNPs.

typical peak of the LSP resonance of metallic nanoparticles, with a maximum at 436 nm. The spectrum also indicates that the dilution does not lead to aggregation of the nanoparticles, which would be evident by a strong redshift and broadening of the peak. The stability of the nanoparticles was determined by the measurement of the zeta potential (Zetasizer Nano ZS90, Malvern) and this is shown in Figure 3. The value of  $-36$  mV indicates that the nanoparticles have a good stability.

The photothermal technique employed in this work to measure the thermal diffusivity is the time-resolved mode-mismatched dual-beam thermal lens technique, which is based in the thermal lens effect. This effect consists of inducing a lens-like element in the sample following a nonradiative decay process due to an optical excitation of the absorbing medium. Pulses of second-long duration of a continuous wave (CW) single-mode  $\text{TEM}_{00}$  laser beam (pump laser), obtained by a mechanical shutter, are used to excite the sample and to induce a thermal lens, which is then probed by a second CW single-mode  $\text{TEM}_{00}$  laser (probe

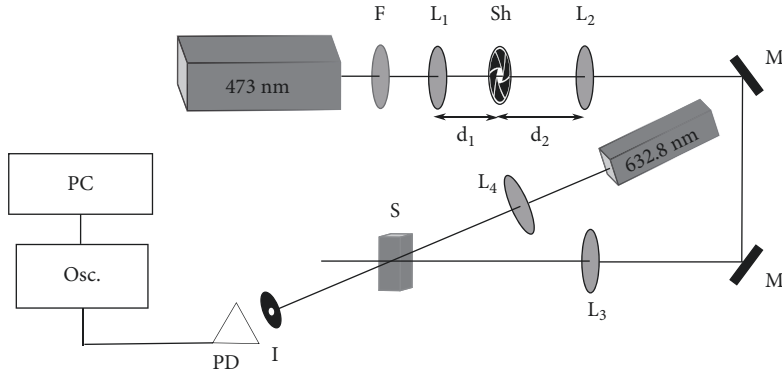


FIGURE 4: Sketch of the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique: lens (L), mirror (M), sample (S), shutter (Sh), iris (I), IR filter (F), and photodetector (PD).  $d_i$  ( $i = 1, 2$ ) represents the focal distance.

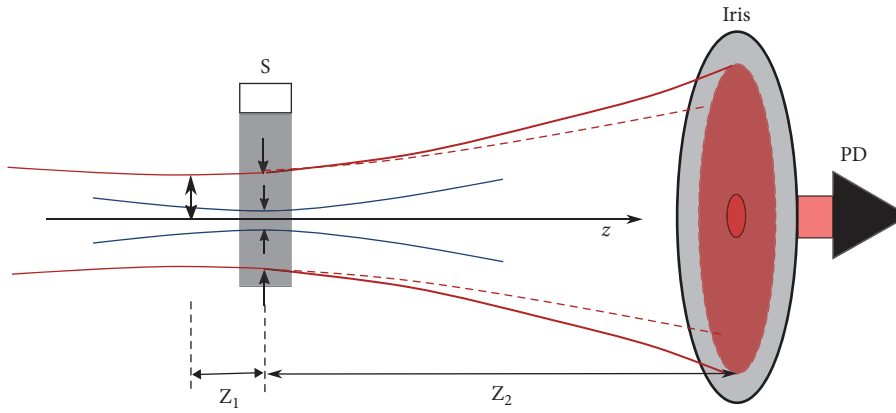


FIGURE 5: Representation of the positions of the laser beams in the sample for the two-beam thermal lens experimental setup. PD: photodetector. Dotted red line represents the trajectory of the probe beam without the thermal lens effect. Solid red line represents the actual trajectory of the probe beam.

laser). A sketch of the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique apparatus is shown in Figure 4. The shutter is positioned at the common focal point of the set of lenses  $L_1$  and  $L_2$ , as shown in Figure 4, to reduce the time of onset of the first half-cycle.

The probe beam propagates along the  $z$ -direction. A photodetector is used to monitor the temporal dependence of the transmitted probe-beam intensity  $S(t)$ , in the far field and at the center of the probe beam. The normalized signal  $\Gamma(t) = S(t)/S(0)$ , where  $S(0)$  is the signal of the photodetector at  $t = 0$ , when the thermal lens has not been formed yet, can be written as [27, 28]

$$\Gamma(t) = \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \cdot \tan^{-1} \left( \frac{2MV}{[(1+2M)^2 + V^2](t_c/2t) + 1 + 2M + V^2} \right) \right\}^2, \quad (1)$$

where

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ \left( 1 + \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right]; \quad (2)$$

$$\theta = -\frac{P_e \alpha_o L_{eff}}{\kappa \lambda_p} \left( \frac{dn}{dT} \right); \quad (3)$$

$$M = \left( \frac{w_{1p}}{w_{oe}} \right)^2; \quad (4)$$

Here,  $\alpha_o$  is the linear optical absorption coefficient,  $P_e$  is the excitation beam power,  $\lambda_p$  is the probe laser wavelength,  $L_{eff} = 1 - e^{-\alpha_o L}/\alpha_o$  is the effective thickness of a sample of thickness  $L$ ,  $Z_c = \pi w^2/\lambda$  is the confocal distance,  $dn/dT$  is the thermo-optic coefficient or variation of the refractive index of sample with temperature,  $w_{oi}$  ( $i = p, e$ ) is the minimum radius of the probe and the excitation beam, respectively,  $w_{1p}$  is the beam radius of the probe beam inside the sample, and  $Z_i$  ( $i = 1, 2$ ) are the distances of the sample to the position of the minimum radius of the probe beam and the iris, respectively, and  $t_c$  is the characteristic thermal time constant. Figure 5 shows a schematic diagram of the laser beams inside the sample contained in the quartz cell.

The effective thermal diffusivity of the medium is given by

$$D = \frac{w_{oe}^2}{4t_c}. \quad (5)$$

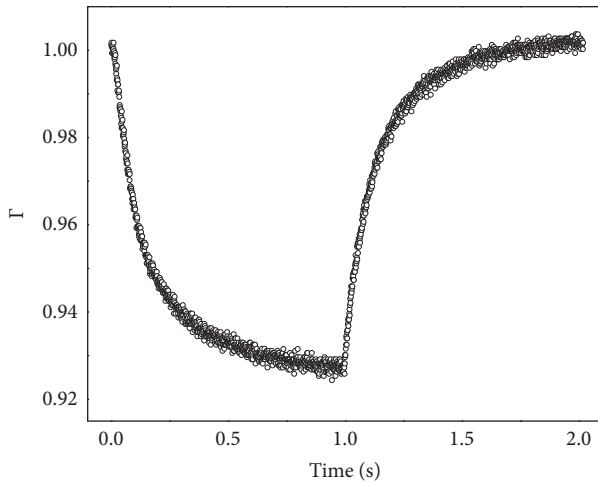


FIGURE 6: Typical normalized transmittance in a cycle ( $T = 2$  s) of the shutter for a sample of the stock colloid and a pump beam of 1 mW.

Parameters  $\theta$  and  $t_c$  were obtained by fitting the normalized thermal lens signal as a function of time ( $\Gamma$ ) to (1). Finally, the thermal diffusivity can be calculated from (5).

In our experimental setup, the excitation and probe beams have wavelengths of 473 nm (Ciel, Laser Quantum) and 632.8 nm (HeNe laser, Melles Griot), whose beam waists are  $w_{oe} = 20.4 \mu\text{m}$  and  $w_{op} = 37.5 \mu\text{m}$ , respectively. The geometrical parameters of the setup are  $M = 47.929$ ,  $V = 6.01$ ,  $Z_1 = 5.1$  cm,  $Z_2 = 382$  cm, and  $w_{1p} = 338.3 \mu\text{m}$ , and the angle between both beams is about  $1^\circ$ . Our experimental setup also includes an IR filter to remove any IR radiation from the pump laser. The sample was placed in a quartz cell of 0.5 cm optical path length and all measurements were made at room temperature ( $25^\circ\text{C}$ ).

Before each measurement, the sample was placed in an ultrasonic bath for  $\sim 30$  minutes for homogenization.

### 3. Experimental Results

Figure 6 shows a typical normalized transmittance over 1 cycle (opened-closed) of the shutter, whose period is  $T = 2$  s, for a sample of the stock colloid and Figure 7 shows the normalized transmittance just after the opening of the shutter for a sample of the stock colloid for different powers of the pump beam. The higher the power of the pump laser, the bigger the value of  $\theta$  (3) and the bigger the variation of the amplitude of the normalized transmittance, as predicted by (1).

The decreasing signal in the first half of the cycle just after the opening of the shutter and for the geometrical configuration of the experimental setup (sample after the focus of the probe laser), is the finger-print of an induced negative or divergent lens. On the other hand, the characteristic time constant for the emergence of the induced lens in the samples is on a millisecond (ms) time scale, which is expected from the photothermal effect. In the second half of the cycle, the sample relaxes *via* a nonradiative process

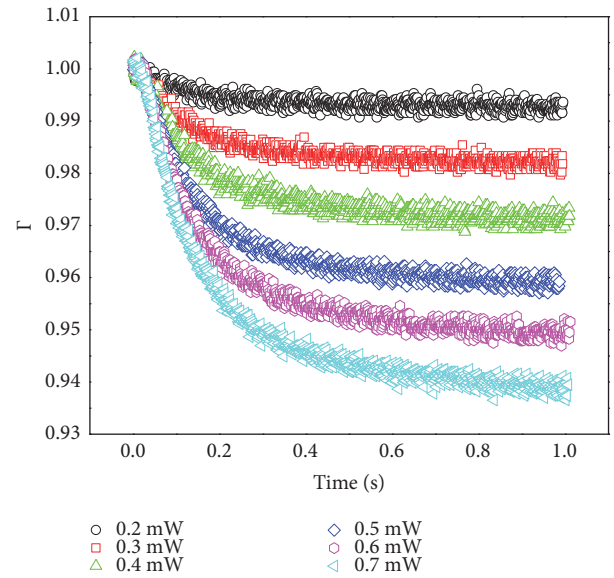


FIGURE 7: Normalized transmittance for a sample of stock colloid as a function of the power of the pump beam.

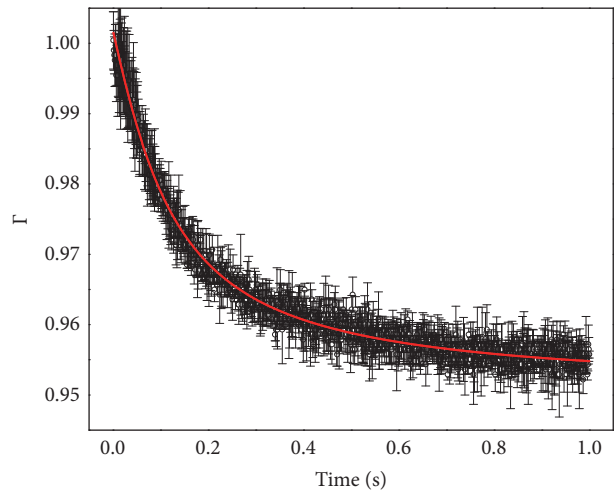


FIGURE 8: Red line shows typical fit to (1) of the normalized transmittance in the first half of the cycle.

to room temperature. Similar curves were obtained for all diluted colloids and pure water.

Figure 8 shows a typical fit of the normalized transmittance in the first half of the cycle to (1). The error bars represent the standard deviation of 45 measurements.

To test the precision of our setup, measurements of the thermal diffusivity of the pure double distilled water used to prepare and dilute the stock colloid,  $D_m$  were taken. The value obtained was  $D_m = (1.42 \pm 0.15) \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , which is close to the values previously reported for water [6, 29, 30]. Figure 9 shows the value of the thermal diffusivity for increasing values of the power of the pump beam for a sample corresponding to  $f = 1/3$ . The thermal diffusivity is almost constant, with a mean value of  $D = 1.74 \pm 0.03 \text{ m}^2/\text{s}$ , at



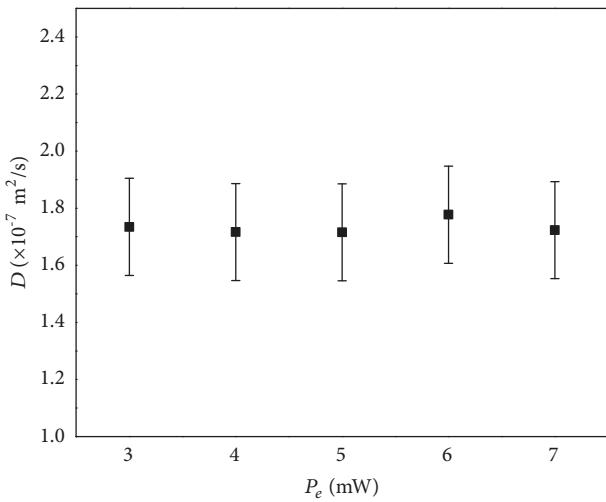


FIGURE 9: Thermal diffusivity as a function of the power of the pump beam for sample corresponding to  $f = 1/3$ .

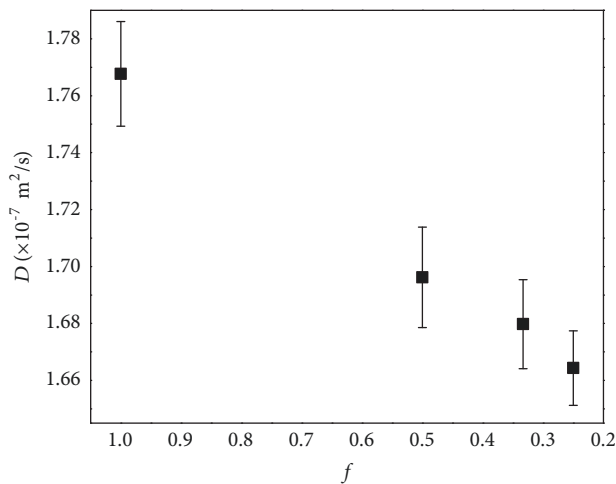


FIGURE 10: Normalized diffusivity of the diluted ( $f < 1$ ) and stock ( $f = 1$ ) colloids.

least for this power range, showing that no other diffusive process is concomitant with the thermal diffusion process. Our results also show that the thermal lens technique is more suitable for determining the thermal diffusivity of a colloid at extremely low concentrations than the laser flash method [22]. Figure 10 shows the values of the thermal diffusion coefficients for the samples as a function of the concentration of AgNPs. As can be seen, the diffusivity of the colloid decreases on increasing the dilution, that is, diminishing the value of  $f$ . It is worth noting that even at such a low concentration as that corresponding to  $f = 0.25$ , the diffusivity is about 17% higher than that of pure water. The same trend was observed in highly concentrated dilutions of AgNPs in organic fluids [8]. The decrease of the thermal diffusivity with the dilution of the nanofluid can be understood taking into account the dependence of the thermal conductivity on the filling

factor. For low concentrations the thermal conductivity of a nanofluid is directly proportional to the fill factor [31].

## 4. Conclusions

In summary, we have measured the thermal diffusivity of diluted colloids of PVP-coated AgNPs, produced by chemical reduction, by employing the time resolved mode-mismatched dual beam thermal lens technique, with an excitation beam whose frequency is close to the surface plasmon resonance of the AgNPs. The thermal diffusivity of the samples shows a strong enhancement when compared to the value for double distilled water, being relatively constant at low powers of the pump beam. Also, the technique shows a superior sensitivity in determining the thermal diffusivity when compared to alternative techniques.

## Data Availability

The data used to support the findings of this study are available from the corresponding author upon request.

## Conflicts of Interest

No potential conflicts of interest were reported by the authors.

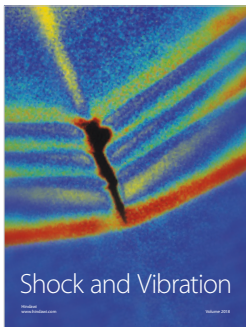
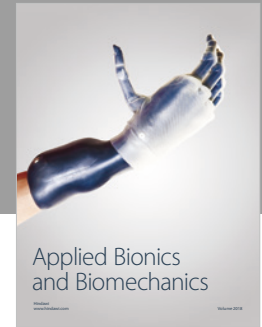
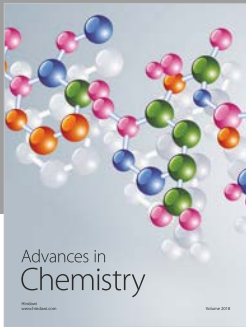
## Acknowledgments

The authors acknowledge the National Institute of Science and Technology Complex Fluids (INCT-FCx) and the Brazilian agencies CNPq, CAPES, Fundação Araucária, and Secretaria de Ciência, Tecnologia e Ensino Superior do Paraná, for financial support.

## References

- [1] P. di Pietro, G. Strano, L. Zuccarello, and C. Satriano, "Gold and silver nanoparticles for applications in theranostics," *Current Topics in Medicinal Chemistry*, vol. 16, no. 27, pp. 3069–3102, 2016.
- [2] H. Malekzad, P. Sahandi Zangabad, H. Mirshekari, M. Karimi, and M. R. Hamblin, "Noble metal nanoparticles in biosensors: Recent studies and applications," *Nanotechnology Reviews*, vol. 6, no. 3, pp. 301–329, 2017.
- [3] A. Biswas, T. Wang, and A. S. Biris, "Single metal nanoparticle spectroscopy: optical characterization of individual nanosystems for biomedical applications," *Nanoscale*, vol. 2, no. 9, pp. 1560–1572, 2010.
- [4] H. B. Kulkarni, M. M. Nadakatti, M. S. Patil, and R. M. Kulkarni, "A review on nanofluids for machining," *Current Molecular Pharmacology*, vol. 13, no. 6, pp. 634–653, 2017.
- [5] C. Yao, L. Zhang, J. Wang et al., "Gold Nanoparticle Mediated Phototherapy for Cancer," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 5497136, 29 pages, 2016.
- [6] A. Salazar, "On thermal diffusivity," *European Journal of Physics*, vol. 24, no. 4, pp. 351–358, 2003.
- [7] Y. Yang, A. Oztekin, S. Neti, and S. Mohapatra, "Particle agglomeration and properties of nanofluids," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 5, 2012.

- [8] S. M. S. Murshed, K. C. Leong, and C. Yang, "Determination of the effective thermal diffusivity of nanofluids by the double hot-wire technique," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 24, pp. 5316–5322, 2006.
- [9] X. Zhang, H. Gu, and M. Fujii, "Experimental study on the effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids," *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, no. 2, pp. 569–580, 2006.
- [10] T. A. El-Brolosy and O. Saber, "Non-intrusive method for thermal properties measurement of nanofluids," *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 44, pp. 498–503, 2013.
- [11] F. Agresti, A. Ferrario, S. Boldrini et al., "Temperature controlled photoacoustic device for thermal diffusivity measurements of liquids and nanofluids," *Thermochimica Acta*, vol. 619, pp. 48–52, 2015.
- [12] G. A. López-Muñoz, J. A. Pescador-Rojas, J. Ortega-Lopez, J. S. Salazar, and J. Abraham Balderas-López, "Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations," *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, article 423, 2012.
- [13] M. Noroozi and A. Zakaria, "Measuring Nanofluid Thermal Diffusivity and Thermal Effusivity: The Reliability of the Photopyroelectric Technique," in *Nanofluid Heat and Mass Transfer in Engineering Problems, Chapt. 4*, M. S. Kandelousi, Ed., IntechOpen, 2017.
- [14] M. Noroozi, S. Radiman, A. Zakaria et al., "Optical-fiber thermal-wave-cavity technique to study thermal properties of silver/clay nanofluids," *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, vol. 9, Article ID 14046, 2014.
- [15] E. Shahriari, W. M. Yunus, and R. Zamiri, "The effect of nanoparticle size on thermal diffusivity of gold nano-fluid measured using thermal lens technique," *Journal of the European Optical Society: Rapid Publications*, vol. 8, Article ID 13026, 2013.
- [16] V. M. Lenart, N. G. Astrath, R. F. Turchiello, G. F. Goya, and S. L. Gómez, "Thermal diffusivity of ferrofluids as a function of particle size determined using the mode-mismatched dual-beam thermal lens technique," *Journal of Applied Physics*, vol. 123, no. 8, Article ID 085107, 2018.
- [17] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, NY, USA, 2007.
- [18] O. Kvítek, J. Siegel, V. Hnatowicz, and V. Švorčík, "Noble Metal Nanostructures Influence of Structure and Environment on Their Optical Properties," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2013, Article ID 743684, 15 pages, 2013.
- [19] R. Zamiri, B. Z. Azmi, E. Shahriari et al., "Thermal diffusivity measurement of silver nanofluid by thermal lens technique," *Journal of Laser Applications*, vol. 23, no. 4, 2011.
- [20] E. Shahriari, M. G. Varnamkhashti, and R. Zamiri, "Characterization of thermal diffusivity and optical properties of Ag nanoparticles," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 126, no. 19, pp. 2104–2107, 2015.
- [21] L. Rodriguez, J. F. Cárdenas-García, and C. C. Vera, "Measurement of thermal diffusivities of silver nanoparticle colloidal suspensions by means of a frequency-resolved thermal lensing approach," *Optics Express*, vol. 39, no. 12, pp. 3406–3409, 2014.
- [22] F. Agresti, S. Barison, S. Battiston et al., "Tuning the thermal diffusivity of silver based nanofluids by controlling nanoparticle aggregation," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 36, Article ID 365601, 2013.
- [23] M. Noroozi, S. Radiman, A. Zakaria, and S. Soltaninejad, "Fabrication, characterization, and thermal property evaluation of silver nanofluids," *Nanoscale Research Letters*, vol. 9, pp. 1–10, 2014.
- [24] L. Godson, B. Raja, D. M. Lal, and S. Wongwises, "Experimental investigation on the thermal conductivity and viscosity of silver-deionized water nanofluid," *Experimental Heat Transfer*, vol. 23, no. 4, pp. 317–332, 2010.
- [25] A. Minakov, V. Rudyak, and M. Pryazhnikov, "Rheological behavior of water and ethylene glycol based nanofluids containing oxide nanoparticles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 554, pp. 279–285, 2018.
- [26] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55–75, 1951.
- [27] M. L. Baesso, J. R. D. Pereira, A. C. Bento, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, and L. R. Evangelista, "Thermal lens spectrometry to study complex fluids," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 28, no. 4, pp. 359–368, 1998.
- [28] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, "A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry," *Chemical Physics*, vol. 165, no. 2-3, pp. 385–396, 1992.
- [29] D. W. James, "The thermal diffusivity of ice and water between  $-40$  and  $+60^\circ$  C," *Journal of Materials Science*, vol. 3, no. 5, pp. 540–543, 1968.
- [30] P. R. B. Pedreira, L. Hirsch, J. R. D. Pereira, A. N. Medina, A. C. Bento, and M. L. Baesso, "Temperature dependence of the thermo-optical properties of water determined by thermal lens spectrometry," *Review of Scientific Instruments*, vol. 74, no. 1, pp. 808–810, 2003.
- [31] D. H. Kumar, H. E. Patel, V. R. R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and S. K. Das, "Model for heat conduction in nanofluids," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, Article ID 144301, 2004.



**Hindawi**

Submit your manuscripts at  
[www.hindawi.com](http://www.hindawi.com)

