

Vinícius Mariani Lenart

**Estudo das propriedades ópticas e de
transporte térmico do ouro coloidal em
cristais líquidos liotrópicos**

Paraná/Brasil

05 de Março de 2015

Vinícius Mariani Lenart

**Estudo das propriedades ópticas e de transporte
térmico do ouro coloidal em cristais líquidos
liotrópicos**

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: Sergio Leonardo Gómez

05 de Março de 2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Lenart, Vinícius Mariani
L563e Estudo das propriedades ópticas e de
transporte térmico do ouro coloidal em
cristais líquidos liotrópicos/ Vinícius
Mariani Lenart. Ponta Grossa, 2015.
98f.

 Tese (Doutorado em Ciências - Área de
Concentração: Física), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Sergio Leonardo
Gómez.

 1.Nanopartículas de Ouro. 2.Cristais
Líquidos. 3.Ressônança de Plasmon.
4.Óptica Não Linear. I.Gómez, Sergio
Leonardo. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Doutorado em Ciências. III.
T.

CDD: 548.9

TERMO DE APROVAÇÃO

VINÍCIUS MARIANI LENART

“Estudo das Propriedades Ópticas e de Transporte Térmico do Ouro Coloidal em Cristais Líquidos Liotrópicos”

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. Luiz Fernando Pires
Departamento de Física - UEPG/PR

Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold
Departamento de Física - UFSC/SC

Prof. Dr. Jarem Raul Garcia
Departamento de Química - UEPG/PR

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto
Departamento de Física Experimental - USP/SP

Ponta Grossa, 05 de março de 2015

Agradecimentos

À Capes pelo apoio financeiro.

Ao Orientador Prof. Dr. Sergio L. Gómez.

Ao INCT de Fluidos Complexos.

Ao Prof. Dr. Gerardo F. Goya

À Fundação Araucária, FINEP, CNPQ e UEPG pelo apoio financeiro.

Ao C-LabMu.

À secretaria do DEFIS.

Aos Professores do DEFIS.

Aos meus amigos.

E a todos que influenciaram este trabalho.

Без кота мышам раздолье.

Resumo

As propriedades ópticas, assim como as de transporte térmico em nanopartículas atraem grande atenção devido as possibilidades de aplicações e pesquisa em Física básica. Entre os sistemas mais estudados estão as nanopartículas de ouro por apresentar uma frequência de ressonância de plasmon no comprimento de onda do visível. No entanto a forma com que geram calor quando excitadas opticamente e como a superfície de plasmon pode ser utilizada como sonda do meio em que as partículas estão dispersas têm sido pouco exploradas. Neste trabalho apresentamos um estudo experimental do efeito de lente térmica de cristais líquidos liotrópicos dopados com nanopartículas de ouro, sobre a excitação óptica de 532 nm, e um estudo de como a ressonância de plasmon de superfície do ouro coloidal pode sondar o ordenamento local de um meio anisotrópico. Nanopartículas esféricas de ouro em torno de 12 nm foram sintetizadas pelo método de Turkevich e dois cristais líquidos liotrópicos foram preparados com uma mistura ternária de dodecil sulfato de sódio (SDS) ou laurato de potássio (KL) com 1-decanol (1-DeOH) e água. A matriz liotrópica com SDS induziu a formação de agregados de nanopartículas, levando a um alargamento e deslocamento da banda de ressonância de plasmon para o vermelho. O índice de refração não linear de origem térmica aumenta como uma lei de potência em relação à densidade de partículas, sendo possível relacionar seu comportamento com a presença de agregados. No caso do cristal líquido composto por KL, estudamos as transições de fase isotrópica reentrante - nemática calamítica e posteriormente para a fase isotrópica em alta temperatura, monitorando a ressonância de plasmon das nanopartículas. Para transições em baixas temperaturas, isotrópica reentrante para nemática, a banda de ressonância tem um deslocamento de 7 nm para o vermelho que pode ser associado principalmente com o aumento da constante dielétrica devido a uma alteração na anisotropia de forma das micelas. Por outro lado, para transição em alta temperatura, o comprimento de onda do máximo de absorção sofre um sutil deslocamento extra para o vermelho o qual pode ser devido à uma pequena mudança no comprimento de correlação.

Palavras-chaves: Nanopartículas de Ouro; Cristais Líquidos; Ressonância de Plasmon; Óptica Não Linear.

Abstract

The optical properties as well as thermal transport nanoparticles attract great attention due to the possibilities of applications and research in basic physics. Among the most studied systems are gold nanoparticles by presenting a plasmon resonance frequency in the visible wavelength. However, the manner in which generate heat when excited optically and how the surface plasmon can be used as a probe medium in which the particles are dispersed have been little explored. In this work we present an experimental study of the thermal lens effect of lyotropic liquid crystals doped with gold nanoparticles, under cw 532 nm optical excitation, and a study of how the surface plasmon resonance of colloidal gold can probe the local ordering of a anisotropic media. Spherical gold nanoparticles of approximately 12 nm were synthesized by the Turkevich's method and the two lyotropic liquid crystals were prepared with a ternary mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS) and potassium laurate (KL) with 1-decanol (1-DeOH) and water. The lyotropic matrix with SDS induced the formation of nanoparticle aggregates, leading to a broad and a red shift of the plasmon resonance band. The nonlinear refraction index of thermal origin increases as a power law with respect to particle density, being possible to adress this behavior with the presence of nanopaticles clusters. In the case of liquid crystal composed of KL, we studied the reentrant isotropic - nematic calamitic - isotropic phase transitions, monitoring the plasmon resonance of the nanoparticles. For transitions at low temperatures, isotropic reentrant to nematic, the resonance band has a red-shift of 7 nm which can be assigned mainly with the increase of the dielectric constant due to a change in the shape anisotropy of the micelles. On the other hand, in the high temperature transition, the maximum absorption wavelength suffer a slight extra red-shift which may be due to a small change in the correlation length.

Key-words: Gold Nanoparticles; Liquid Crystal; Plasmon Resonance; Nonlinear optics.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas.	18
Figura 2 – Espectro de absorção de nanopartículas metálicas de Au, Ag e Cu e espectro de emissão na região do visível do Sol.	19
Figura 3 – Esfera homogênea e isotrópica em um campo elétrico estático.	22
Figura 4 – Cores na reflexão e transmissão de nanopartículas de ouro.	27
Figura 5 – Esquema usado durante as medidas da Técnica de Z-scan.	38
Figura 6 – Molécula anfifílica.	40
Figura 7 – Representação esquemática de uma micela biaxial.	41
Figura 8 – Representação do ordenamento de um cristal líquido liotrópico nemático.	41
Figura 9 – Porta-amostra.	45
Figura 10 – Etapas do método empregado na microscopia de luz polarizada.	47
Figura 11 – Transmitância da microscopia de luz polarizada do CL_{KL}	49
Figura 12 – Distribuição do valor do pontencial Zeta aparente das partículas de ouro de 12 nm.	50
Figura 13 – TEM de nanopartículas de ouro	51
Figura 14 – Espectro de infravermelho do laurato de potássio.	53
Figura 15 – HR-STEM de uma única partícula de ouro.	54
Figura 16 – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia de uma nanopartícula de ouro.	55
Figura 17 – Cryo-HR-STEM HAADF de um aglomerado de nanopartículas de ouro.	55
Figura 18 – Espectros de absorção UV-Vis de amostras com ouro para diferentes concentrações.	56
Figura 19 – Comparação entre espectros de aglomerados reais e simulados.	57
Figura 20 – Espectro de absorção de cristais líquidos liotrópicos dopado com ouro.	58
Figura 21 – Máximo de absorção na SPR ($A_{máx}$) e transmitância.	59
Figura 22 – Comportamento da constante dielétrica média do médio e do máximo da banda de absorção em função da temperatura.	59
Figura 23 – Curvas típicas de Z-scan com íris-fechada para o CL_{SDS} , ouro puro e $CL_{SDS}+Au$	60
Figura 24 – Índice de refração não linear de origem térmica em função da concentração de nanopartículas de ouro e $CL_{SDS}+Au$	61
Figura 25 – Absorbância máxima e índices de refração de amostras de CL_{SDS} e $CL_{SDS}+Au$	62

Figura 26 – Raio médio de um aglomerado em função do número de partículas e representação do aglomerado de esferas sólidas.	63
Figura 27 – Configuração de uma partícula de ouro dispersa no CL liotrópico . .	64
Figura 28 – Interface do programa de aquisição.	78
Figura 29 – Histogramas das fotos das texturas da amostra de cristal líquido. . .	80
Figura 30 – Montagem do sistema para obter o coeficiente termo-óptico.	81
Figura 31 – Perfil do feixe de luz laser	84
Figura 32 – Perfil espacial teórico de um feixe Gaussiano.	85
Figura 33 – Fotos do perfil Gaussiano do feixe laser utilizado.	85

Lista de abreviaturas e siglas

AuNPs	Nanopartículas de ouro
CL _{KL}	KL+H ₂ O+1-DeOH
CL _{SDS}	SDS+H ₂ O+1-DeOH
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
1-DeOH	1-Decanol
CFC	Cúbica de Face Centrada
CL(s)	Cristal(is) Líquido(s)
Cryo-TEM	TEM com amostras vitrificadas
DDA	Aproximação de Dipolo Discreto
EDX	Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia
FFT	Transformada rápida de Fourier
FFF	Fabricação por Filamento Fundido
FRPS	Frequencia de ressonancia de plasmon de superfície
FTIR	Infravermelho por transformada de fourier
HAADF	Imagem de campo escuro de alto ângulo
HDSTEM	STEM de alta resolução
KL	Lautato de Potássio
NP	Nanopartícula
pH	Potencial Hidrogeniônico
SAED	Difração de Elétrons de Área Seleccionada
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
SP	Superfície de plasmon
SPR	Superfície de ressonância de plasmon

STEM	Microscopia de varredura de Transmissão Eletrônica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
XRD	Difração de Raios-X
I_{RE}	isotrópica reentrante
I	isotrópica
N_C	Nemática calamítica
N_D	Nemática discótica
N_BX	Nemática biaxial

Lista de símbolos

C_{ext}	coeficiente de extinção
k	número de onda
ϵ	constante dielétrica
λ	comprimento de onda
W_{ext}	potência de luz extinta
I_{inc}	intensidade de luz incidente
Q_{ext}	eficiência de extinção
C_{abs}	coeficiente de absorção
C_{sca}	coeficiente de espalhamento
R, r	raio
ω_p	frequência de ressonância de plasmon
Φ	Potencial elétrico
$\vec{E}$	Campo elétrico
p	dipolo elétrico
V	volume
η	número de nanopartículas por unidade de volume
ω	frequência
n	índice de refração
n_0	índice de refração linear
$\frac{dn}{dT}$	coeficiente termo-óptico
ΔT	variação da temperatura
n_2	índice de refração não linear
z	eixo de deslocamento da amostra

z_0	comprimento de Rayleigh
α	coeficiente de absorção linear
L_{ef}	largura efetiva
I_0	intensidade luminosa
κ	condutividade térmica
ζ	potencial zeta
S	área de superfície
w	cintura do feixe
N	número de partículas por ml
n_{pc}	número de partículas no agregado

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	17
2.1	Ressonância de plasmon em nanopartículas metálicas	17
2.1.1	Propriedades eletrônicas	17
2.1.2	Propriedades ópticas	18
2.1.2.1	Solução de Mie para seção de choque da extinção	19
2.1.2.2	Campo dipolar e aproximação quase-estática	22
2.1.2.3	Ressonância de Plasmon de Superfície	23
2.1.2.4	Ressonância de plasmon em função do tamanho da NP	25
2.1.2.5	Relação da SPR com a constante dielétrica do meio	27
2.2	Gerando calor com nanopartículas na presença de um campo eletromagnético	29
2.2.1	Efeitos do aquecimento	29
2.3	Processos ópticos não lineares de terceira ordem	31
2.4	A técnica de Z-scan	34
2.4.1	Parâmetros ópticos não lineares obtidos por meio da técnica de Z-scan	34
2.4.1.1	Distância focal de um meio com índice de refração não homogêneo	35
2.5	Cristais líquidos	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	Síntese de Ouro Coloidal	43
3.2	Síntese do Cristal Líquido Liotrópico	43
3.2.1	Síntese do Laurato de Potássio	44
3.3	Configurações experimentais	45
3.3.1	Configurações do espectrômetro Uv-Vis	45
3.3.2	Configuração da técnica de Z-scan	45
3.3.3	Configuração da microscopia de luz polarizada	46
3.3.4	Configurações das microscopias	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Caracterização das amostras	48
4.1.1	Transição de fase dos Cristais Líquidos Liotrópicos	48
4.1.2	Estabilidade do Ouro Coloidal	50
4.1.3	Geometria das Nanopartículas de Ouro e composição do CLL	51
4.1.4	Composição química das amostras	52

4.2	Absorção óptica linear de AuNP em CLLs	54
4.2.1	Efeito causado pela formação de clusters	54
4.2.2	Efeito causado pela transição de fase líquido cristalina	57
4.3	Refração não linear em função da concentração.	60
4.4	Modelos fenomenológicos	61
4.4.1	Dependência de κ e n_2 com a formação de agregados de partículas	62
4.4.2	Influência de ϵ do CL nas fases $I_{RE} \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$ na FRPS	64
5	CONCLUSÕES	65
	Referências	67
	 APÊNDICES	 77
	APÊNDICE A – PROGRAMA DE AQUISIÇÃO	78
	APÊNDICE B – PROCESSAMENTO DAS IMAGENS DAS TEXTURAS DO CRISTAL LÍQUIDO	79
	APÊNDICE C – MOTAGEM DO EXPERIMENTO PARA OBTER O COEFICIENTE TÉRMO ÓPTICO	81
	APÊNDICE D – PERFIL E VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DO FEIXE	83
D.0.3	Perfil	83
D.0.4	Variação da Temperatura	84
	APÊNDICE E – DESCRIÇÃO TEÓRICA DA ABSORÇÃO E TRANSMITÂNCIA NÃO LINEARES	88
	APÊNDICE F – ARTIGO ACEITO	91

1 Introdução

As propriedades ópticas lineares e não lineares de metais nobres coloidais atraíram um grande interesse nos últimos anos devido aos novos fenômenos que emergem a partir das dimensões da escala nanométrica e possibilidades tecnológicas (DANIEL; ASTRUC, 2004; CHOU; MING; CHAN, 2011). Tanto as propriedades ópticas quanto as térmicas desses sistemas são determinadas pelas dimensões nanométricas, pelo tipo de organização das nanopartículas e suas interações com o meio.

Entre os materiais cujo tamanho cerca a ordem de 10^{-9}m , destacam-se os nanofluidos (MURPHY et al., 2005), suspensões estáveis de nanopartículas metálicas cujas propriedades ópticas surgem da ressonância de plasmon de superfície (SPR), uma oscilação colectiva dos elétrons livres na banda de condução. Uma característica importante desta banda é a sua dependência do tamanho e forma das nanopartículas e da existência de aglomerados dessas partículas (QUINTEN, 2010).

Nanofluidos, ou líquidos com nanopartículas em suspensão, exibem condutividades térmicas significativamente mais altas do que a dos fluidos de base que transportam as nanopartículas. (BUONGIORNO et al., 2009). Contudo, apesar das inúmeras pesquisas sobre as propriedades ópticas não lineares de origem eletrônica, as propriedades fototérmicas de nanofluidos não têm merecido a mesma atenção (SOUZA et al., 2008; ELIM et al., 2006; PALPANT et al., 2007).

Além do interesse em física fundamental, o estudo das propriedades fototérmicas de nanofluidos é relevante para aplicações tecnológicas e médicas. Neste sentido, a terapia fototérmica plasmônica de tumores já é um novo campo promissor na nanobiomedicina (KHLEBTSOV et al., 2012; LI; GU, 2010). Uma questão importante nesses sistemas, visando aplicações práticas, é a formação de clusters de partículas (LAPOTKO; LUKIANOVA-HLEB; ORAEVSKY, 2007; WONG; CASTILLO, 2010). Já foi mostrado que os agregados de nanopartículas de Au conduzem à uma melhora no efeito de aquecimento sob excitação óptica (RICHARDSON et al., 2006), mas um modelo completo sobre a geração e transporte de calor tendo em conta a estrutura complexa dos agregados é inexistente. A condutividade térmica é um efeito essencialmente eletrônico (INCROPERA; DEWITT, 1998). A visão convencional é que em um meio sólido os elétrons se movimentam de maneira difusa, o que significa que eles possuem um livre caminho médio em que viajam em uma direção por um período de tempo até serem espalhados em outra direção. Esse comprimento característico é tipicamente menor do que um micrometro (DATTA, 1995), então é razoável pensar que se o material é menor do que o livre caminho médio, o elétron viaja balisticamente pelo meio (RAHMAN

et al., 2003). Contudo, a passagem de elétrons através de um material leva à geração de uma quantidade de calor, comumente conhecido como efeito Joule. Nesse cenário, a condução balística de elétrons sem troca de energia possivelmente não pode gerar qualquer calor. Existem evidências experimentais de que condutores reais em escala nanométrica se aproximam desse ideal e uma fração significativa do calor por efeito Joule é gerado apenas nos contatos (PAULSSON; DATTA, 2003).

Os cristais líquidos liotrópicos são conhecidos por apresentar um diagrama de fase rico. As unidades básicas destes sistemas são agregados moleculares espontaneamente formados pela interação entre hidrofóbicos e hidrofílicos, cujas formas são controladas por parâmetros físico-químicos como concentração relativa e temperatura (NETO; SALINAS, 2005). Yu e Saupe (1980) observaram pela primeira vez, em uma mistura de laurato de potássio, 1-decanol e água, uma fase isotrópica (fase isotrópica reentrante, I_{RE}) a uma temperatura mais baixa do que a da fase nemática. Normalmente, a fase menos simétrica (nemática) se encontrava a uma temperatura mais baixa do que a fase mais simétrica (isotrópica, I). Nas misturas liotrópicas compostas por mais de um tipo de molécula anfifílica, as micelas, nas três fases nemáticas (ver secção 2.5) e nas suas vizinhanças, em ambas fases isotrópicas, possuem uma simetria ortorrômbica, como um tijolo (GALERNE; NETO; LIÉBERT, 1987). As diferentes fases nemáticas são obtidas como uma consequência de flutuações orientacionais das micelas. A fase nemática é caracterizada pela presença de ordem de longo alcance da orientação das unidades básicas. Com o aumento da temperatura, flutuações térmicas levam a uma completa perda da ordenação da orientação (GRAMSBERGEN; LONGA; JEU, 1986). Embora os requisitos de simetria imponham que a transição nemática-isotrópica deve ser de primeira ordem (GENNES; PROST, 1993), há evidências experimentais de um caráter tricrítico (MUKHERJEE, 1998; LENART et al., 2012). Por outro lado, resultados experimentais mostram que transições em baixas temperaturas tem uma classe universal crítica diferente à de transições em temperaturas mais elevada (SIMÕES et al., 2004). Esta dicotomia da transição ordem-desordem observada nesta mistura ternária pode ser compreendido considerando um mecanismo que conduz à fase I_{RE} a partir da fase nemática diferindo de um efeito entrópico (OLIVEIRA; LIEBERT; NETO, 1989). Com a redução da temperatura, a anisotropia de forma das micelas diminui, devido a um aumento no comprimento das cadeias parafínicas das moléculas anfifílicas, alterando a espessura das micelas, essencialmente bicamadas, ou seja, as micelas se tornar menos assimétrica.

A SPR é altamente dependente da constante dielétrica do meio que circunda a partícula (LINK; MOHAMED; EL-SAYED, 1999), sendo sensível às mudanças dentro de 20 nm a partir da superfície da nanopartícula (HAES et al., 2004). Devido à profundidade de penetração do campo evanescente do plasmon de superfície, a SPR pode sondar as alterações no microambiente das partículas. A SPR de nanopartículas de metais

nobres têm sido utilizada como sonda para estudar mudanças na ordenação dos meios anisotrópicos. Trabalhos anteriores mostraram que as diferentes condições de ancoragem, entre as partículas e o meio (EVANS et al., 1997), e transições de fase (CHU; CHEN; SHEN, 1980), de cristais líquidos termotrópicos em contato com uma película fina de ouro induz alterações na SPR. Além disso, tem sido mostrado que SPR de nanopartículas de ouro (AuNPs) imobilizadas sobre uma superfície se correlacionam fortemente com a ordem local em cristais líquidos termotrópicos (KOENIG et al., 2008; KOENIG et al., 2007). Por outro lado, AuNPs permitem controlar opticamente a reorientação de cristais líquidos através de um efeito do plasmon amplificando o campo local (SHAN et al., 2012), e uma relaxação não radiativa do SPR tem sido empregada no tratamento de tumores (KHLEBTSOV et al., 2012; LI; GU, 2010). Apesar de ser adequado para sondar alguns ambientes, a superfície de ressonância de nanopartículas metálicas não tem sido utilizada ainda para o estudo do rico polimorfismo das mesofases liotrópicas.

Os objetivos desta tese são dar uma visão sobre: *i)* O papel dos clusteres de nanopartículas na resposta óptica não linear de origem térmica, por meio da técnica de Z-scan, de um meio contendo nanopartículas de ouro, propondo um modelo fenomenológico da condutividade térmica em relação ao número de partículas no agregado. *ii)* O estudo experimental da SPR de AuNPs esféricas dispersas em um cristal líquido liotrópico como uma função da temperatura, a fim de investigar as alterações do meio líquido cristalino.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos básicos relacionados à ressonância de plasmon, técnica de Z-scan e cristais líquidos. O capítulo 3 descreve os detalhes experimentais sobre a preparação e caracterização de amostras. Os resultados e discussões estão expostos no capítulo 4, onde apresentamos os dados e discutimos com modelos fenomenológicos. Finalmente, o capítulo 5 resume nossas investigações.

2 Fundamentos teóricos

Este capítulo trata sobre os fundamentos teóricos básicos necessários relacionados às nanopartículas, cristais líquidos e à óptica. Nesse sentido, apresentamos parte do conteúdo que envolve a ressonância de plasmon de nanopartículas metálicas onde obtemos as relações de absorção e condição de ressonância. Uma segunda parte se refere à relação entre os parâmetros obtidos com a técnica de Z-scan e a condutividade térmica da amostra. Por fim uma introdução geral sobre cristais líquidos liotrópicos.

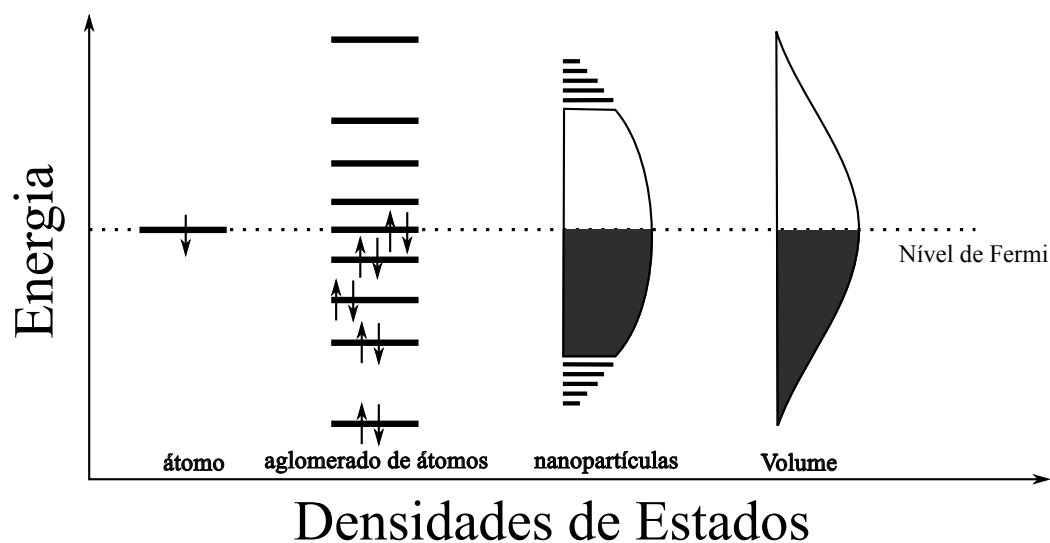
2.1 Ressonância de plasmon em nanopartículas metálicas

2.1.1 Propriedades eletrônicas

A estrutura de bandas de energia eletrônica em metais origina-se do arranjo periódico de uma enorme quantidade de átomos em uma rede cristalina. A transição deste estado de volume metálico para a condição de nanopartícula metálica é caracterizada pela mudança das propriedades eletrônicas.

Átomos isolados possuem níveis de energia eletrônica discretos. Quando mais átomos são reunidos em um aglomerado, inicia-se a formação de bandas de energia, ainda discretas, centradas nos níveis de energia originais. Com o aumento progressivo da quantidade de átomos os níveis centrais da banda de energia se aproximam, tornando-se quase contínuos, enquanto as regiões da base e topo da banda ainda se mostram discretizadas (ALIVISATOS, 1996). No limite em que o número de átomos apresenta-se suficientemente grande, consistindo em um volume metálico, as bandas de energia adquirem o caráter contínuo. É interessante destacar, aqui, uma importante diferença entre as bandas de energia eletrônica de nanopartículas metálicas e nanopartículas semicondutoras. Em metais, o nível de Fermi se encontra no centro da banda de condução (semi-preenchida), enquanto que em semicondutores, o nível de Fermi localiza-se entre a banda de valência e a banda de condução. Com o decréscimo das dimensões, a transição do espectro de energia contínuo para o discreto ocorre inicialmente nas extremidades das bandas. Desse modo, efeitos de tamanho são percebidos primeiramente pelos elétrons de nanopartículas semicondutoras. Ou seja, com o mesmo tamanho, as nanopartículas metálicas ainda podem apresentar características de volume devido ao fato de que seus elétrons livres se encontram na região central da banda, onde a discretização dos níveis de energia eletrônica ainda não é notável (fig. 1). É necessário, portanto, uma maior redução nas dimensões metálicas para que a modificação das propriedades eletrônicas, provenientes da discretização, seja mensurável (ZHANG, 1997). O comportamento dos

Figura 1 – Representação esquemática dos níveis de energia eletrônica em espécies metálicas.



Fonte: os autores

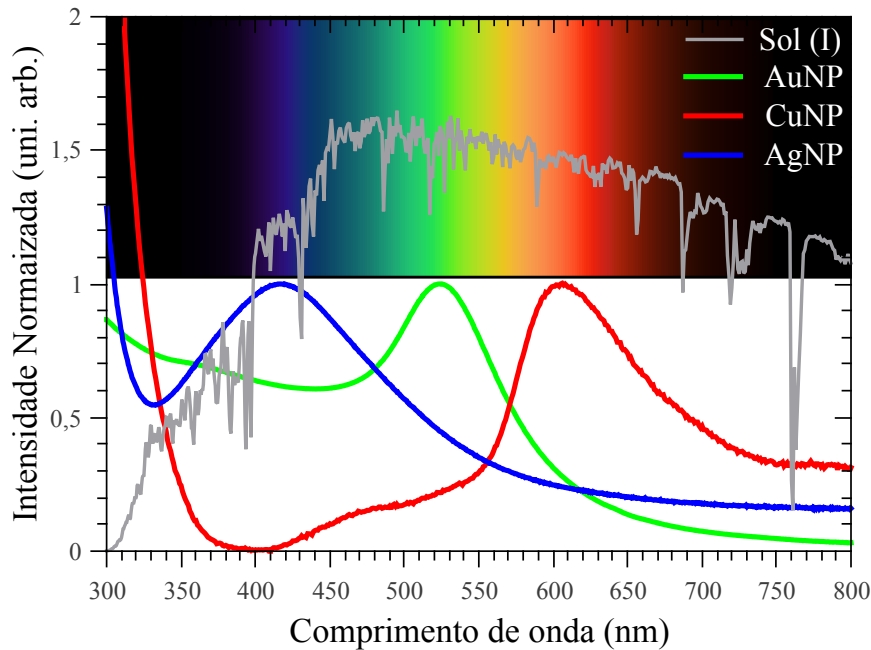
elétrons em um sólido depende da interação destes com a rede cristalina, através de fônons, defeitos ou impurezas, e com outros portadores de carga. Com a redução das dimensões, estas interações são modificadas em maior ou menor grau. Por exemplo, a densidade de estados para elétrons e fônons diminui com o tamanho, reduzindo a interação elétron-fônon e aumentando o tempo de relaxação eletrônica (ZHANG, 1997). Entretanto, a partir de um determinado ponto, a interação dos elétrons com a superfície do material será certamente modificada com a diminuição de tamanho. Espalhamento dos elétrons pelos sítios da rede cristalina é frequente. Agora, porém, interações dos elétrons com o potencial de superfície da nanopartícula tornam-se também relevantes, gerando um mecanismo adicional de redução do tempo de relaxação eletrônica. Desse modo, pode ocorrer uma competição entre as diferentes interações eletrônicas: o tempo de relaxação, τ , é maior para nanopartículas do que para o metal volumétrico devido à interação elétron-fônon reduzida naquelas; para nanopartículas ainda menores, o espalhamento de elétrons pela superfície torna-se dominante, tornando o tempo de relaxação menor (ZHANG, 1997).

2.1.2 Propriedades ópticas

Propriedades ópticas de nanopartículas metálicas se referem às características ou fenômenos apresentados quando se utiliza a luz como instrumento de teste em sistemas coloidais. A ressonância de plasmon de colóides metálicos são resultado direto da interação da radiação eletromagnética com os elétrons (ALIVISATOS, 1996). A ressonância de plasmon de superfície é uma das propriedades eletrônicas que, para

os metais nobres como ouro, prata e cobre, em escala de nanômetros, se manifesta na região visível do espectro eletromagnético como apresentado na figura 2.

Figura 2 – Intensidade normalizada do espectro de absorção de nanopartículas de metais nobres (Au, Ag e Cu) dispersos em água. Acima está uma representação do espectro de luz visível. Em cinza é mostrada a irradiância espectral do Sol vista da terra à 37° de inclinação.



Fonte: Espectros de absorção: os autores. Dados referentes à irradiância solar: retirados da ASTM G-173-03

2.1.2.1 Solução de Mie para seção de choque da extinção

Gustav Mie em 1908, tentando explicar a coloração de uma amostra de água contendo pequenas partículas de ouro, resolveu de forma plena as equações de Maxwell para uma partícula esférica submetida a um campo eletromagnético. Um caminho matemático, envolvendo funções de Bessel esféricas, é percorrido até a obtenção da expressão 2.1 para a seção de choque de extinção de uma partícula esférica homogênea e isotrópica imersa em um meio com estas mesmas condições, iluminada por uma onda eletromagnética plana (BOHREN; HUFFMAN, 2007):

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}[a_l + b_l], \quad (2.1)$$

sendo $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$, λ o comprimento de onda da luz no vácuo, ϵ_m é a constante dielétrica do meio no qual a partícula está inserida. Devido à simetria esférica, C_{ext} é independente

do estado de polarização da onda plana incidente. Os coeficientes complexos a_l e b_l são os denominados coeficientes de espalhamento.

O campo elétrico espalhado pela partícula esférica é descrito como uma combinação linear dos chamados modos normais eletromagnéticos. Os coeficientes de espalhamento ponderam a presença dos modos que constituem o padrão de radiação espalhada em torno da partícula. A seção de choque de extinção é definida como a razão entre a potência de luz extinta, W_{ext} , através da absorção, W_{abs} , e espalhamento, W_{sca} , e a intensidade de luz incidente, I_{inc} , possuindo dimensão de área:

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}} = \frac{W_{abs} + W_{sca}}{I_{inc}} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (2.2)$$

Define-se uma grandeza adimensional denominada eficiência de extinção:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{G}, \quad (2.3)$$

onde G , a seção de choque geométrica, é a área da seção transversal da partícula perpendicular à direção do feixe de luz incidente. No caso de uma esfera, $G = \pi R^2$, sendo R o raio da esfera.

A expressão 2.1 é exata. Através de métodos computacionais pode-se calcular todos os termos da série até o grau de precisão desejado. Entretanto, condições encontradas experimentalmente permitem a utilização de aproximações que fornecem resultados analíticos ainda muito precisos. A primeira aproximação abordada é referente ao tamanho das partículas esféricas. Quando estas são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente ($R \ll \lambda$), os primeiros coeficientes de espalhamento são dados por:

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} + O(x^5), \quad (2.4)$$

$$a_2 = -i \frac{x^5}{15} \frac{y^2 - 1}{2y^2 + 3} + O(x^7), \quad (2.5)$$

$$b_1 = -i \frac{x^5}{45} (y^2 - 1) + O(x^7), \quad (2.6)$$

$$b_2 = O(x^7), \quad (2.7)$$

onde definem-se

$$x = kR = \frac{2\pi}{\lambda} R \sqrt{\epsilon_m}, \quad (2.8)$$

$$y = \sqrt{\frac{\epsilon_p}{\epsilon_m}}, \quad (2.9)$$

sendo ϵ_p é a constante dielétrica da partícula esférica. Como $R \ll \lambda$, temos que $x \ll 1$ e com isso pode-se desprezar os coeficientes de ordem mais alta comparado à a_1 .

Aproximando dessa forma:

$$C_{ext} = \frac{6\pi R^2}{x^2} \operatorname{Re} \left[-i \frac{2x^3}{3} \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right]. \quad (2.10)$$

Como $\operatorname{Re}[-iz] = \operatorname{Im}[z]$, com $z = \alpha + i\beta$, em que α e β são números reais, obtém-se:

$$C_{ext} = \frac{4\pi R^2}{x^2} \operatorname{Im} \left[x^3 \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right]. \quad (2.11)$$

Supondo que o meio no qual a partícula esférica está inserida é não absorptivo, o índice de refração, n_m , deste apresenta somente parte real. Portanto, através de 2.3 obtemos:

$$Q_{ext} = 4x \operatorname{Im} \left[\frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right]. \quad (2.12)$$

Utilizando 2.8 e 2.9 temos

$$Q_{ext} = \frac{8\pi R}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m} \operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right]. \quad (2.13)$$

Sendo ϵ_m real pelo fato do meio ser não absorptivo e definindo $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, após uma manipulação simples temos:

$$\operatorname{Im} \left[\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right] = \frac{3\epsilon_m \epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}. \quad (2.14)$$

Com isso, 2.13 torna-se:

$$Q_{ext} = \frac{24\pi R}{\lambda} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}. \quad (2.15)$$

A secção de choque de espalhamento, definida por:

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (2.16)$$

com as hipóteses e aproximações utilizadas até o momento, fornece a eficiência de espalhamento:

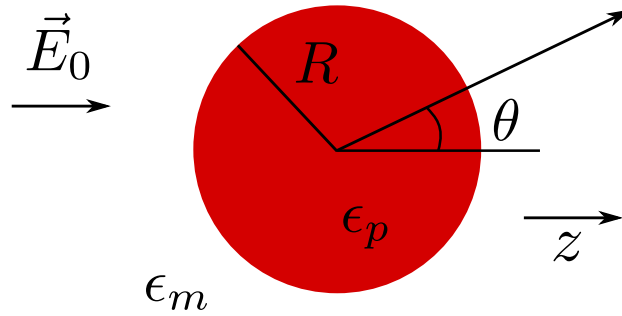
$$Q_{sca} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{y^2 - 1}{y^2 + 2} \right|^2. \quad (2.17)$$

Comparando-se a contribuição do espalhamento (eq. 2.17) com a expressão da extinção (eq. 2.12), percebe-se que a contribuição do espalhamento para a extinção será muito pequena ($\approx x^2 - x^4$) para uma partícula esférica de raio muito menor que o comprimento de onda ($x \ll 1$). Desse modo, pode-se aproximar que $C_{ext} \approx C_{abs}$ (LIOU, 1977).

2.1.2.2 Campo dipolar e aproximação quase-estática

A teoria de Mie fornece expressões para a obtenção do campo elétrico em torno da partícula esférica. Essas expressões são válidas apenas na região de campo distante, isto é, região muito afastada da partícula. Entretanto, pode-se obter uma expressão simples para o campo elétrico utilizando argumentos eletrostáticos. O campo eletromagnético sentido pela partícula pode ser considerado uniforme em todo o seu volume, devido à dimensão característica da mesma ser muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Considerando, então, o problema de uma esfera imersa em um campo elétrico uniforme e estático $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ na figura 3, o potencial elétrico no interior, Φ_{int} , e exterior, Φ_{ext} , da esfera pode ser obtido através da resolução da equação Laplace para ambas as regiões (GORDON, 1972), sendo então conectados por meio das condições de contorno:

Figura 3 – Esfera homogênea e isotrópica em um campo elétrico estático.



Fonte: os autores

$$\Phi_{int} = \Phi_{ext}, \quad \text{para } r = R, \quad (2.18)$$

$$\epsilon_p \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} = \epsilon_m \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r}, \quad \text{para } r = R, \quad (2.19)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{ext} = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta, \quad (2.20)$$

onde r é a distância ao centro da esfera. A condição 2.20 relaciona-se ao fato de que, para distâncias muito afastadas da esfera, o campo elétrico externo, dado por $\vec{E}_{ext} = -\nabla \Phi_{ext}$, deve ser igual ao campo elétrico uniforme aplicado, E_0 , já que a influência sobre essa região é desprezível.

A solução geral da equação de Laplace em coordenadas esféricas para problemas com simetria azimutal é dada por:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right) P_l(\cos \theta), \quad (2.21)$$

onde A_l e B_l são coeficientes a ser determinados e $P_l(\cos \theta)$ são os polinômios de Legendre.

Utilizando as condições de contorno para os campos eletromagnéticos e garantindo que o potencial se mantenha finito:

$$\Phi_{int} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta, \quad (2.22)$$

$$\Phi_{ext} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3 \frac{\cos \theta}{r^2}, \quad (2.23)$$

Através da relação $\vec{E} = -\nabla\Phi$, obtêm-se as expressões para os campos:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 \hat{z}, \quad (2.24)$$

$$\vec{E}_{ext} = E_0 \hat{z} + \frac{p}{4\pi\epsilon_0} \frac{2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta}}{r^3}, \quad (2.25)$$

onde define-se

$$p = 4\pi\epsilon_0 + \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} E_0 R^3. \quad (2.26)$$

O segundo termo da equação 2.25 é o campo elétrico produzido por um dipolo elétrico ideal localizado na origem do sistema de coordenadas, cuja magnitude do momento de dipolo, p , é dado por 2.26 (DHUMALE et al., 2012). Portanto, o campo elétrico externo resultante em torno de uma esfera imersa em um campo inicialmente uniforme e estático é composto pela superposição deste e de um campo dipolar estático. Reiterando que a fase do campo elétrico oscilante pode ser considerada constante por todo o volume da partícula esférica quando esta é muito pequena em comparação ao comprimento de onda, a chamada aproximação quase-estática consiste na utilização das expressões para os campos elétricos 2.24 e 2.25, obtidas no problema estático, acrescidas do fator $e^{i\omega t}$ e com as constantes dielétricas dependentes de frequência (ZABKOV et al., 2011). Um dipolo elétrico excitado por um campo elétrico oscilante $E_0 e^{i\omega t} \hat{z}$ possuirá um momento de dipolo $\vec{p} = p e^{i\omega t} \hat{z}$ também oscilante na mesma frequência. Com p dado por 2.26, mostra-se que as eficiências de extinção e espalhamento são exatamente as mesmas dadas por 2.12 e 2.17. Assim, a aproximação quase-estática fica justificada: o problema de um dipolo elétrico oscilante é equivalente ao problema de uma esfera iluminada por uma onda plana na aproximação $R \ll \lambda$, enquanto que este último problema, utilizando argumentos eletrostáticos, fornece um campo dipolar. Em resumo, é usual referir-se à aproximação de partícula muito pequena como aproximação dipolar ou quase-estática. Para frequências ópticas, o regime de validade desta aproximação corresponde, em geral, a nanopartículas com até poucas dezenas de nanômetros de diâmetro.

2.1.2.3 Ressonância de Plasmon de Superfície

A expressão 2.15 corresponde à eficiência de extinção de uma partícula esférica cujo raio é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente. Esta expressão,

porém, é comumente encontrada na forma da seção de choque de extinção:

$$C_{ext} = \frac{18\pi V}{\lambda} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}. \quad (2.27)$$

onde $V = \frac{3}{4}\pi R^3$ é o volume da partícula esférica. Uma aproximação com relação ao espalhamento de luz pelas nanopartículas, o chamado espalhamento único, onde cada NP espalha apenas a luz proveniente do feixe incidente, sendo que este campo espalhado não interage com mais nenhuma outra NP. Esta aproximação, válida quando a concentração de NP na amostra é pequena e a separação entre elas é grande, permite que a seção de choque de extinção total da amostra seja aproximada por uma simples soma algébrica sobre a contribuição de cada NP isolada. Desse modo, o coeficiente de extinção, α , resulta em:

$$\alpha = \eta C_{ext} = \frac{18\pi\eta V}{\lambda} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}, \quad (2.28)$$

onde η é o número de nanopartículas por unidade de volume.

Deve-se notar que a expressão do coeficiente de extinção dado pela equação 2.27 é válida tanto para esferas metálicas ou dielétricas. Se a parte imaginária da constante dielétrica da partícula metálica, ϵ_2 , for muito pequena ou fracamente dependente de frequência, a extinção de luz pela partícula apresentará um máximo quando:

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m. \quad (2.29)$$

Esta equação é a chamada condição de ressonância ou condição de Fröhlich, onde ω é a frequência em que ocorre esta maximização da extinção. Considera-se que a constante dielétrica do meio seja independente dessa frequência. Utilizando $\epsilon_p = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ na expressão 2.26, facilmente percebe-se que o campo elétrico dado pela equação 2.25 em torno da partícula esférica, na aproximação quase-estática, apresenta o mesmo denominador da equação 2.27. Assim, o perfil de campo será amplificado nesta mesma condição de ressonância. A partícula esférica atua como uma antena dipolar.

A origem física para esta amplificação, tanto na extinção de luz como no campo local em torno da partícula metálica, está na oscilação coletiva e coerente dos elétrons livres da banda de condução. Tais elétrons absorvem energia do campo eletromagnético de forma diferenciada em relação aos elétrons de valência, e sua configuração espacial de oscilação é que determina o perfil de campo local em torno da esfera metálica.

O campo eletromagnético espalhado em torno da partícula esférica, na teoria de Mie, é uma superposição de modos normais. Estes são os denominados harmônicos esféricos vetoriais (BOHREN; HUFFMAN, 2007). Porém, de fato, ainda existe um padrão de campo elétrico e magnético no interior da partícula. Assim, a movimentação dos elétrons também é descrita por uma expansão multipolar.

O modo interno fundamental corresponde a um campo elétrico interno com polarização uniforme. Desse modo, os elétrons oscilam, excitados pelo campo externo, também uniformemente por todo o volume da partícula metálica. O deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo positivo da nanopartícula cria uma densidade de carga na superfície desta que, por sua vez, cria uma força restauradora, também auxiliando na movimentação dos elétrons. A criação desta densidade de carga na superfície da nanopartícula metálica é o motivo pelo qual essa oscilação eletrônica é comumente denominada Ressonância de Plasmon de Superfície (SPR). Para modos de ordem mais alta, o campo elétrico interno passa a ficar localizado mais próximo da superfície da esfera, sendo que tais modos são designados por modos normais de superfície (BOHREN; HUFFMAN, 2007). Portanto, uma parte dos elétrons se movimenta pela superfície da partícula esférica metálica. Apesar de estes modos contribuírem para a ressonância de plasmon de superfície localizada, muitas vezes o fenômeno é denominado Ressonância de Plasmon Dipolar (KELLY et al., 2003), expressão correta no limite de partícula muito pequena, quando a oscilação dipolar dos elétrons é dominante. A SPR existe em nanopartícula com $100\text{ nm} \gtrsim \text{diâmetro} \gtrsim 1\text{ nm}$. Apesar de sua ocorrência em partículas de reduzida dimensão, não é considerado um fenômeno quântico de confinamento (LINK; EL-SAYED, 2000), no sentido de ser explicado em um modelo de elétrons livres no qual não está incluso qualquer efeito decorrente da discretização dos níveis de energia eletrônica, originada pela diminuição no tamanho. Além disso, a constante dielétrica da nanopartícula pode ser tomada como aquela de volume metálico enquanto sua dimensão for superior ao livre caminho médio dos elétrons no volume. Esta condição deixa de ser válida quando a redução de tamanho torna importante colisões dos elétrons com a superfície da nanopartícula, sendo que a constante dielétrica deve ser modificada.

A posição da banda de ressonância é razoavelmente determinada pela equação 2.29 quando ϵ_2 é pequeno ou fracamente dependente da frequência. Maier (2007) observa uma ampla concordância entre o modelo de Drude (1900) e os valores experimentais da constante dielétrica para partículas metálicas na faixa do visível. A figura 2 mostra o espectro de absorção obtido experimentalmente para amostras de prata, ouro e cobre que estão centradas respectivamente nas regiões de 420, 522 e 615 nm. O fato é que quando as expressões do modelo de Drude para ϵ_1 e ϵ_2 são utilizadas na equações 2.28 e 2.29 a banda de oscilação de plasmon é modelada satisfatoriamente, sendo portanto esse fenômeno atribuído aos elétrons livres das nanopartículas.

2.1.2.4 Ressonância de plasmon em função do tamanho da NP

A equação 2.28 mostra que o coeficiente de absorção apresenta uma dependência linear com o volume de uma nanopartículas esférica. Na região da aproximação dipolar, observa-se que a largura de banda de absorção de plasmon aumenta com o decréscimo

do raio da NP ($\Delta\lambda \sim R^{-1}$). Esta observação é incorporada na teoria, costumeiramente, através de uma constante dielétrica $\epsilon_p(\lambda, R)$ dependente do raio.

No modelo de Drude, a constante dielétrica é dada por

$$\epsilon_D(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.30)$$

sendo

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_{ef}}}, \quad (2.31)$$

a frequência de plasmon do material, N_e é a densidade de elétrons livre, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e m_{ef} a massa efetiva do elétron; ϵ_∞ é a constante dielétrica de alta frequência, que contabiliza uma polarização residual dos elétrons ligados aos núcleos que influenciam a resposta dos elétrons livres. γ é a constante de amortecimento que engloba os processos de espalhamento no interior da partícula (MAIER, 2007).

Quando o tamanho da nanopartícula é inferior ao livre caminho médio dos elétrons, *i. e.*, o do ouro é da ordem de dezenas de nanômetros, o espalhamento pela superfície torna-se muito relevante. Assim γ pode ser descrito como uma função do raio da nanopartícula

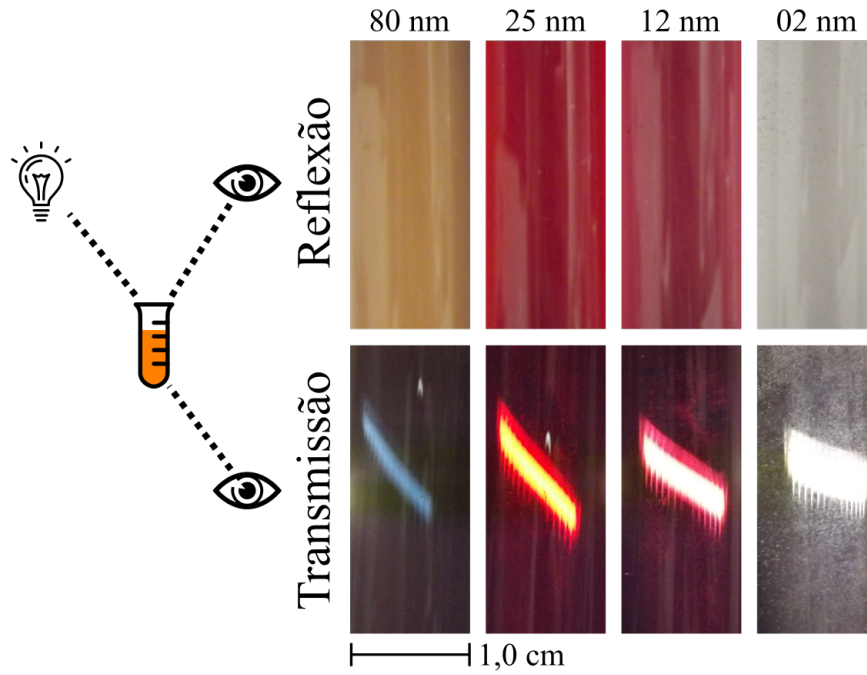
$$\gamma(R) = \gamma_0 + B \frac{v_f}{R} = \frac{v_f}{R_0} + B \frac{v_f}{R}, \quad (2.32)$$

onde γ_0 é a constante de amortecimento de volume metálico, que contabiliza os processos de espalhamento, v_f é a velocidade dos elétrons no nível de Fermi e R_0 é o livre caminho médio dos elétrons em volume metálico (LEE; EL-SAYED, 2006).

O segundo termo de 2.32 responde pelo espalhamento elétron-superfície, sendo B um parâmetro fenomenológico de ajuste. No ultravioleta e em grande parte da região visível do espectro, a aproximação de $\gamma \ll \omega$ é válida. Neste caso, a largura de banda de absorção de plasmon é igual à constante de amortecimento, fornecendo a relação $\Delta\lambda \sim R^{-1}$ verificada experimentalmente (LINK; MOHAMED; EL-SAYED, 1999).

Na teoria de Mie, o campo eletromagnético é uma combinação linear de modos normais, levando também a uma expansão multipolar da seção de choque de extinção. Portanto, para NP de maior tamanho, modos de ordem elevada passam a contribuir mais efetivamente na SPR. Conforme o tamanho aumenta, o campo elétrico deixa de polarizar a nuvem eletrônica de forma homogênea, causando a excitação de outros modos multipolares. A ressonância destes modos ocorre em comprimentos de onda mais elevados, provocando um deslocamento para o vermelho e um alargamento da banda de absorção de plasmon. A figura 4 mostra a cor da reflexão e transmissão de partículas de ouro de diferentes tamanhos (LINK; MOHAMED; EL-SAYED, 1999).

Figura 4 – Cores na reflexão e transmissão de nanopartículas de ouro, dispersas em água, com tamanhos médios de 80, 25, 12 e 2 nm respectivamente da esquerda para direita.



Fonte: os autores

2.1.2.5 Relação da SPR com a constante dielétrica do meio

O comportamento da constante dielétrica da nanopartícula determina se a modelagem da banda de plasmon no espectro de absorbância pode ser simplificada, levando-se em consideração apenas a resposta dos elétrons livres. Isto acontece no caso da prata e, rapidamente, pode-se obter expressões que descrevem o comportamento da SPR com a modificação do meio dielétrico em torno da NP (BOHREN; HUFFMAN, 2007).

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

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.33)$$

Inserindo 2.33 em 2.29, obtém-se uma equação para a frequência Ω em que ocorre o máximo da absorção de plasmon para NP esféricas:

$$\Omega^2 = \omega_p^2(\epsilon_\infty + 2\epsilon_m)^{-1}, \quad (2.34)$$

ou comumente encontrado (KAMAT, 2002) como

$$\Lambda^2 = \Lambda_p^2(\epsilon_\infty + 2\epsilon_m), \quad (2.35)$$

onde $\Lambda_p^2 = \frac{(2\pi c)^2}{\omega_p^2}$ é o comprimento de onda de plasma e Λ é o comprimento de onda no vácuo em que ocorre o máximo da absorção de plasmon.

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

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\gamma \omega_p^2}{\omega^3}. \quad (2.36)$$

Na ressonância

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c} (\epsilon_m)^{\frac{3}{2}} \frac{\Omega}{\epsilon_2(\Omega)}. \quad (2.37)$$

Utilizando 2.34 e 2.36 em 2.37 e substituindo a constante dielétrica do meio pelo índice de refração $n_m = \sqrt{\epsilon_m}$

$$C_{ext}(\Omega) = \frac{9V}{c} n_m^3 \left(\frac{\omega_p^2}{\gamma(\epsilon_\infty + 2n_m^2)^2} \right). \quad (2.38)$$

A equação 2.35 fornece a informação de que a posição da ressonância será deslocada para o vermelho com o aumento do índice de refração do solvente em torno da NP. Assim, suspensões coloidais de diferentes solventes apresentarão colorações também diferentes. Já a equação 2.38 informa que a secção de choque de extinção na posição de ressonância deve aumentar com o aumento do índice de refração.

Além do índice de refração do solvente em torno da nanopartícula ser responsável por modificações no espectro de absorbância, existe a ocorrência, como é reportado na literatura (HENGLEIN, 1993), 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 2.38 indica. Ainda, neste mesmo âmbito, a frequência em que ocorre o máximo da absorção de plasmon (eq. 2.34) aponta um deslocamento para o azul do comprimento de onda caso a densidade de elétrons livres da nanopartícula aumente.

Consideramos, até o momento, somente o índice de refração do solvente, o que é correto, até um limite aproximado e quando as nanopartículas são estáveis na ausência de agentes surfactantes. Quando a camada de surfactante é muito espessa ou o material possui o índice de refração alto, isto começa a interferir nas propriedades ópticas do colóide.

As moléculas do surfactante em torno da nanopartícula formam uma casca dielétrica. A equação 2.34 pode ser aperfeiçoada para levar em consideração a constante dielétrica dessa camada

$$\Omega^2 = \omega_p^2 \left(\epsilon_\infty + 2\epsilon_m + \frac{2g(\epsilon_c - \epsilon_m)}{3} \right)^{-1}, \quad (2.39)$$

onde ϵ_c é a constante dielétrica da casca de surfactante e g é a fração volumétrica da camada dielétrica (TEMPLETON et al., 2000).

2.2 Gerando calor com nanopartículas na presença de um campo eletromagnético

A geração de calor por nanopartículas de ouro iluminadas tem atraído muito interesse. Este processo envolve não somente a absorção dos fótons incidentes, mas também a transferência de calor das nanopartículas para o meio (GOVOROV; RICHARDSON, 2007).

2.2.1 Efeitos do aquecimento

Nanopartículas metálicas cristalinas podem eficientemente liberar calor quando excitadas opticamente. Esse mecanismo é bastante simples: quando o campo elétrico do laser movimenta fortemente os portadores no interior dos nanocristais, a energia adquirida se transforma em calor. Em seguida, o calor se difunde para longe das nanopartículas e eleva a temperatura das vizinhanças. A geração de calor torna-se especialmente forte no caso de NPs de metal no regime de ressonância de plasmon. Na ausência de transformações de fase, a distribuição de temperatura em torno de uma nanopartícula opticamente estimulada é descrita pela equação de transferência de calor (GOVOROV et al., 2006):

$$\rho(\vec{r})c(\vec{r})\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} = \nabla k(\vec{r}, t) + \nabla T(\vec{r}, t) + Q(\vec{r}, t), \quad (2.40)$$

onde r e t são as coordenadas e o tempo, $T(\vec{r}, t)$ é a temperatura local, e os parâmetros materiais $\rho(\vec{r})$, $c(\vec{r})$ e $k(\vec{r})$ são a densidade mássica, calor específico e condutividade térmica respectivamente. A função $Q(\vec{r}, t)$ representa a fonte de energia vinda da dissipação das nanopartículas:

$$Q(\vec{r}, t) = \langle \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \rangle_t, \quad (2.41)$$

sendo $\vec{j}(\vec{r}, t)$ a densidade de corrente e $\vec{E}(\vec{r}, t)$ é o campo elétrico estimulado no sistema. Este campo deve ser calculado a partir de um sistema de equações de Maxwell. Para um ensemble de nanopartículas metálicas, a equação 2.40 pode ser resolvida numericamente. Entretanto, para uma única partícula esférica, esta equação pode ser facilmente resolvida analiticamente. No regime de estado estacionário, a variação de temperatura local ao redor da nanopartícula é descrita pela equação:

$$\Delta T(\vec{r}) = \frac{V_{NP}Q}{4\pi kr}, \quad (2.42)$$

onde r é a distância a partir do centro de uma NP, k é a condutividade térmica do meio, e V_{NP} é o volume da partícula. A equação 2.42 é válida somente para o exterior da nanopartícula, ou seja, $r > R_{NP}$. O meio ao redor pode ser água, uma solução química ou um polímero. É possível calcular analiticamente a geração de calor Q , assumindo que o comprimento de onda da onda incidente é muito maior do que o raio da nanopartícula ($\lambda \gg R_{NP}$):

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im}[\epsilon_{NP}], \quad (2.43)$$

onde E_0 é a amplitude da radiação incidente, ϵ_{NP} e ϵ_0 são as constantes dielétricas da NP e do meio em torno respectivamente (LEE; EL-SAYED, 2006). O máximo do aumento de temperatura ocorre quando o raio r é igual ao raio da NP e é dado por

$$\Delta T_{\text{máx}}(I_0) = \frac{R_{NP}^2}{3k} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \left[\epsilon_{NP} \frac{8\pi \cdot I_0}{c \sqrt{\epsilon_0}} \right], \quad (2.44)$$

onde I_0 é a intensidade de luz incidente. Esta equação inclui uma importante dependência da variação de temperatura com o tamanho da nanopartícula:

$$\Delta T_{\text{máx}} \propto R_{NP}^2. \quad (2.45)$$

A temperatura aumenta com o quadrado do raio da nanopartícula. Existem dois fatores que levam à essa dependência: *i*) a taxa total de geração de calor dentro da NP é dada por $V_{NP}Q$ e é proporcional ao volume da nanopartícula; e *ii*) O fluxo total de calor da superfície da NP é dado por $kS_{NP} \frac{\partial \Delta T}{\partial r}$, onde S_{NP} é a área superficial da nanopartícula. Portanto, pelo balanço energético e estimando que $\frac{\partial \Delta T}{\partial r} \approx \frac{T}{R_{NP}}$, nós obtemos $\Delta T_{\text{máx}} \propto \frac{V_{NP} \cdot R_{NP}}{S_{NP}} \propto R_{NP}^2$

A taxa de geração de calor e aumento de temperatura depende das propriedades físicas do material. Em particular, a parte imaginária da constante dielétrica desempenha um papel importante. Palik (1998) mostra que a taxa total da geração de calor ($q_{\text{tot}} = V_{NP}Q$) para nanopartículas metálica em água, com $R_{NP} = 30 \text{ nm}$, apresenta um típico pico na banda de plasmon.

O efeito de aquecimento pode ser amplificado na presença de um coletivo de nanopartículas. Dois mecanismos de interação entre nanopartículas referem-se ao processo de aquecimento: *i*) efeito acumulativo; e *ii*) interação de Coulomb.

The efeito acumulativo surge da adição de fluxos de calor gerados por nanopartículas isoladas, e é descrito pela equação 2.40 de difusão térmica. A "fonte" de energia nesta equação deve ser escrita como a soma sobre todas as nanopartículas

$$Q(\vec{r}, t) = \sum_i Q_i(\vec{r}, t), \quad (2.46)$$

onde $Q_i(\vec{r}, t)$ descreve a geração de calor da i -ésima NP. Quanto mais nanopartículas, maior o aumento da temperatura no sistema (GOVOROV; RICHARDSON, 2007). Richardson et al. (2006) observam claramente esse efeito no estudo do experimento sobre o derretimento de gelo com AuNPs.

O efeito da interação coulombiana é mais complicado. Uma vez que nanopartículas amplificam o campo pela ressonância de plasmon, outras partículas "sentem" o campo elétrico induzido pelas suas vizinhas, assim o calor resultante depende do arranjo e da distância entre as partículas. Govorov et al. (2006) mostram resultados preliminares para duas nanopartículas, onde o calor gerado pela interação interpartícula é diferente do gerado por uma partícula isolada. Isso é por causa da seleção parcial de campos elétricos dentro das NPs. A dissipação de calor total 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 provir do deslocamento da ressonância de plasmon resultante da interação colombiana interpartícula. Neste exemplo, consideramos uma distância entre partículas relativamente grande, sendo assim, efeitos de interação tornam-se relativamente pequenos. Esperamos assim que para pequenas distâncias interparticulares, a interação se torne muito maior. Estes resultados sugerem que, *i.e.*, aglomerados de nanopartículas metálicas podem significativamente afetar a geração de calor total.

2.3 Processos ópticos não lineares de terceira ordem

A interação entre a luz e a matéria é entendida com base nas equações de Maxwell para um campo eletromagnético que no sistema internacional de unidades são escritas da seguinte forma

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e, \quad (2.47)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.48)$$

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{J}_e \quad (2.49)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0, \quad (2.50)$$

sendo que as relações constitutivas são dadas por

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.51)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (2.52)$$

onde $\vec{P}$ é a polarização induzida, $\vec{E}$ é o campo elétrico, $\vec{H}$ é o campo magnético, $\vec{B}$ é a densidade de fluxo magnético, $\vec{D}$ é a densidade de fluxo elétrico, $\vec{M}$ é o momento de indução magnética e ϵ_0 e μ_0 são a permissividade e a permeabilidade no vácuo

respectivamente (JACKSON, 1962). Em muitos materiais $\vec{M} = 0$. Neste caso, tomando o rotacional da equação 2.50 obtemos

$$\begin{aligned}\nabla \times \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}) \\ \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}), \\ \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial^2 (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P})}{\partial t^2} \\ \nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} &= \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}.\end{aligned}\quad (2.53)$$

A equação de onda que se propaga em um material é

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.54)$$

sendo n_0 o índice de refração linear do material e a velocidade da luz, c , definida como:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}}. \quad (2.55)$$

A polarização induzida $\vec{P}$ de um meio em um campo elétrico $\vec{E}$ pode ser expressa como uma série de potência em $\vec{E}$

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E}^2 + \chi^{(3)} \vec{E}^3 + \dots) = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots, \quad (2.56)$$

onde $\chi^{(m)}$ representa a susceptibilidade de m -ésima ordem. Na óptica linear, a polarização depende linearmente com o campo aplicado, o que significa que somente $\vec{P}^{(1)}$ é considerado. $\chi^{(1)}$ descreve uma interação linear da luz com o material. $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são susceptibilidade de segunda e terceira ordem respectivamente.

Alguns meios, como os cristais líquidos, nas fases nemáticas e isotrópica, são centro-simétricos. Se invertermos o sistema de coordenadas ($\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$), o segundo termo na série que representa $\vec{P}$ torna-se:

$$\vec{P}^{(2)} = \bar{\chi}^{(2)} \vec{E}^2. \quad (2.57)$$

Como a polarização e o campo elétrico são vetores, mediante uma inversão no sistema de coordenadas, eles devem mudar o sinal: $\vec{P} = -\vec{P}$ e $\vec{E} = -\vec{E}$ ao passo que $\bar{\chi}^{(2)} = \chi^{(2)}$ devido ao fato que é uma medida da resposta do meio e é invariante pela centro-simetria. Neste caso, a equação 2.57 pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(2)} = -\bar{\chi}^{(2)} \vec{E}^2. \quad (2.58)$$

Comparando as equações 2.57 e 2.58, a conclusão é que $\chi^{(2)} = 0$ num meio que seja centro-simétrico. Assim somente $\chi^{(3)}$ é responsável pelo surgimento de efeitos como

índice de refração não linear ou absorção de dois fótons (FOWLES, 1975). Assumindo que uma luz monocromática se propague ao longo do eixo z dentro do material, então o campo elétrico pode ser expresso como

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \\ \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)},\end{aligned}\quad (2.59)$$

onde temos de forma separada a amplitude do campo elétrico e o termo da fase $e^{i(kz - \omega t)}$. Da mesma forma podemos descrever a polarização induzida

$$\begin{aligned}\vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{P}^{(m)} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}, \\ \vec{P}(\vec{r}, t) &= \vec{P}^{(m)} e^{i(kz - \omega t)}.\end{aligned}\quad (2.60)$$

Aqui devemos considerar um simples, mas importante, caso onde o efeito da polarização não linear se manifesta no índice de refração. Nesse caso, o número de ordem, m , assume o valor 3, sendo assim, uma polarização não linear de terceira ordem proporcional ao campo elétrico (MILLS, 1991).

$$\vec{P}^{(3)} = \epsilon_0 \chi^3 |E^2| \vec{E}, \quad (2.61)$$

onde χ^3 é a susceptibilidade não linear de terceira ordem. Substituindo 2.61 em 2.53 podemos reescreve-la da seguinte maneira

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu' \epsilon' \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.62)$$

onde

$$\mu' \epsilon' = \mu \epsilon + \mu_0 \chi^{(3)} |E^2|. \quad (2.63)$$

A equação 2.63 nos permite definir uma constante dielétrica óptica efetiva, ϵ' , dada por

$$\epsilon' = \epsilon + \chi^{(3)} |E^2|, \quad (2.64)$$

onde consideramos quer $\mu' = \mu = \mu_0$ ¹. O índice de refração efetivo, n , pode ser escrito como

$$n^2 = \frac{\mu' \epsilon'}{\mu_0 \epsilon_0} = n_0^2 + \frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0} |E^2|, \quad (2.65)$$

Para um caso típico em que $\frac{\chi^{(3)}}{\epsilon_0} |E^2| \ll n_0^2$, podemos aproximar n obtendo

$$n(E) \simeq n_0 + n_2' |E^2|, \quad (2.66)$$

com $n_2' = \frac{\chi^{(3)}}{2\epsilon_0 n_0}$, ou, em uma representação na intensidade, podemos reescrevê-la como

$$n(I) \simeq n_0 + n_2 I, \quad (2.67)$$

sendo que n_2 é o índice de refração não linear, e é um dos parâmetros obtidos no experimento de Z-scan.

¹ Somente para materiais não magnéticos

2.4 A técnica de Z-scan

A técnica de Z-scan foi proposta por [Sheik-Bahae et al. \(1990\)](#) para se obter tanto o índice de refração não linear, quanto o coeficiente de absorção não linear (β) de um material. Nesta técnica é empregado um feixe gaussiano gerado por um laser pulsado ou contínuo. O feixe gaussiano atravessa uma lente e converge até atingir um diâmetro mínimo, chamado de cintura do feixe, onde a intensidade luminosa é máxima. O feixe continua propagando e divergindo a partir desse ponto. A amostra estudada é deslocada ao longo do feixe como apresentado na figura 5. O efeito causado pela amostra é de desfocalizar ou focalizar o feixe incidente, dependendo do sinal do índice de refração não linear do material. Aferimos a potência transmitida que passa através da íris como função da posição da amostra. Se a amostra apresentar $n_2 > 0$ (linha vermelha da fig. 5) ocorre o efeito de autofocalização, ou seja antes do foco temos uma diminuição de intensidade sobre o detector e depois do foco um aumento de intensidade, e o inverso acontece para $n_2 < 0$ com o efeito de autodesfocalização (linha azul da fig. 5).

2.4.1 Parâmetros ópticos não lineares obtidos por meio da técnica de Z-scan

Através dos modelos de Sheik-Bahae ([SHEIK-BAHAE et al., 1990](#)) e o de lente térmica ([CARTER; HARRIS, 1984](#)) é possível o estudo de parâmetros ópticos não lineares de origem eletrônica e térmica respectivamente. Outro modelo, como o desenvolvido por [Alves, Bourdon e Neto \(2003\)](#), generaliza o modelo de lente térmica e introduz a formação de um gradiente de concentração devido a um gradiente de temperatura (efeito Soret) gerado pela exposição da amostra ao feixe durante a experiência de Z-scan. Nesse sentido a lente induzida gerada pela incidência do feixe laser na amostra é gerada por uma variação do índice de refração devido às variações da intensidade luminosa, temperatura e concentração, simultaneamente. Dessa forma, a variação do índice de refração do meio pode ser expressa como a soma de termos resultantes da variação da intensidade de luz $\Delta I(r, t)$, temperatura $\Delta T(r, t)$ e variação da concentração $\Delta \phi(r, t)$ como

$$\Delta n(r, t) = \frac{\partial n}{\partial \phi} \Delta \phi(r, t) + \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T(r, t) + \frac{\partial n}{\partial I} \Delta I(r, t). \quad (2.68)$$

O inverso da distância focal total da amostra ($\frac{1}{f}$) é dado pela soma dos inversos das distâncias focais devido à variação de temperatura ($\frac{1}{f_T}$), correspondendo à lente térmica; à variação da concentração ($\frac{1}{f_S}$), correspondendo à lente de matéria e à intensidade ($\frac{1}{f_N}$),

sendo expressos por:

$$\frac{1}{f_T} = -b \frac{\partial n}{\partial T} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta T(r, t) \right], \quad (2.69)$$

$$\frac{1}{f_S} = -b \frac{\partial n}{\partial \phi} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta \phi(r, t) \right], \quad (2.70)$$

$$\frac{1}{f_N} = -b \frac{\partial n}{\partial I} \left[\frac{d^2}{dr^2} \Delta I(r, t) \right], \quad (2.71)$$

onde b representa a espessura efetiva da amostra. Supondo que o feixe incidente seja como o descrito no apêndice C, cada lente induzida descrita nas equações 2.69, 2.70 e 2.71 possui um tempo característico para se formar. Processos que envolvem transições eletrônicas como a lente de população (eq. 2.71) ocorrem em tempos entre $10^{-9} - 10^{-12}$ s, já os de origem térmica precisam de tempos na escala de milissegundos. A migração da matéria para regiões de maior ou menor temperatura é um processo mais lento, por isso o tempo característico é da ordem de segundos.

Sob a incidência de um feixe de laser de potência moderada, a não linearidade óptica no meio é essencialmente de origem térmica. Um laser Gaussiano induz uma lente em um meio absoritivo, chamada lente térmica, tornando possível aferir o índice de refração como

$$n = n_0 + \left(\frac{dn}{dT} \right) \Delta T \quad (2.72)$$

onde n_0 é o índice de refração linear, $\frac{dn}{dT}$ é o coeficiente termo óptico e ΔT é a variação de temperatura causada pelo laser (SIMONI, 1997). A difusão de calor leva a uma variação espacial da fase do feixe laser que não combina exatamente com o perfil espacial de intensidade $I(r)$. Entretanto, para um meio com baixa absorção, α , e baixa condutividade térmica, κ , o modelo de Sheik-Bahae et al. (1990), baseado puramente em um efeito não linear local, fornece uma boa descrição da transmitância em um experimento de Z-scan para uma não linearidade de origem térmica (CUPPO et al., 2002a). No apêndice D discutimos detalhadamente sobre o perfil e variação de temperatura.

A vantagem do uso da técnica de Z-scan para o estudo das propriedades térmicas de nanopartículas é o de ter acesso à medida do calor gerado pela partícula e transferido para o meio que a circunda para a formação da lente. Pois dependendo do tamanho das partículas ou configuração de agregados, a maior parte do calor gerado pela condução eletrônica se dissipa na interface entre fluido e partícula (DATTA, 1995)

2.4.1.1 Distância focal de um meio com índice de refração não homogêneo

Um meio com índice variável como o da equação 2.67, quando iluminado por um feixe de intensidade I , se comporta dentro da aproximação da óptica paraxial como uma lente delgada. Vejamos isto.

No caso da dependência do índice de refração com a intensidade I , para um feixe com perfil espacial gaussiano.

$$I = I_0 e^{-\frac{r^2}{w^2}}, \quad (2.73)$$

ou seja $n = n(r)$ porque a intensidade depende de r . Devido ao fato que n_2 geralmente é muito pequeno, podemos fazer um desenvolvimento em série de n , em função de r , ao redor de $r = 0$, da forma:

$$n(r) \simeq n(r=0) + \frac{dn}{dr}r + \frac{1}{2} \frac{d^2n}{dr^2}r^2. \quad (2.74)$$

Para $r = 0$, n toma o seu valor máximo, $\frac{dn}{dr}(r=0) = 0$ (CARTER; HARRIS, 1984). Nesse caso

$$n(r) \simeq n(r=0) + \frac{1}{2} \frac{d^2n}{dr^2}r^2. \quad (2.75)$$

A mudança de fase $\Delta\phi(r)$ introduzida pelo meio não linear de espessura l pode ser expresso como

$$\Delta\phi(r) = kn(r)l = k \left(n_0 + \frac{1}{2} \frac{d^2n}{dr^2}r^2 \right) l, \quad (2.76)$$

onde n_0 representa o valor de n para $r = 0$ e k é o número de onda. Uma onda incidente E_i neste meio, ao sair dele terá um fator de fase adicional da forma

$$E_s = E_i e^{-i\Delta\phi(r)}. \quad (2.77)$$

Sem levar em conta o fator de fase constante, o fator de fase ϕ pode ser escrito da forma

$$\phi = e^{-i\Delta\phi(r)} = e^{-i \frac{kl}{2} \frac{d^2n}{dr^2} r^2}. \quad (2.78)$$

Considerando uma onda plana, de amplitude unitária incidente U_i nesse meio não linear, então a onda que emerge do meio, U_s , é dada por.

$$U_s = 1\phi = e^{-i \frac{kl}{2} \frac{d^2n}{dr^2} r^2}. \quad (2.79)$$

As propriedades físicas do meio podem ser reunidas num único parâmetro f , chamado de distância focal:

$$f \equiv l \frac{d^2n}{dr^2}, \quad (2.80)$$

ou seja,

$$U_s = e^{-i \frac{k}{2f} r^2}, \quad (2.81)$$

representa uma aproximação quadrática de uma onda esférica. Se f é positiva, a onda esférica está convergindo a um ponto situado a uma distância f atrás do meio. Se f for

negativa, a onda esférica está divergindo a partir de um ponto situado a uma distância f à frente do meio (BIALKOWSKI, 1996).

A magnitude e o sinal do parâmetro de ajuste do modelo de Sheik-Bahae et al. (1990), n_2 , pode ser obtido por meio da técnica de Z-scan configurada em "abertura fechada". Nessa configuração a intensidade transmitida pela amostra focalizada pelo laser é mensurada por trás de uma íris centrada ao longo do eixo z em um campo afastado como função da posição da amostra ao longo do foco de uma lente principal, como apresentado na figura 5.

Um meio caracterizado por $n_2 > 0$ (< 0) se comporta como uma lente positiva (negativa). Para uma amostra suficientemente fina, para correção de primeira ordem na irradiância de um feixe Gaussiano, a transmitância normalizada, Γ_c , é dada por (ver apêndice E):

$$\Gamma_c = 1 - \frac{4\Phi\left(\frac{z}{z_0}\right)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]\left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (2.82)$$

onde z_0 é o comprimento de Rayleigh do feixe, Φ é

$$\Phi = kn_2 I_0 L_{ef}, \quad (2.83)$$

sendo k é o número de onda, $L_{ef} = \frac{1-e^{-\alpha L}}{\alpha}$ é a espessura efetiva da amostra e I_0 é a irradiância do feixe em $z = 0$. Para uma resposta óptica não linear térmica, foi mostrado por Cuppo et al. (2002a) que:

$$n_2 \propto \frac{dn}{dT} \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (2.84)$$

o sinal de n_2 coincide com o parâmetro térmico.

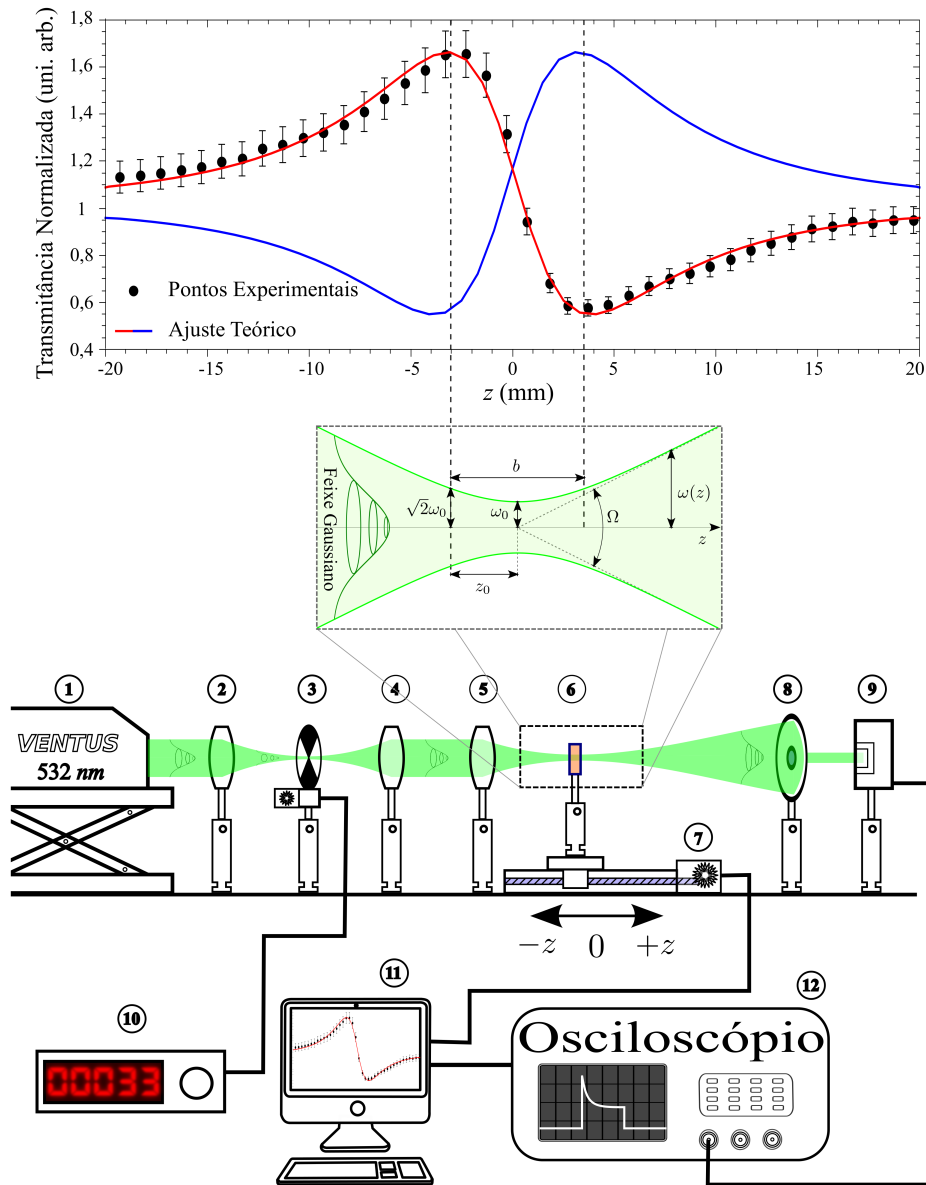
2.5 Cristais líquidos

De forma geral, fluídos que são homogêneos em escala macroscópica, mas que possuem um comprimento característico em escala mesoscópica² são considerados fluídos complexos. As configurações dentro desse comprimento característico têm influência no comportamento do material como um todo (GENNES; PROST, 1993; GOLDENFELD; KADANOFF, 1999).

Todas as substâncias são susceptíveis de se encontrarem no estado sólido, líquido, ou gasoso, dependendo da temperatura a qual se encontram. A passagem entre os estados é determinada por uma temperatura específica, variável de substância para

² O prefixo meso vem do grego $\mu\epsilon\sigma\alpha$, que significa meio. Assim a escala mesoscópica fica entre a escala macroscópica e a escala molecular.

Figura 5 – Esquema da Técnica de Z-scan. 1: Laser *cw* 532 nm, 2,4,5: Lentes com tratamento anti-reflexo, 3: Chopper ou Shutter, ambos utilizados para controlar a escala de tempo dos pulsos que incidem sobre a amostra, 6: Amostra, 7: Deslocador, 8: Iris, 9: Fotodetector, 10: Controlador da frequência do laser, 11: Computador com *software* controlador e aquisitor de dados, 12: Osciloscópio. O espaço entre (7) e (8) é de aproximadamente 1,6 m. Na ampliação de (6): Feixe gaussiano de largura $\omega(z)$ como função da distância no eixo z .



Fonte: os autores

substância, chamada temperatura de transição. Existem substâncias orgânicas, ou organometálicas, de origem quer natural quer sintética, que fundem primeiramente a uma temperatura característica para um estado líquido intermediário, de aparência turva, e transitam depois, a uma temperatura mais elevada para o estado de líquido isotrópico, de aparência clara ou transparente (REINITZER, 1888).

Uma observação ao microscópio de luz polarizada³ mostra que este estado líquido intermediário é anisotrópico do ponto de vista das suas propriedades ópticas e de muitas outras propriedades físicas, ao passo que o estado líquido observado a temperatura superior é isotrópico, tal como os líquidos ordinários. É esse estado líquido intermediário que se designa por **cristal líquido**⁴ (CL).

Os CLs encontram-se em uma fase mesomórfica⁵ entre sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos. Em escala mesoscópica possuem uma ordem orientacional e posicional intermediária entre estas duas fases e por isso têm a capacidade de fluir como um líquido usual e concomitantemente possuem grande anisotropia (LARSON, 1999). O intervalo de temperatura desta fase intermediária, também designada por **mesofase**, depende do material. Uma característica comum a todas as substâncias que originam mesofases, ou substâncias mesogênicas, é o fato de serem constituídas por moléculas de forma fracamente anisométrica, isto é, moléculas em que uma ou duas de suas dimensões características são muito maiores que a terceira (CHANDRASEKHAR, 1992).

É comum dividir as substâncias mesogênicas em: calamíticas, discóticas, sanídic, piramídicas e poliméricas, consoante à forma geométrica das moléculas constituintes se pode assimila-las respectivamente a um bastonete, um disco, uma tábua, uma pirâmide, ou uma cadeia de polímeros. As transições de fase entre estas mesofases são frequentemente descontínuas, porém há casos em que são contínuas (MUKHERJEE, 1998).

As mesofases podem-se agrupar em três grandes categorias: nemáticas⁶, esmétricas e colunares. O que distingue estas diferentes fases da matéria são os diversos modos de organização das moléculas, que originam diferentes simetrias macroscópicas e diferentes propriedades físicas (CHANDRASEKHAR, 1992).

Os CLs estão classificados segundo os parâmetros relevantes para que ocorra a transição de fase em termotrópicos e liotrópicos. Em CLs termotrópicos as transições de fase são determinadas principalmente por mudanças de temperatura. Já a formação de uma mesofase liotrópica depende de fatores como concentração e temperatura. Neste trabalho focamos a atenção em CLs liotrópicos ternários.

Os cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas (fig. 6) e um solvente (geralmente água), que sob condições adequadas de temperatura e

³ Microscópio onde a amostra situa-se entre dois polarizadores cruzados.

⁴ Foram vislumbrados pela primeira vez em 1888 por Friedrich Reinitzer (REINITZER, 1888), porém o termo "cristal líquido" foi atribuído por Otto Lehmann em 1889 (LEHMANN, 1889).

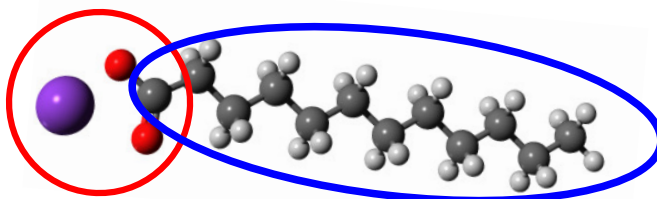
⁵ Mesomórfica vem da junção entre o prefixo meso e a palavra morphos que vem do grego σχήμα e juntas significam entre dois estados.

⁶ A palavra "nemática" foi introduzida por Georges Friedel, e vem do grego νήμα que significa fio (GENNES; PROST, 1993).

concentração relativa apresentam mesofases de cristal líquido (GENNES; PROST, 1993). Uma diferença fundamental entre os termotrópicos e os liotrópicos, além dos parâmetros

Figura 6 – Molécula anfifílica de laurato de potássio. A parte em vermelho têm afinidade com a água e a calda circulada em azul é apolar.

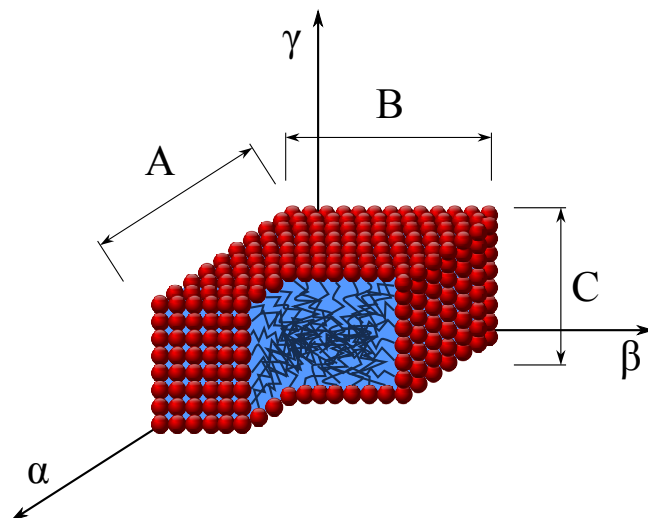
Hidrofílica Hidrofóbica



Fonte: os autores

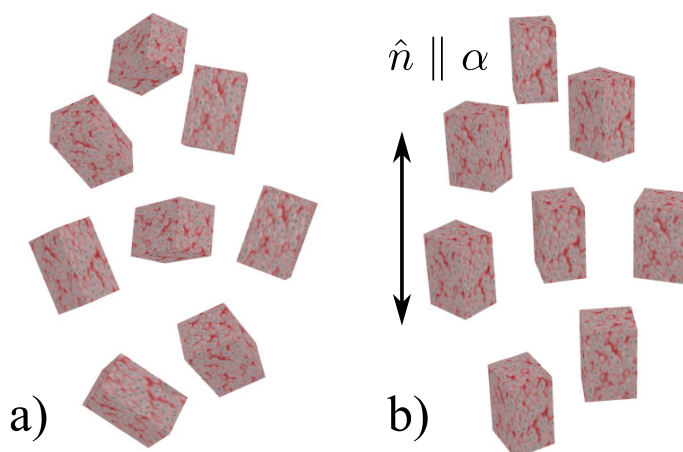
que determinam as transições de fase nestes sistemas, são suas unidades constituintes. Nos termotrópicos, as unidades básicas são moléculas caracterizadas por uma grande anisometria. No caso dos liotrópicos, as unidades básicas das mesofases são as chamadas micelas. As micelas são constituídas por aglomerados ou superestruturas de moléculas anfifílicas. Nos casos de misturas com pelo menos dois tipos de moléculas anfifílicas, as micelas têm uma geometria intrinsecamente biaxial com a forma aproximada de um paralelepípedo e que encontram-se dispersas no meio que atua como solvente, geralmente água. O comprimento característico destas estruturas é da ordem de 100 Å. Um esquema representando uma micela e suas dimensões características é mostrado na figura 7. As moléculas que formam as micelas são do tipo anfifílicas, ou seja, caracterizam-se por possuírem duas regiões bem definidas em sua estrutura e que apresentam diferentes propriedades de solubilidade em água. As moléculas anfifílicas são constituídas por uma cadeia hidrocarbônica, a qual é insolúvel em água (hidrofóbica), e um grupo com um momento dipolar elétrico permanente (cabeça polar), a qual é hidrofílica. No nosso caso, as moléculas anfifílicas utilizadas foram as de laurato de potássio (LK) ou dodecil sulfato de sódio (SDS) e 1-decanol (1-DeOH). Uma característica única dos cristais líquidos liotrópicos compostos pela mistura de pelo menos dois tipos de moléculas anfifílicas é que eles apresentam três fases nemáticas, duas uniaxiais (nemática calamítica N_C e nemática discótica N_D) e uma biaxial, N_{BX} . Todas estas fases obtêm-se por flutuações orientacionais das micelas ao redor dos diferentes eixos de simetria (fig. 8) (GALERNE; NETO; LIÉBERT, 1987). No caso das fases N_D e N_C , as flutuações orientacionais degeneram os eixos γ e α ou β , respectivamente, representados na figura 7. No caso da fase N_{BX} as flutuações não degeneram nenhum eixo e são de pequena amplitude ao longo de todas as direções. A distribuição dos diferentes tipos

Figura 7 – Representação esquemática de uma micela biaxial formada em meio aquoso o corte no lado direito inferior mostra as cadeias apolares no interior da micela. As partes vermelha e azul representam as partes hidrofílicas e hidrofóbicas da figura 6.



Fonte: os autores

Figura 8 – Representação do ordenamento de um cristal líquido liotrópico a) isotrópico e b) nemático



Fonte: os autores

moléculas anfifílicas não é uniforme na micela. Existe evidência experimental que as moléculas de álcool situam-se preferencialmente nas regiões planas da micela e as moléculas de sais (KL ou SDS) nas regiões com maior curvatura. Este particular arranjo não-homogêneo das moléculas seria o responsável pela estrutura micelar que permitiria a existência das três fases nemáticas. A adição de 1-decanol em maior ou menor quantidade é uma forma de controlar a anisotropia da micela (TOLÉDANO;

NETO, 1998). De forma geral, a adição de decanol numa mistura binária diminui a curvatura da interface dos agregados. O efeito oposto é obtido com uma maior diluição do sistema (maior quantidade de água) (NETO; SALINAS, 2005).

Numa transição de primeira ordem o parâmetro de ordem é descontínuo na temperatura de transição, enquanto que em uma transição de segunda ordem o parâmetro de ordem vai a zero continuamente (NESRULLAJEV; KAZANCI, 2000). As transições de fase isotrópico-nemático são transições de primeira ordem caracterizadas pela descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição. A fase isotrópica dos liotrópicos apresenta, nas proximidades da fase nemática, uma ordem pseudolamelar (NETO; SALINAS, 2005).

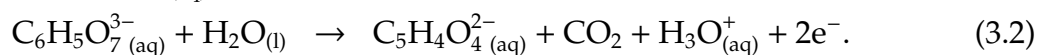
Segundo Maier e Saupe (1959), a fase isotrópica em termotrópicos é esperada somente em altas temperaturas, pois com o aumento da entropia a fase ordenada (nemática) tende para um estado de desordem, aumentando assim a simetria e originando a fase isotrópica. Por outro lado, diagramas de fases obtidos a partir de misturas de laurato de potássio (LK), 1-decanol (1-DeOH) e água deuterada (D_2O) (NETO; SALINAS, 2005), mostram claramente a ocorrência de uma fase isotrópica (reentrante) em baixa temperatura. A existência da fase isotrópica em baixas temperaturas numa mistura liotrópica se deve à anisotropia de forma da micela. Segundo o modelo proposto por Oliveira e Neto (1986), a forma desses objetos microscópicos varia linearmente com a temperatura aproximando-se de uma forma esférica originando a fase isotrópica.

3 Materiais e métodos

Neste capítulo serão apresentados algumas configurações específicas dos aparatos experimentais utilizados para o estudo das amostras. Todos os processos de síntese e caracterização foram realizados mediante um controle rigoroso de limpeza, utilizando luvas, máscaras adequadas e conservando a amostra em local seco e protegido da luz.

3.1 Síntese de Ouro Coloidal

Para a síntese de nanopartículas de ouro foi utilizado o método que [Turkevich, Stevenson e Hillier \(1951\)](#) desenvolveram. Foram utilizados 20 ml de uma solução de 1,0 mM de $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Vetec PA) como precursor e 2,0 ml de uma solução aquosa de 0,5%w de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth PA) como agente redutor e surfactante. A temperatura durante a reação se manteve próxima de 373 K. O surfactante só foi adicionado depois que o precursor atingiu o ponto de ebulição e todo o processo ocorreu sob vigorosa agitação magnética. As equações parciais da síntese do ouro coloidal são ([ZHAO; LI; ASTRUC, 2013](#)):



Como resultado obtivemos colóides que apresentavam o vermelho rubi característico do ouro coloidal.

3.2 Síntese do Cristal Líquido Liotrópico

Foram utilizados dois tipos de cristais líquidos ternários, um formado com dodecil sulfato de sódio (SDS) ([FRIBERG; BRANCEWICZ; MORRISON, 1994](#)) e outro por laurato de potássio (KL) ([KIMURA et al., 2004](#)). A síntese desses materiais ocorre pela mistura nas proporções corretas de três reagentes. Assim, para obter 1 g de cristal líquido liotrópico formado com SDS, misturamos:

- 75%w de água ultra pura
- 23%w de SDS (Synth)
- 2%w de 1-DeOH (Vetec)

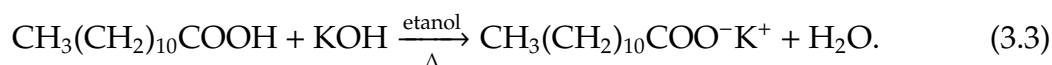
Amostras feitas com laurato de potássio têm uma proporção distinta da anterior devido ao objetivo de estudar o comportamento da transição de fase, assim:

- 67%w de água ultra pura
- 26%w de KL
- 7%w de 1-DeOH (Vetec)

Essa mistura é posteriormente agitada vigorosamente e deixada descansar por um dia para que a fase se possa estabilizar. A comprovação da isotropia da fase foi feita por microscopia de luz polarizada. No caso da amostra com KL, esse reagente teve que ser sintetizado.

3.2.1 Síntese do Laurato de Potássio

Um método de obter o KL é através da seguinte reação (KIM et al., 2014):



Para a síntese de moléculas anfifílicas é preciso um nível de pureza elevado, pois qualquer impureza pode alterar a região de temperatura da fase desejada. Se os reagentes não são puros ($\gg 99\%$) então deve-se seguir o processo de recristalização para a síntese. Assim quantidades molares iguais de ácido láurico e hidróxido de potássio são misturados ao etanol e aquecidos até a completa dissolução. Com a agitação magnética ligada, adiciona-se 0,5g de carvão ativado que tem o papel de absorver algumas impurezas. Essa solução passa então por uma filtração, utilizando um funil com um papel filtro normal, ainda aquecida para retirar o carvão e algumas outras impurezas. A solução é aquecida novamente até começar a formar resquícios de pequenos cristais flutuando sobre o etanol. O tempo de aquecimento e temperatura até a formação desses cristais variam em função da concentração da solução. O aquecimento é interrompido e a solução é deixada imóvel e protegida até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente. Devido à evaporação do etanol e redução da temperatura, os sólidos antes dissolvidos encontram-se em uma condição supersaturada em que há a formação de um corpo de fundo. A formação dessa parte sólida é o crescimento dos cristais de laurato de potássio. Essa mistura passa por uma filtração a vácuo em um funil de Büchner. Parte do etanol deixa a amostra junto com impurezas, o restante no filtro é o laurato de potássio. A repetição dessas etapas tendem a fornecer uma amostra cada vez mais pura. Portanto repetimos 4 vezes. No fim a amostra é seca durante dois dias. Antes do uso para a síntese de cristal líquido, recomenda-se macerar a amostra, pois facilita a mistura com outros componentes (KIMURA, 2003).

3.3 Configurações experimentais

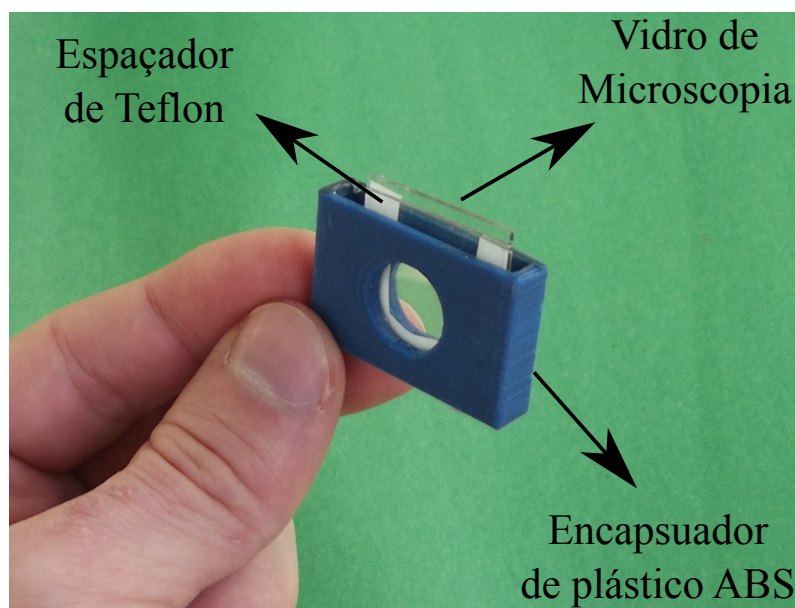
3.3.1 Configurações do espectrômetro Uv-Vis

O espectrofotômetro utilizado é um Cary 50 da Varian com variação de temperatura. Ao aferir o espectro Uv-Vis em função da temperatura, alguns cuidados especiais foram realizados em relação ao procedimento de medida. São eles: *i)* Redução da umidade do ar no compartimento de medida, por meio de um "tanque" de sílica-gel. *ii)* Isolamento térmico em torno do perímetro compreendido pelo trocador de calor e a amostra. *iii)* O equilíbrio térmico foi considerado quando os dois sensores de temperatura (um situado próximo ao peltier e outro longe, aproximadamente 0,5 mm da amostra no eixo definido pela amostra e peltier.) exibiam a mesma temperatura. *iv)* Após o equilíbrio térmico, 7 minutos foram aguardados para termalizar todo o conjunto. Este tempo é mais do que o suficiente para esse fim devido à quantidade de amostra (2,5 ml) e ao tamanho da superfície de contato entre o peltier e a cubeta.

3.3.2 Configuração da técnica de Z-scan

A montagem de Z-scan utilizada é o mesmo esquema ilustrado na seção 5. A amostra foi acondicionada entre duas lâminas de vidro espaçadas por fitas de TEFLON de 200 μm encapsuladas por uma estrutura de plástico e selada com cola de silicone. Uma imagem do porta-amostra está representada na figura 9. Um cuidado experimental

Figura 9 – Porta-amostra.



Fonte: os autores

com relação a potência utilizada foi realizado em cada amostra. Se a potência for muito

elevada podem ocorrer instabilidades hidrodinâmicos de forma que a mantivemos em 18 mW. Os dados experimentais foram coletados por um computador conectado a um osciloscópio (Tektroniks - série TDS 1012b) que detecta a tensão nos fotodetectores (Newport). Usamos um laser *cw* (Quantun Laser - Ventus) com comprimento de onda de 532nm e o programa utilizado está descrito no apêndice A.

3.3.3 Configuração da microscopia de luz polarizada

A técnica de microscopia de luz polarizada pode ser utilizada para verificar certos aspectos da fase líquido cristalina. Trabalhos como o de [Oliveira, Liebert e Neto \(1989\)](#) ou [Nesrullajev e Kazanci \(2000\)](#) são exemplos dos resultados que podem ser extraídos com essa microscopia.

Nosso arranjo experimental foi montado de forma à alinhar a fonte luminosa¹, três camadas² de filme polarizador (HK H&Q Electronics Technology), forno (Instec mk1000) onde se posiciona o capilar contendo 100 μ L de amostra, mais três camadas de filme polarizador rotacionados de 90° em relação ao primeiro e por fim um microscópio digital USB (CS TI011) focalizando à amostra dentro do forno.

Para a extração de dados e análise, consideramos a intensidade luminosa como uma média sobre os valores dos pixels em escala de cinza em função da temperatura. A figura 10 representa algumas etapas de aquisição e análise onde aferimos um número médio a partir do histograma da imagem para cada temperatura. Uma descrição detalhada do algoritmo utilizado em nossos dados é apresentada no apêndice B. [Eccher et al. \(2010\)](#) também realizam em seus trabalhos medidas da mesma natureza, porém com uma estatística de contagem de pixels diferenciada da que adotamos.

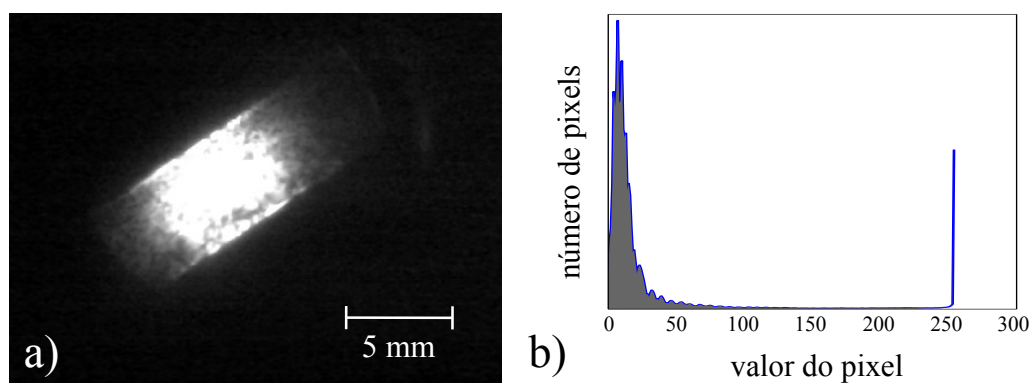
3.3.4 Configurações das microscopias

As microscopias foram realizadas no *Laboratorio de Microscopias Avanzadas* no Instituto Universitario de Nanociencia de Aragón - INA. As análises microscópicas iniciais foram feitas com o FEI TECNAI T20 (200kV) onde aferimos o tamanho e a forma das nanopartículas. As análises químicas e estruturais foram feitas no FEI TECNAI F30 (300kV) que tem uma resolução de 1,38 Å. Para visualizar os agregados de ouro nas amostras de cristal líquido utilizamos a técnica de Cryo-TEM, onde a diferença básica entre o procedimento padrão é a vitrificação da amostra, que consiste em: *i*) alterar a polarização da grade em uma camara de plasma por 7 segundos para torna-la hidrofílica. *ii*) Gotejar a amostra na grade e absorver o excedente. *iii*) mergulhá-la rapidamente em um cadinho de etanol líquido rodeado por nitrogênio líquido seco. *iv*) Manter a amostra

¹ LED de luz branca de 3mm

² Foi utilizado três camadas para aproximar a intensidade de luz de *background* com a predominância de *pixels* com valor 0.

Figura 10 – Etapas do método empregado na microscopia de luz polarizada. a) Foto extraída com o microscópio USB e b) histograma dos valores dos pixels em escala de cinza da respectiva foto.



Fonte: os autores

imersa em nitrogênio líquido seco durante todo o caminho e processos de colocação no porta-amostra (com dedo frio) até sua inserção no microscópio.

4 Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos durante a pesquisa em propriedades ópticas de nanopartículas de ouro em meio líquido cristalino.

Na primeira parte apresentaremos a caracterização realizada nas amostras coloidais de ouro e em cristais líquidos liotrópicos para aferir a morfologia das partículas o diagrama de fase dos CLs, bem como a mistura desses compostos.

A segunda parte se dedica a apresentar o comportamento óptico desses sistemas. Primeiramente são mostrados dados que indicam a formação de aglomerados ou clusters, incluindo os parâmetros ópticos não lineares obtidos por Z-scan e em seguida os efeitos causados pela transição de fase na ressonância de plasmon de superfície das partículas.

Finalmente discutimos os resultados por meio de modelos fenomenológicos que explicam o comportamento dos parâmetros físicos mensurados.

4.1 Caracterização das amostras

Os cristais líquidos liotrópicos apresentam um diagrama de fases muito rico. Variando a temperatura e/ou a composição relativa, é possível transitar pelas diversas fases como nemáticas (calamítica, discótica e biaxial), lamelares, isotrópica, entre outras (GÓMEZ, ; NETO; SALINAS, 2005).

Durante este trabalho foram pesquisadas duas misturas de cristais líquidos liotrópicos: SDS+H₂O+1-DeOH e KL+H₂O+1-DeOH, sendo por simplicidade designadas como CL_{SDS} e CL_{KL} respectivamente.

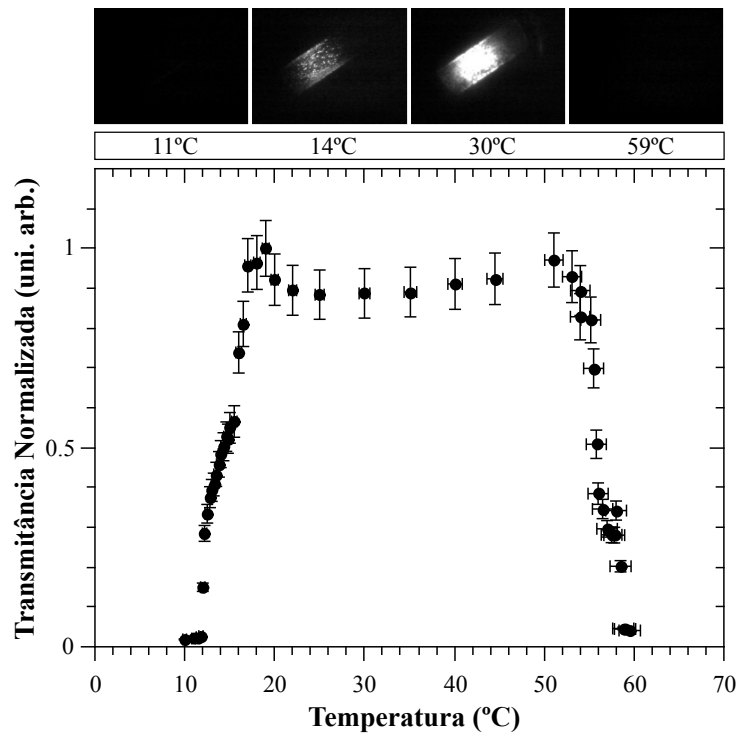
4.1.1 Transição de fase dos Cristais Líquidos Liotrópicos

As texturas na parte superior do gráfico da figura 11 são imagens obtidas por microscopia de luz polarizada da amostra de cristal líquido liotrópico CL_{KL} dopado com nanopartículas de ouro (CL_{KL}+Au). Submetendo essa amostra a uma variação de temperatura podemos visualizar a sequência das transições de fase existentes e comparar com os resultados obtidos com outras técnicas por Kimura (2003), pois utilizamos as mesmas concentrações para o CL_{KL}. As imagens na figura 11 mostram que a amostra se mantém na fase isotrópica até temperaturas próximas de 14 °C e a partir dessa região a amostra passa para fase nemática calamítica, onde permanece até 56 °C, voltando a transitar para fase isotrópica depois dessa temperatura. Como esperado, na sequência da

fase nemática calamítica para ambas as fases isotrópicas um campo escuro é observado, mantendo uma boa concordância com os dados existentes na literatura (KIMURA et al., 2004; SAMPAIO et al., 2004). Entre as fases nemática e isotrópica, existe uma região de coexistência responsável por atrasar a mudança na transmitância.

Uma forma de quantificar as imagens extraídas é calcular a transmitância de luz através da contagem dos valores expressos pelos *pixels*. Podemos relacionar isso como uma intensidade relativa da luz que chega até a câmera logo após passar pela sequência constituída pelo polarizador, amostra e analisador. Na figura 11 a transmitância normalizada é a média normalizada do histograma dos *pixels*, em escala de cinza. Uma descrição do procedimento empregado no tratamento das imagens está descrito no apêndice B.

Figura 11 – Transmitância da microscopia de luz polarizada do CL_{KL} em função da temperatura. A parte acima do gráfico são fotos em escala de cinza do microslide (200 μ m em função da temperatura. As barras de erros representam a média de 10 medidas.



Fonte: os autores

A outra mistura ternária analisada, o CL_{SDS}, possui um grande intervalo de temperatura em que a amostra permanece na fase isotrópica (AMARAL; HELENE, 1988; AMARAL, 2002). De forma que em condições de temperatura entre 21 - 26°C, a amostra permanece nesta fase, o que é suficiente para o propósito utilizado neste trabalho.

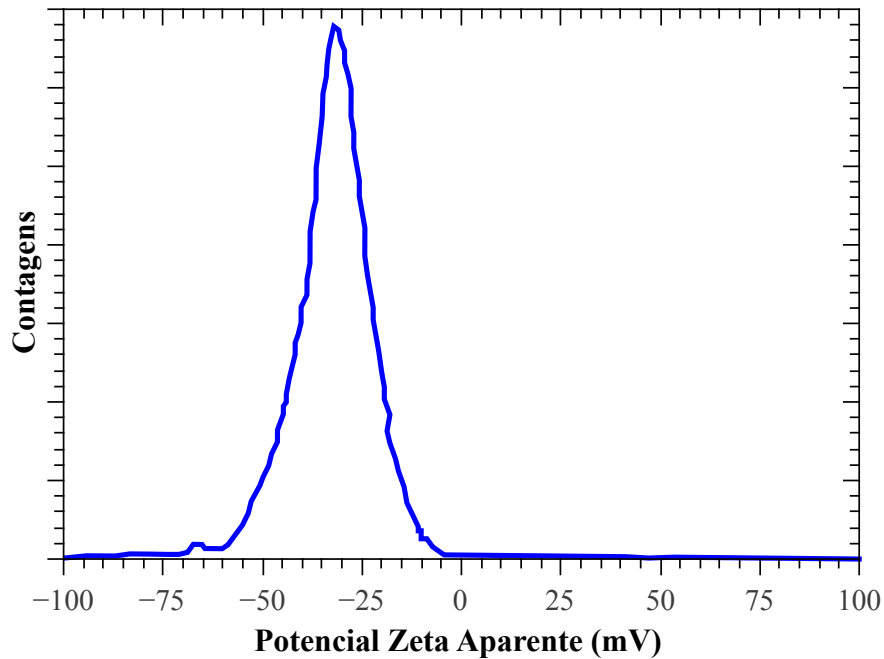
Tanto o CLL formado por SDS como por KL foram dopados com nanopartículas

de ouro com o objetivo de observar a influência do meio micelar na estabilidade e frequência de ressonância dipolar dessas partículas. Contudo, é necessário saber *a priori* as propriedades das AuNP em meio coloidal, ou seja, quando estão estáveis em um meio isotrópico aquoso.

4.1.2 Estabilidade do Ouro Coloidal

A diferença de potencial entre o meio que as partículas estão dispersas e a camada do fluido ligado à ela, é denominado potencial zeta, ζ , o qual define uma das condições necessárias para a estabilidade de partículas em um determinado meio (LEVINE; DUBE, 1939). A figura 12 mostra a distribuição do potencial zeta aparente aferido com velocimetria por laser Doppler¹. O valor médio obtido, $\langle \zeta \rangle = -33 \pm 5$ mV,

Figura 12 – Distribuição do valor do pontencial Zeta aparente das partículas de ouro de 12 nm.



Fonte: os autores

deve conferir às partículas uma estabilidade moderada (HANAOR et al., 2012). A técnica utilizada para aferir o potencial ζ obtém seu valor indiretamente pela mobilidade eletroforética (BOOTH, 1948), μ_e , das partículas, utilizando a relação,

$$\mu_e = \frac{2\zeta\epsilon_m f(ha)}{3\eta}, \quad (4.1)$$

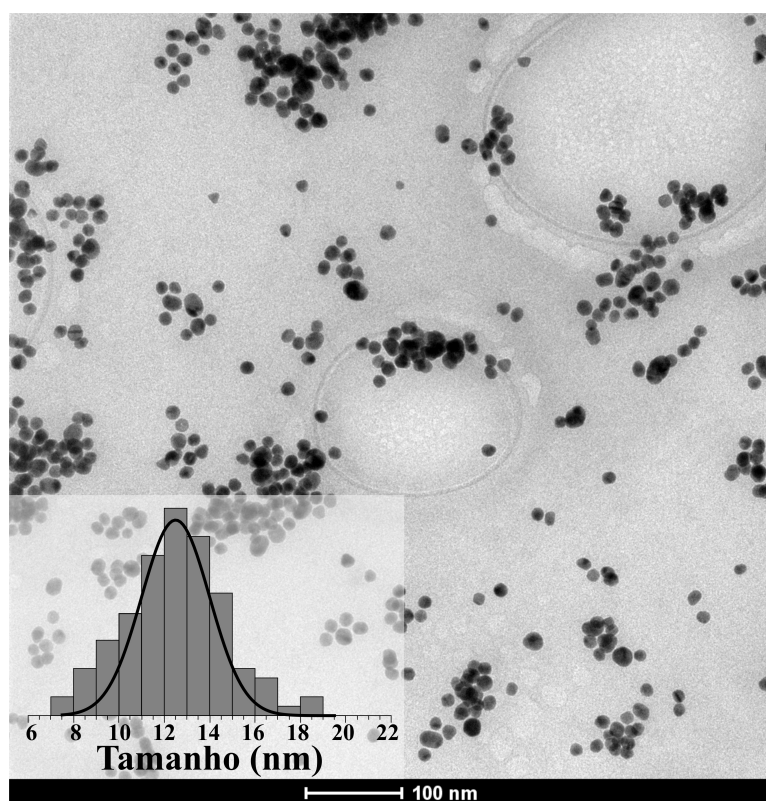
¹ O equipamento Zetasizer Nano ZS90 utilizado combina velocimetria por laser Doppler (LDV) e análise de fase do espalhamento de luz (PALS), em uma técnica patenteada pela Malvern, chamada M3-PALS para medir a mobilidade eletroforética das partículas. Os parâmetros de configuração são otimizados automaticamente pelo aparelho.

onde ϵ_m é a constante dielétrica do meio, $f(ka)$ é a função de Henry (OHSHIMA, 1996), η é a viscosidade do meio, a e h são o raio da partícula e o comprimento de Debye respectivamente. Sendo assim, o valor de ζ ainda depende de parâmetros relacionados ao meio. Além disso, embora o potencial ζ apresente um valor que indica estabilidade coloidal, esta não é uma condição suficiente, pois o tamanho da partícula também exerce influência no efeito de aglomeração (PHILIPSE, 2005).

4.1.3 Geometria das Nanopartículas de Ouro e composição do CLL

O diâmetro médio de uma nanopartícula é importante para a estabilidade e como influência diretamente nas propriedades ópticas do coloide, deve ser tratado com cuidado. Existem vários métodos para determinar o raio de uma nanopartícula. Entre as técnicas que fornecem resultados mais confiáveis está a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (SAHA; MUKHOPADHYAY; JOHNSON, 2012). A figura 13 mostra uma imagem de TEM de AuNP. Podemos observar que as partículas são providas

Figura 13 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra de ouro coloidal. Inclui a distribuição do diâmetro médio, 12 ± 2 nm e o melhor ajuste de uma função Gaussiana.



Fonte: os autores

de uma geometria esférica, no entanto para sustentar essa afirmação, conferimos o

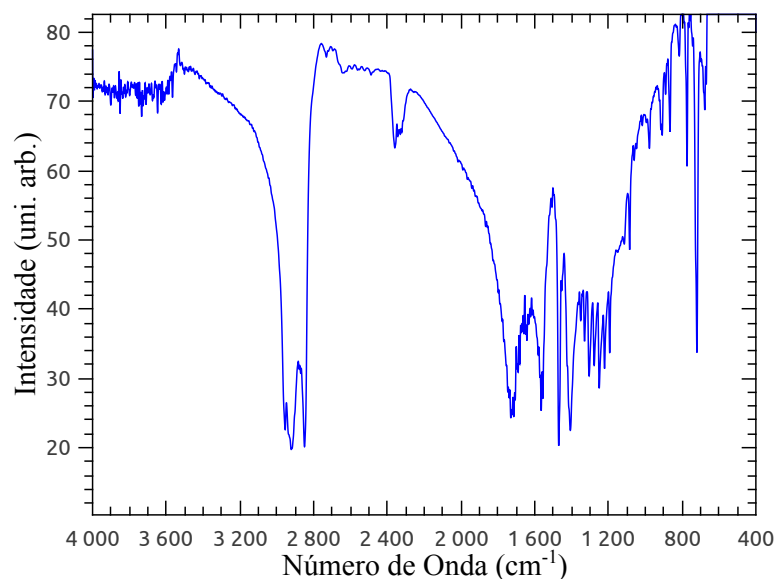
diâmetro do eixo maior e menor para encontrarmos uma média da elipsometria das nanopartículas. O valor obtido é de $0,97 \pm 0,01$, o que é um resultado que permite assumir como sendo de fato esféricas. A distribuição apresentada no canto inferior esquerdo representa o diâmetro médio das AuNP: 12 ± 2 nm. O parâmetro referente à homogeneidade de tamanhos das partículas na amostra é obtido pela largura de linha a meia altura do melhor ajuste Gaussiano aos dados experimentais. Como o valor dessa dispersão é aproximadamente 20% em relação ao diâmetro médio, considerando os erros instrumentais, podemos considerar a amostra analisada como sendo monodispersa (POLAVARAPU; XU, 2009).

Até aqui, foram caracterizados aspectos que remetem à morfologia das amostras, *i.e.*, forma da micela ou nanopartícula, e ao comportamento do conjunto formado por essas unidades, ou seja, a fase líquido cristalina, estabilidade e dispersão. Nos próximos parágrafos descrevemos os resultados obtidos com a caracterização química e estrutural.

4.1.4 Composição química das amostras

Devido à pureza, às técnicas de purificação e aos cuidados com os materiais envolvidos nas misturas que compõem os cristais líquidos, a amostra formada tende a ser de pureza elevada. Entre os reagentes necessários, somente o laurato de potássio teve que ser sintetizado. Mesmo que os precursores sejam puros é necessário verificar a interação entre o íon de sódio e o ácido graxo para garantir que o laurato de potássio foi sintetizado. A figura 14 apresenta um gráfico de espectroscopia infravermelho do KL sintetizado. O grupo carboxila do ácido láurico fornece um pico intenso devido a vibrações não simétricas de valência no intervalo $1650-1725\text{ cm}^{-1}$ (NAKANISHI, 1962). O espectro de absorção de laurato de potássio demonstra um deslocamento do máximo observado, devido ao aparecimento de um átomo pesado de potássio. Uma outra diferença essencial nos espectros consiste no desaparecimento das bandas de deformação devido às vibrações do grupo hidroxila nos intervalos $850-960$ e $1240-1300\text{ cm}^{-1}$ e as vibrações da banda de valência no intervalo $2500-3400\text{ cm}^{-1}$. Assim, a ausência de bandas de hidroxila no espectro pode servir um indicador da pureza do laurato de potássio a partir do ácido láurico (VOLTERRA; WIENER-AVNEAR, 1974). As demais bandas de absorção são características do ácido láurico e da água (BEREJNOV et al., 2000; LINSTROM; MALLARD,). Para as nanopartículas, tanto a análise elementar quanto estrutural foram aferidas em um TEM de alta resolução em modo scanning - HR-STEM. A figura 15 mostra uma difração de elétrons de área selecionada (SAED) de uma única partícula de ouro onde retiramos a distância inter planar de $\approx 0,22$ nm (SAJANLAL et al., 2011). No canto superior direito está indicado o espaço recíproco referente à transformada de Fourier da região que envolve a partícula, assim como os respectivos planos cristalinos. Com esses dados podemos afirmar que a estrutura do

Figura 14 – Espectro de infravermelho do laurato de potássio.



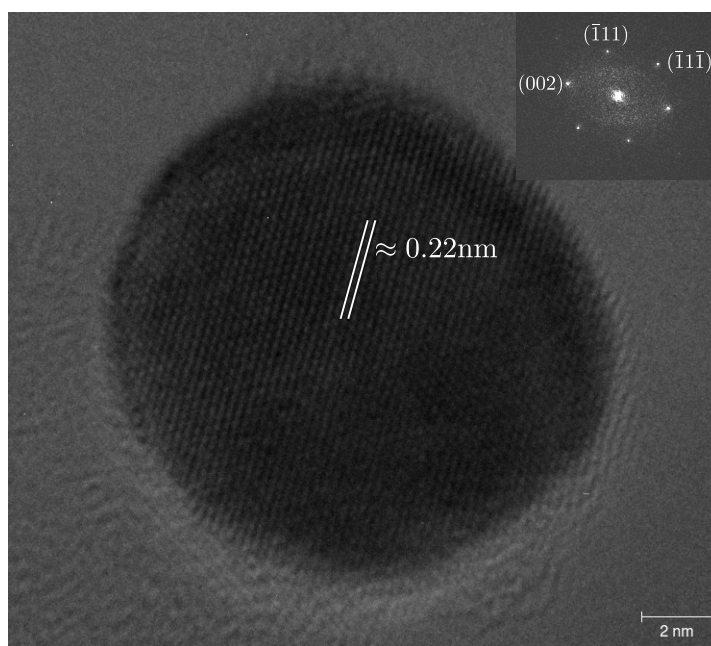
Fonte: os autores

cristal é cúbica de face centrada e tem um parâmetro de rede próximo ao do ouro.

A espectroscopia de raios x por dispersão em energia (EDX) dessa mesma área está representada na figura 16. Nela percebemos claramente a presença de ouro (FTOUNI et al., 2012). Os demais picos de maior intensidade são devidos à linha da fonte de cobre. Com isso temos a comprovação concreta da natureza do cristal líquido e do colóide pesquisado. Contudo, quando dopamos o CLL com AuNP, o comportamento das partículas, antes em meio aquoso, pode não ser o mesmo agora em meio líquido cristalino. Um dos efeitos esperados seria a aglomeração das nanopartículas devido à alteração do pH (BASU et al., 2007). Assim, para investigar essa hipótese, recorreremos novamente à microscopia de transmissão.

Devido à natureza orgânica do cristal líquido liotrópico, optamos pela técnica de Cryo-TEM. Como nosso objetivo é aferir o estado das nanopartículas, usamos o sensor de imagem de campo escuro de alto ângulo (HAADF), pois isso permite visualizar somente a fase cristalina do material. O lado esquerdo da figura 17 representa a imagem de um aglomerado de nanopartículas de ouro em meio líquido cristalino formado por SDS+1-DeOH+H₂O. A imagem à direita na figura 17 é uma simulação desse aglomerado que será discutida na sessão 4.2.1. Com isso fica claro a formação de clusters no conjunto formado por CL_{SDS}+Au. Esse efeito foi mais representativo na mistura de CLL formada com SDS do que KL. Isso pode estar ligado à afinidade do sulfato presente no SDS com os íons de sódio na superfície do surfactante da partícula de ouro (BLONDEL, 1995). As próximas seções se dedicam a explorar o comportamento óptico e térmico das misturas: i) CL_{SDS}+Au e ii) CL_{KL}+Au.

Figura 15 – HR-STEM de uma única partícula de ouro. No canto superior direito o reconhecimento dos planos do padrão FFT indica uma estrutura CFC.



Fonte: os autores

4.2 Absorção óptica linear de AuNP em CLLs

Como as amostras de ouro coloidal possuem uma banda de absorção no visível, originada da frequência de ressonância dipolar de plasmon de superfície, a espectroscopia UV-Vis foi utilizada para aferir as alterações causadas pelo CLL.

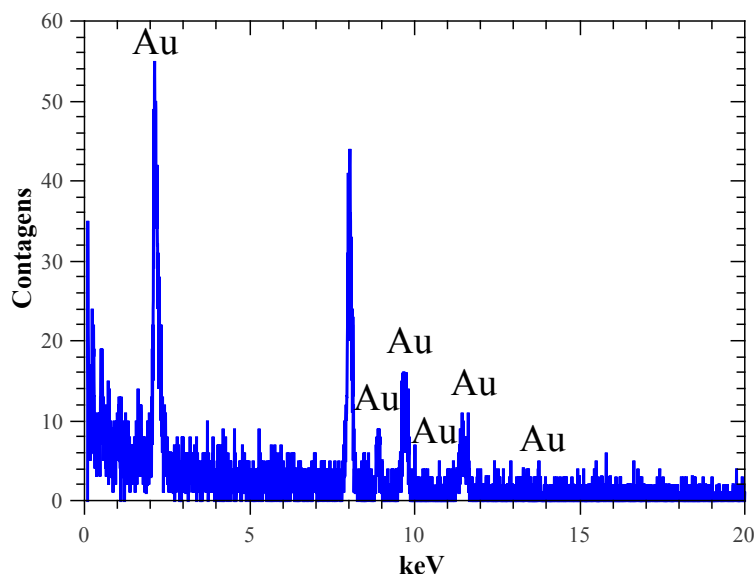
Devido ao fato das nanopartículas se organizarem de formas diferentes nos dois cristais líquidos, podemos explorar dois efeitos distintos: *i*) O efeito da aglomeração de AuNP em CL_{SDS} e *ii*) o efeito da transição de fase do CL_{KL} na ressonância de plasmon.

4.2.1 Efeito causado pela formação de clusters

Para esse estudo preparamos dois conjuntos de amostras com as mesmas concentrações de nanopartículas de ouro. O primeiro composto apenas pelo colóide e um segundo formado com cristal líquido dopado com AuNP ($SDS+1-DeOH+H_2O+\%AuNP$). Cada par de amostra ($CL_{SDS}+Au$ e $AuNps$) contendo a mesma densidade de partículas por ml (N) com os seguintes valores: $N_1-5,66 \times 10^{11}$, $N_2-8,49 \times 10^{11}$, $N_3-11,32 \times 10^{11}$, $N_4-14,15 \times 10^{11}$, $N_5-16,98 \times 10^{11}$, $N_6-19,81 \times 10^{11}$, $N_7-22,64 \times 10^{11}$ partículas por ml. Atribuímos o índice C para especificar o cristal líquido e L para o colóide disperso em água.

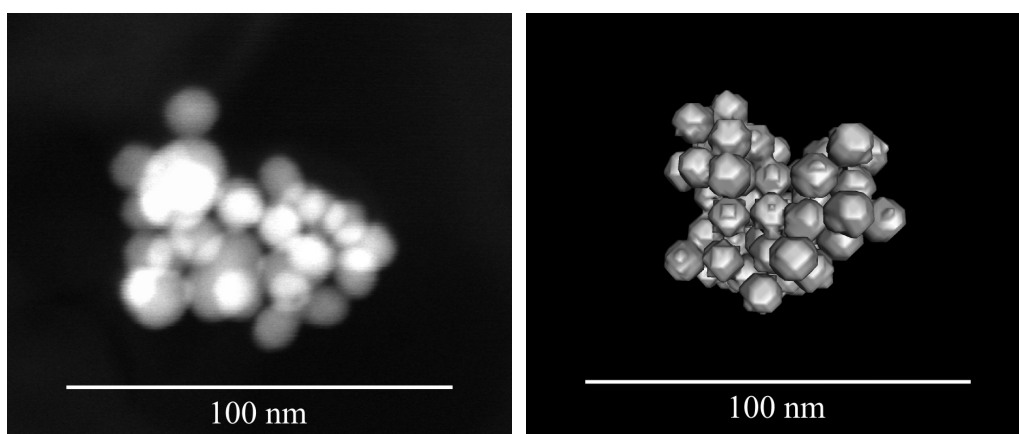
Os espectros de absorção para todas as amostras estão representados na figura 18. Como esperado, os colóides apresentam uma banda estreita e fina de SPR em torno

Figura 16 – Espectroscopia de raios-X por dispersão em energia de uma nanopartícula de ouro.



Fonte: os autores

Figura 17 – Esquerda: Imagem de Cryo-HR-STEM HAADF de um aglomerado de nanopartículas de ouro dispersas em CL_{SDS} . Direita: Simulação de um aglomerado de 64 esferas.

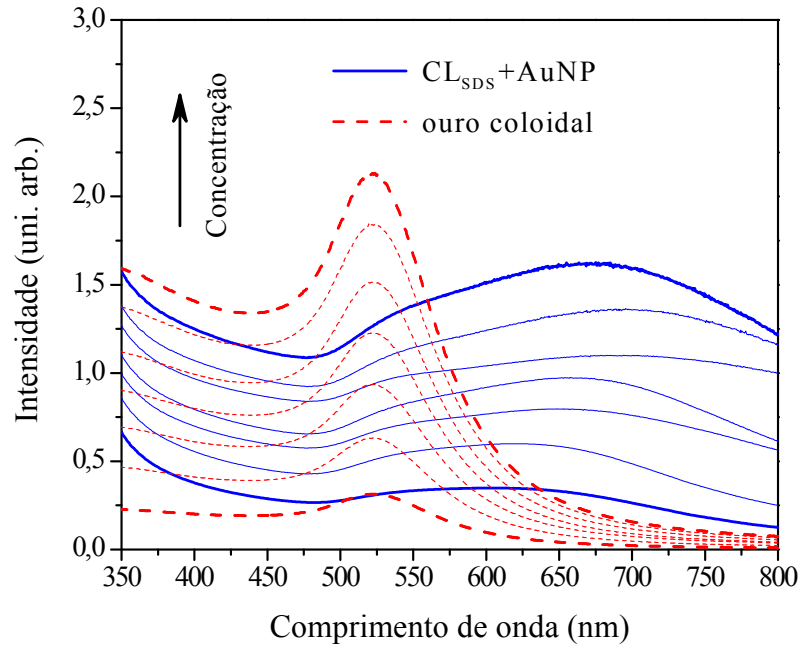


Fonte: os autores

de 522 nm. O aumento da concentração resultou apenas na alteração da intensidade, ou seja, não há evidências da formação de clusters ou da mudança do sistema de alguma espécie. Contudo, amostras de liotrópicos que foram dopadas com AuNP exibem um alargamento e um deslocamento para o vermelho. Quanto maior é a densidade de partículas, maior é o deslocamento como podemos visualizar através das linhas pontilhadas representativas na figura 18. Isto indica que o valor médio do tamanho dos clusters é diretamente proporcional a N . [Gaikwad et al. \(2009\)](#) atribuem

aos agregados a origem do alargamento de banda na absorção óptica linear de um CL na fase esponja dopado com AuNP. Sabemos como são esses aglomerados pela

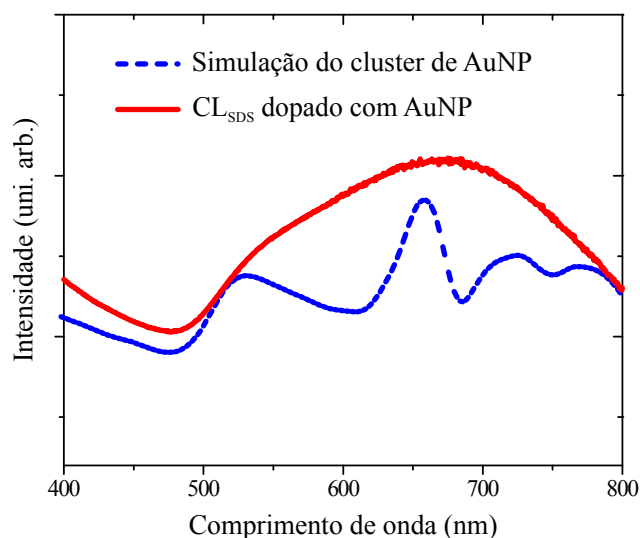
Figura 18 – Espectros de absorção UV-Vis para soluções de ouro e CL_{SDS} dopado com AuNP para diferentes concentrações.



Fonte: os autores

figura 17: o lado esquerdo mostra uma imagem de um aglomerado característico real de AuNP em cristal liquido liotrópico formado com SDS e à direita temos uma simulação desse aglomerado construído com o mesmo processo descrito por [Draine e Flatau \(2010\)](#). Através do método de aproximação discreta de dipolos (DDA) implementado no software DDSCAT 7.1 ([DRAINE; FLATAU, 2010](#)), simulamos a absorção óptica deste cluster de nanopartículas de ouro dispostas de maneira randômica. A figura 19 apresenta a curva de absorção simulada em comparação com o espectro real. [Esteban et al. \(2012\)](#) mostram que a estrutura do espectro de absorção de um cluster 3D cresce sob condições típicas de agregação limitada por difusão, que pode ser entendida como a contribuição de diferentes comprimentos de cadeias ressonantes. Então, o espectro formado com o liotrópico deve ser a contribuição de clusters de AuNP de diferentes formatos. Além disso, para o comprimento de onda de excitação (532 nm), a absorção óptica linear dos liotrópicos aumenta linearmente com N ($\alpha^L(532 \text{ nm}) \propto N$) e para a mesma concentração de AuNP em um mesmo comprimento de onda de excitação $\alpha^C \simeq 1,3 \alpha^L$. Isto pode ser atribuído devido ao deslocamento para o vermelho da ressonância de plasmon devido à formação de agregados de nanopartículas.

Figura 19 – Comparação entre espectros de aglomerados reais e simulados.



Fonte: os autores

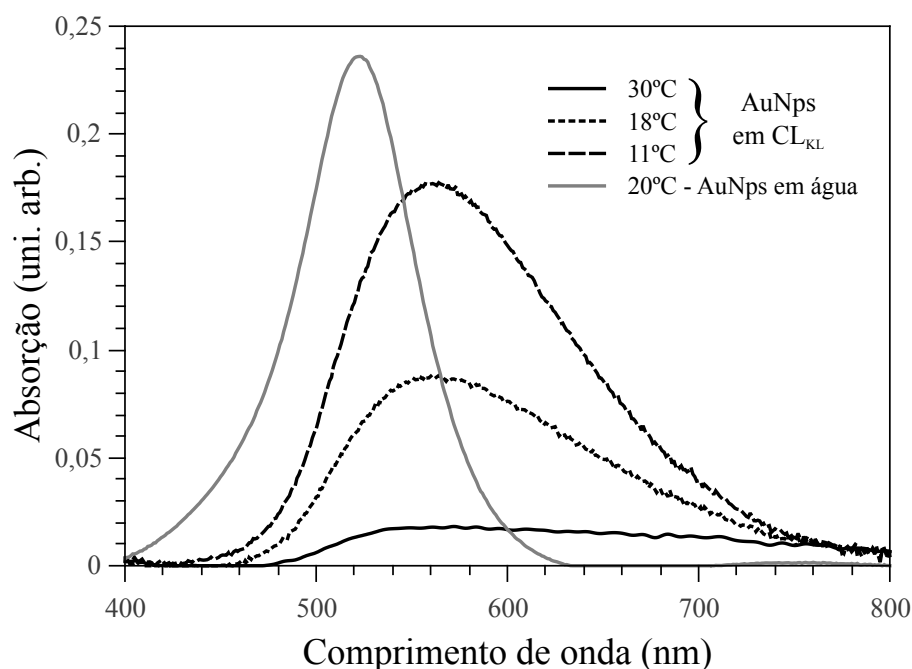
4.2.2 Efeito causado pela transição de fase líquido cristalina

Nesta seção exploramos o comportamento da frequência de ressonância de plasmon na transição de fase do cristal líquido composto por KL+1-DeOH+H₂O.

A figura 20 mostra alguns espectros característicos obtidos em diferentes temperaturas, na faixa de comprimentos de onda do ultra-violeta ao visível, onde a contribuição relacionada ao espalhamento foi retirada por meio de um ajuste polinomial. Próximo das transições de fase isotrópicas existe um aumento no espalhamento de luz da amostra devido às flutuações de ordem de curto alcance (MCCLYMER; OXBORROW; KEYES, 1990), e na fase nemática devido à flutuações orientacionais e térmicas do eixo diretor, tornando difícil o entendimento sobre a amplitude da SPR na transição de fase. A frequência de ressonância de plasmon dipolar para nanopartículas de ouro dispersas em água ocorre em torno de 522 nm e se torna mais larga, com um deslocamento para o vermelho próximo de 40 nm quando dispersa no cristal líquido formado por KL. Esta mudança do comprimento de onda para o máximo de SPR em cristais líquidos liotrópicos pode ser associada principalmente com a alta constante dielétrica do cristal líquido (GARCIA, 2011), não excluindo a formação de agregados durante o processo de dopagem devido à atração de van der Waals de curto alcance (ISRAELACHVILI, 2011). As moléculas de laurato de potássio possuem caráter iônico de modo que as cargas superficiais das partículas são blindadas, reduzindo a interação eletrostática entre as partículas. As partículas também são de dimensão comparável à das micelas e fracamente ancorado a elas sendo possível descartar efeitos como o efeito pseudo-Casimir (AJDARI; PELITI; PROST, 1991), as forças de depleção (OVERSTEEGEN; LEKKERKERKER, 2003)

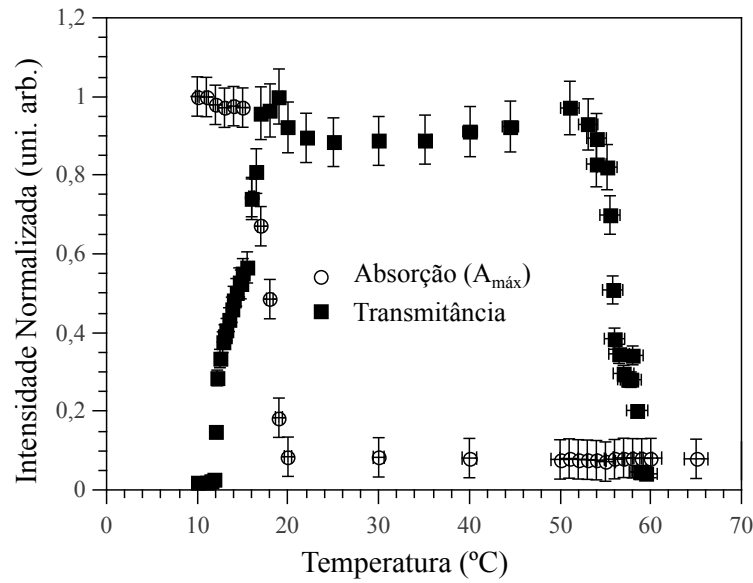
ou induzidas por interações de distorções do campo elástica (RAMASWAMY et al., 1996; GENNES; PROST, 1993). A presença de agregados de partículas deveria ser evidente por um deslocamento para o vermelho adicional da SPR.

Figura 20 – Espectro de absorção de cristais líquidos liotrópicos, CL_{KL} , dopado com ouro para temperaturas de 11, 18 e 30°C, e do coloide de Au em 20°C. Todos os espectros foram corrigidos em relação ao espalhamento.



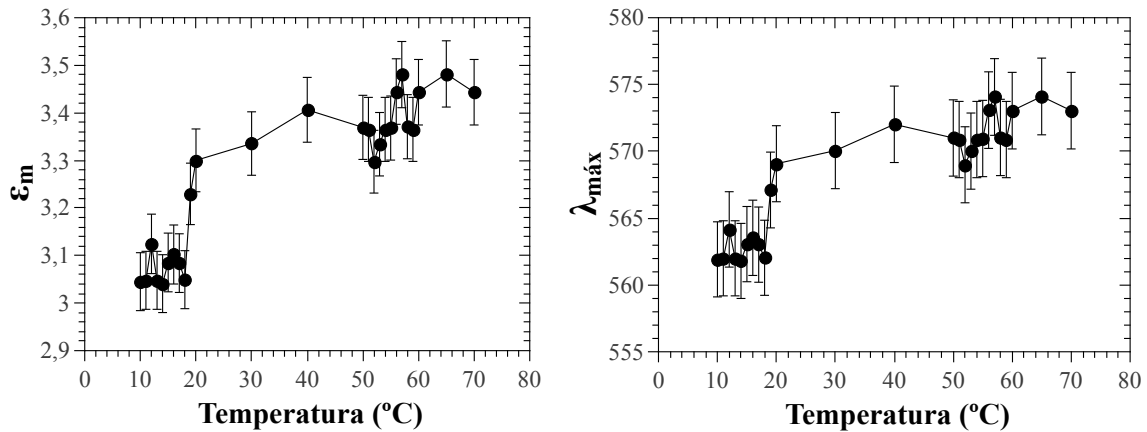
Fonte: os autores

É interessante notar a diferença entre os espectros de $CL_{SDS}+Au$ da figura 18 onde há a presença de aglomerados e os espectros de $CL_{KL}+Au$ da figura 20. Foi mostrado experimentalmente (NORMAN et al., 2002; YANG et al., 2013; DELFINO, 2013) e teoricamente (ESTEBAN et al., 2012) que a aglomeração de partículas desloca o espectro para o vermelho levando a um alargamento da banda de absorção centrada na região de 600-800 nm. A figura 21 mostra o máximo de absorção em relação à SPR ($A_{máx}$) para AuNPs imersas em um liotrópico em função da temperatura. $A_{máx}$ é aproximadamente constante na fase isotrópica reentrante, diminuindo bruscamente na zona de transição para a fase nemática calamítica e mantendo-se constante em todo o domínio temperatura nemática e na fase isotrópica de alta temperatura. A figura 22 mostra o comprimento de onda do máximo de absorbância ($\lambda_{máx}$) como função da temperatura. $\lambda_{máx}$ exibe um deslocamento para o vermelho de ≈ 10 nm para a transição de isotrópica reentrante para nemática calamítica, passando de aproximadamente 562 nm na fase I_{RE} para 571 nm na fase N_C e para 574 nm na fase isotrópica de alta temperatura. Devido à mudança na geometria das micelas, não é esperado para transições em altas temperaturas, o último

Figura 21 – Máximo de absorção na SPR ($A_{\text{máx}}$) e transmitância.

Fonte: os autores

Figura 22 – Comportamento da constante dielétrica média do médio e do máximo da banda de absorção em função da temperatura.



Fonte: os autores

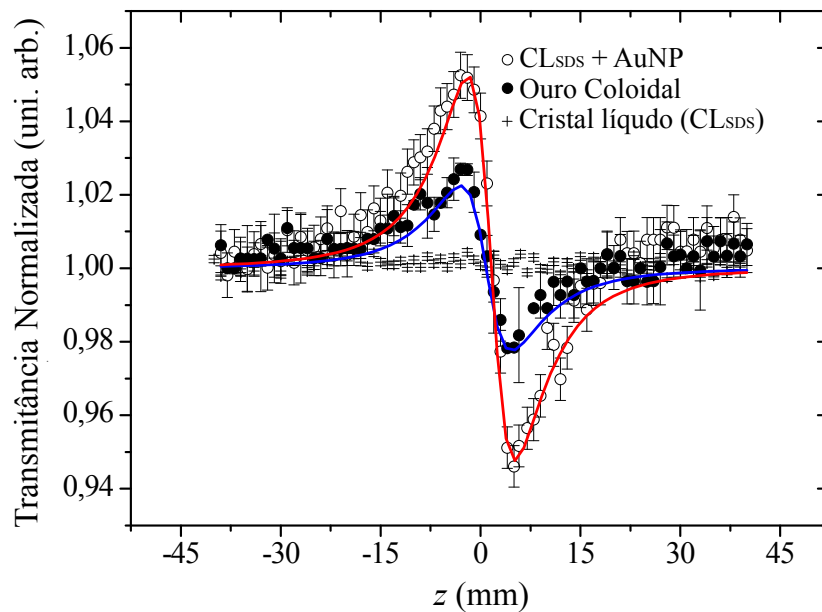
deslocamento para o vermelho, que pode assim estar relacionado com a mudança no comprimento de correlação. Então, pequenas alterações de $\lambda_{\text{máx}}$ ao longo da fase nemática e através da transição de fase isotrópica de alta temperatura não indica que nenhum processo de agregação ocorreu. Na figura 22 também está representado valores de ϵ_m em função da temperatura, obtido a partir da condição de Fröhlich na equação 2.29 e dos valores conhecidos de $\epsilon_1(\omega)$ para o ouro (JOHNSON; CHRISTY, 1972). O valor de ϵ_m vai de 3,05 na fase I_{RE} para 3,50 nas fases N_C e I . É importante lembrar que o meio inclui não somente micelas, mas também a surfactação das nanopartículas e a

água. [Sjöblom et al. \(1983\)](#) mostram que a constante dielétrica das micelas aumentam com sua anisotropia.

4.3 Refração não linear em função da concentração.

A figura 23 apresenta curvas típicas de Z-scan do cristal líquido liotrópico de SDS dopado com ouro, e obtidos à temperatura ambiente. A barra de erro corresponde ao desvio padrão de dez medidas em cada ponto do eixo z . Tanto o colóide como o liotrópico apresentam um efeito de auto desfocalização ($n_2 < 0$). Dentro da sensibilidade da configuração em nosso experimento e para os valores de potência utilizados neste trabalho, não foi observada a formação da lente térmica em CLL não dopados ou na célula de vidro do porta-amostra. Também como a intensidade da lente térmica tem uma dependência linear com a intensidade do laser. Os valores de n_2 retirados do melhor

Figura 23 – Curvas típicas de Z-scan com íris-fechada para o CL_{SDS} , ouro puro e $CL_{SDS}+Au$. As linhas contínuas indicam o ajuste à equação 2.82



Fonte: os autores

ajuste aos pontos experimentais da figura 23, com a equação 5, estão representados na figura 24 como uma função da densidade de partículas para o colóide e para o CLL.

Para comparar a refração óptica não linear como uma função de N , empregamos a mesma potência ($18,0 \pm 0,1$ mW) em todas as amostras. Podemos perceber um comportamento linear para as AuNPs e não linear para o $CL_{SDS}+Au$. O ajuste de funções linear

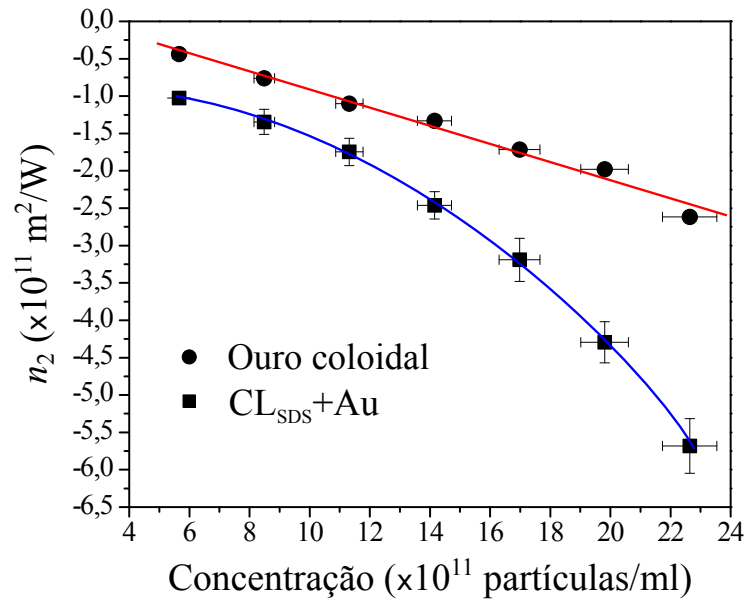
e polinomial aos pontos experimentais no gráfico da figura 24 mostra que:

$$n_2^C \propto N \quad (4.2)$$

$$n_2^L \propto N^{2,4} \quad (4.3)$$

Assim visualizamos experimentalmente a dependência do índice de refração não linear

Figura 24 – Índice de refração não linear de origem térmica em função da concentração de nanopartículas de ouro e CL_{SDS}+Au. A linha sólida em vermelho é o ajuste linear para as AuNPs e em azul o ajuste da função $a + N^\beta$ para CL_{SDS}+Au.



Fonte: os autores

de origem térmica em função da concentração de nanopartículas, sendo linear para o ouro coloidal e em forma de lei de potência para o ouro disperso em cristal líquido liotrópico. Quanto maior a concentração de AuNPs, maior é a diferença entre os valores de n_2 para as dispersões em água e CL_{SDS}. Sendo o CLL constituído em sua maior parte por água, essa diferença pode estar ligada à presença de aglomerados de partículas de ouro.

4.4 Modelos fenomenológicos

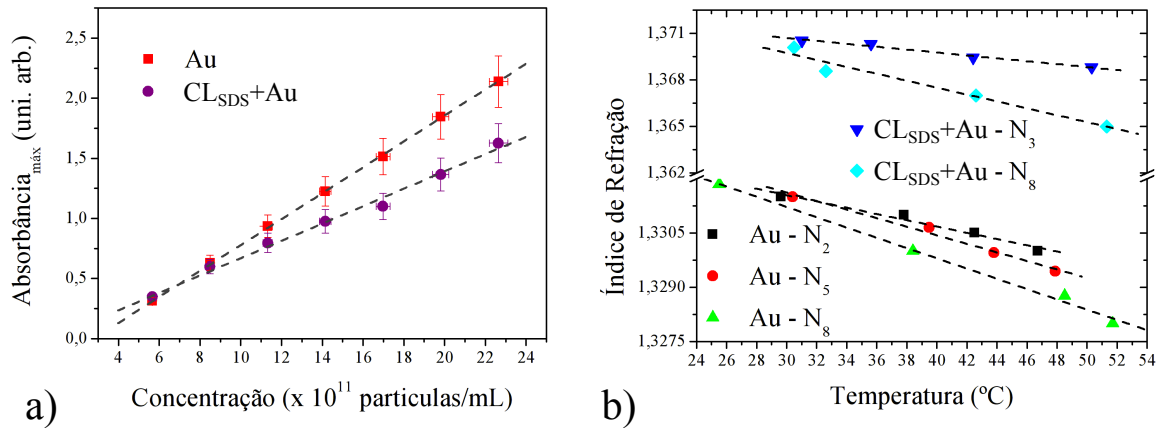
Nesta seção discutimos mais profundamente os resultados obtidos anteriormente. Primeiramente com relação à formação de clusters de nanopartículas de ouro em CL_{SDS}, onde iremos vincular a densidade de partículas em um agregado à condutividade térmica do sistema. E em um segundo momento explicar como possivelmente se comporta a frequência de ressonância em função das propriedades intrínsecas exibida pelo meio líquido cristalino.

4.4.1 Dependência de κ e n_2 com a formação de agregados de partículas

Shahriari, Yunus e Saion (2010) observaram previamente, para dispersões aquosas de AuNPs sobre condições experimentais similares, que n_2 é proporcional a N . Cristais líquidos liotrópicos dopados com ferrofluidos exibem o mesmo comportamento (GÓMEZ; CUPPO; NETO, 2003). A magnitude relativa de n_2 para baixas concentrações de partículas ou pequenos aglomerados, pode ser levada em conta pela interação entre o coeficiente termo óptico, a condutividade térmica efetiva e a absorção óptica da seguinte forma:

i) para um mistura similar de SDS, 1-DeOH e água na fase isotrópica $\frac{dn}{dT} \sim -2,7 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (PEREIRA et al., 2001) enquanto que para nosso colóide obtemos através do coeficiente angular da figura 25b que: $\frac{dn}{dT} \sim -1,5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; ii) a razão entre o coeficiente

Figura 25 – a) Absorbância máxima em função da concentração de partículas de ouro. b) Índices de refração função da concentração de partículas de ouro para amostras com diferentes concentrações (ver secção 4.2.1).



Fonte: os autores

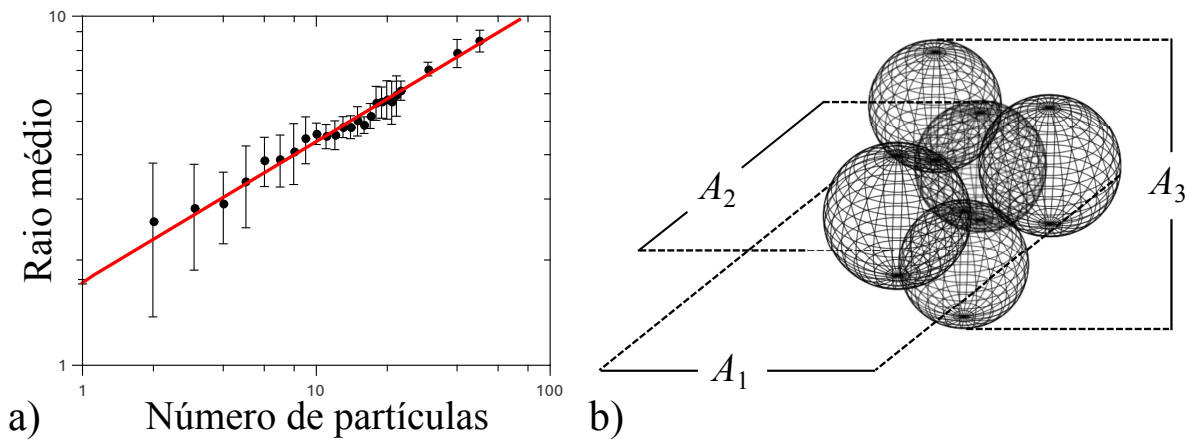
óptico linear do CL liotrópico e do colóide é $\sim 0,7$; iii) para fatores de preenchimento baixos a condutividade térmica efetiva é aproximadamente a do meio líquido (KUMAR et al., 2004), de modo que para a solução aquosa de nanopartículas de Au $\kappa^C \simeq \kappa^{\text{água}} \simeq 0,6 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (LIDE, 2000) e para CLL com AuNP $\kappa^L \simeq \kappa^{\text{liotrópico}} \simeq 0,3 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (CUPPO; NETO, 2002).

A dependência de n_2 com o número de densidade pode ser entendido, pelo menos qualitativamente, fazendo a suposição de que a média do número de partículas no cluster (n) é proporcional à N . A transferência de calor é principalmente um fenômeno superficial. Kumar et al. (2004) mostram que para partículas de raio r_p , imersas em um meio líquido, a condutividade térmica efetiva $\kappa \propto \frac{1}{r_p}$, i.e., $\kappa \propto \frac{S}{V}$, onde S é a superfície e

V o volume da nanopartículas.

No que diz respeito à condutividade térmica, os agregados se comportam como partículas com um maior valor da razão entre superfície e volume (S/V). Foram realizando testes com um empacotamento randômico de esferas, *i. e.*, aferindo o raio médio, $\langle r \rangle = \frac{\sum_i^3 A_i}{6}$ (fig. 26a), de um aglomerado de esferas para obter um valor próximo de S/V . A figura 26b mostra um gráfico log-log do raio médio do agregado em unidades

Figura 26 – a) Raio médio de um aglomerado em função do número de partículas. A reta em vermelho é o melhor ajuste linear aos pontos experimentais. b) Aglomerado de esferas sólidas.



Fonte: os autores

de raio da partícula em função do número de partículas no cluster n_{pc} . Um ajuste linear nos dados da figura 26 fornece $\langle r \rangle \propto N^{0.4}$. Assumindo para um cluster que $S = n_{pc} 4\pi r_p^2$ e $V = \frac{4}{3}\pi \langle r \rangle^3$,

$$\kappa \propto \frac{S}{V} \propto \frac{N}{(N^{0.4})^3} = N^{-0.2}. \quad (4.4)$$

Em contrapartida, tendo em conta que $\alpha^L \propto N$, e $\frac{dn}{dT} \propto N$ (KARIMZADEH; MANSOUR, 2010),

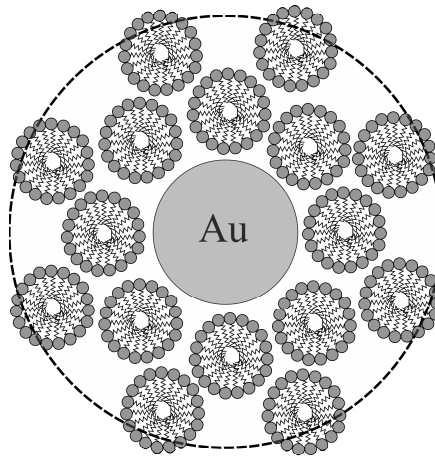
$$n_2^L \propto N \frac{N}{N^{-0.2}} \propto N^{2.2}, \quad (4.5)$$

o que é muito próximo do valor obtido experimentalmente ($N^{2.4}$). A pequena discordância que existe entre os valores teórico e experimental pode estar associada ao fato de que consideramos aglomerados esféricos e de mesmo tamanho durante os cálculos, sendo que aglomerados reais podem variar em termos da forma e do número de nanopartículas constituintes.

4.4.2 Influência de ϵ do CL nas fases $I_{RE} \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$ na FRPS

Como observado, os resultados exibem respostas ópticas diferentes da FRPS entre as sequências de transição de fases $I_{RE} - N_C$ e $N_C - I$. A figura 27 mostra um esquema da região influenciada pela ressonância dipolar de plasmon de uma nanopartícula de ouro. Neste sentido a dependência da temperatura para a SPR na $I_{RE} - N_C$ pode

Figura 27 – Configuração de uma partícula de ouro dispersa no CL_{KL} . O círculo pontilhado é um perímetro de 20 nm a partir da superfície da partícula de Au, representando a região que recebe influencia da oscilação do plasmon. As outras esferas são micelas formadas pelo cristal líquido e estão em escala.



Fonte: os autores

ser relacionada com a mudança da constante dielétrica do meio líquido cristalino liotrópico devido à uma alteração da anisotropia de forma das micelas induzida pela variação da temperatura. Por outro lado, para uma amostra orientada não homogênea, a transição em alta temperatura não conduz a uma alteração expressiva no microambiente das nanopartículas do ponto de vista da sua constante dielétrica. Além da forma e composição das micelas permanecerem os mesmos, uma ordem tipo lamelar entre micelas vizinhas persiste na fase isotrópica na vizinhança da fase nemática. Os resultados apresentados neste trabalho estão parcialmente de acordo com as medidas da resposta óptica não linear de origem térmica pela técnica de lente térmica em transições $I_{RE} - N_C$ e $N_C - I$ em cristais líquidos similares (PEREIRA et al., 2001). No trabalho de Pereira et al. (2001) foi observado uma forte variação do coeficiente termo óptico $\theta \propto \frac{dn}{dT} \propto \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT}$, onde α é a polarizabilidade eletrônica, para ambas as transições de fase. A diferença com nossos resultados está provavelmente relacionada com o fato de que as medidas de θ foram feitas em uma amostra alinhada homogeneamente.

5 Conclusões

Neste trabalho, realizamos o estudo de sistemas líquido cristalinos dopados com nanopartículas de ouro.

Mostramos que a SPR de nanopartículas de ouro dispersas em um cristal líquido liotrópico é adequada para investigação nas mudanças da geometria das micelas em uma transição de fase. Uma pequena quantidade de nanopartículas de ouro não altera a sequência de fases da mistura liotrópica tampouco a temperatura de transição aferida dentro de nosso limite de precisão experimental. O grande deslocamento para o vermelho na transição $I_{RE} - N_C$ da SPR é compatível com a alteração no formato das micelas. O pequeno deslocamento para o vermelho adicional em alta temperatura de transição é compatível com a mudança no comprimento de correlação das micelas.

Cristais líquidos liotrópicos formados com SDS e dopados com AuNPs também têm um espectro de absorção óptica caracterizada por uma ampla ressonância de plasmon de superfície deslocada para o vermelho, o que neste caso, pode ser explicado pela formação de agregados de nanopartículas. A lente térmica induzida em ambos os meios, dispersões aquosas de AuNPs e cristais líquidos liotrópicos dopados, é negativa ($n_2 < 0$). Encontramos experimentalmente que $n_2 \propto N$ para as dispersões aquosas de AuNPs e $n_2 \propto N^{2,4}$ para os cristais líquidos liotrópicos dopados. A dependência não linear de n_2 em N para os CLL dopados com AUNPs pode ser explicada por uma redução da relação Superfície/Volume dos agregados, o que diminui a condutividade térmica e aumenta o índice de refração não linear n_2 . O valor teórico do expoente da proporção entre $n_2 \propto N^{2,2}$, está em boa concordância com o experimental. Esta relação pode ter aplicações importantes em áreas médicas como a terapia fototérmica, onde seria possível melhorar a eficiência de um tratamento, utilizando aglomerados de nanopartículas ao invés de partículas individuais.

As perspectivas em relação a esse trabalho são muitas. A técnica de Z-scan provou ser muito útil para acessar informações térmicas em sistemas nanométricos, e os modelos propostos concordam com os dados experimentais. Contudo ainda é necessário investigar sistemas compostos por nanopartículas com formas diferentes ao da esférica pesquisada neste trabalho. Isso conduz a uma alteração na relação S/V e no fator de empacotamento dos aglomerados de nanopartículas. Essas informações devem complementar ainda mais o modelo teórico proposto. Além disso o estudo do controle do tamanho dos agregados formados seria extremamente útil para o controle da condutividade térmica de um nanofluido. Também é interessante investigar a validade do modelo para diferentes materiais como pontos quânticos, materiais cerâmicos ou até

mesmo sistemas biológicos. O uso da SPR para sondar micro ambientes em sistemas líquidos deve ser estendido a outros cristais líquidos ou mesmo outros sistemas para talvez ampliar a utilização da SPR e facilitar a obtenção de algumas informações interessantes.

Referências

- AJDARI, A.; PELITI, L.; PROST, J. Fluctuation-induced long-range forces in liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 66, p. 1481–1484, Mar 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.66.1481>>. Citado na página 57.
- ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 31, p. 13226–13239, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp9535506>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- ALVES, S.; BOURDON, A.; NETO, A. M. F. Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam Z-scan experiment: determination of the Soret coefficient. *J. Opt. Soc. Am. B, OSA*, v. 20, n. 4, p. 713–718, 2003. Disponível em: <<http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-20-4-713>>. Citado na página 34.
- AMARAL, L. Q. Changes in aggregate form, size and flexibility along phase sequences in lyotropic liquid crystals. *Brazilian Journal of Physics*, v. 32, p. 540–547, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0103-97332002000300014>>. Citado na página 49.
- AMARAL, L. Q.; HELENE, M. E. M. Nematic domain in the sodium lauryl sulfate/water/decanol system. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 92, n. 21, p. 6094–6098, 1988. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j100332a049>>. Citado na página 49.
- BASU, S. et al. Biomolecule induced nanoparticle aggregation: Effect of particle size on interparticle coupling. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 313, n. 2, p. 724 – 734, 2007. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979707005462>>. Citado na página 53.
- BEREJNOV, V. et al. Lyotropic nematogenic system potassium laurate-1-decanol-water: Method of synthesis and study of phase diagrams. *Crystallography Reports*, Nauka/Interperiodica, v. 45, n. 3, p. 493–500, 2000. ISSN 1063-7745. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1134/1.171224>>. Citado na página 52.
- BIALKOWSKI, S. *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1996. Citado na página 37.
- BLONDEL, C. Recent experimental achievements with negative ions. *Physica Scripta*, v. 1995, n. T58, p. 31, 1995. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1402-4896/1995/i=T58/a=004>>. Citado na página 53.
- BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. Absorption and scattering by a sphere. In: _____. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2007. p. 82–129. ISBN 9783527618156. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9783527618156.ch4>>. Citado 4 vezes nas páginas 19, 24, 25 e 27.

BOOTH, F. Theory of Electrokinetic Effects. *Nature*, v. 161, p. 83–86, jan. 1948. Citado na página 50.

BUONGIORNO, J. et al. A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 106, n. 9, p. 094312, 2009. Citado na página 14.

CARTER, C. A.; HARRIS, J. M. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Appl. Opt.*, OSA, v. 23, n. 3, p. 476–481, Feb 1984. Disponível em: <<http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-23-3-476>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 36.

CHANDRASEKHAR, S. *Liquid Cristal*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1992. Citado na página 39.

CHOU, L. Y. T.; MING, K.; CHAN, W. C. W. Strategies for the intracellular delivery of nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 233–245, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00003E>>. Citado na página 14.

CHU, K.; CHEN, C.; SHEN, Y. Measurement of refractive indices and study of isotropic-nematic phase transition by the surface plasmon technique. *Molecular crystals and liquid crystals*, Taylor & Francis, v. 59, n. 1-2, p. 97–108, 1980. Citado na página 16.

CUPPO, F. L. S.; NETO, A. M. F. Thermal and nonlinear optical properties of potassium laurate water solutions... *Langmuir*, v. 18, n. 25, p. 9647–9653, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la026267o>>. Citado na página 62.

CUPPO, F. L. S. et al. Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, OSA, v. 19, n. 6, p. 1342–1348, Jun 2002. Disponível em: <<http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-19-6-1342>>. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 37.

CUPPO, F. L. S. et al. Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals. *J. Opt. Soc. Am. B*, OSA, v. 19, n. 6, p. 1342–1348, 2002. Disponível em: <<http://josab.osa.org/abstract.cfm?URI=josab-19-6-1342>>. Citado na página 88.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 104, n. 1, p. 293–346, 2004. Citado na página 14.

DATTA, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995. Cambridge Books Online. ISBN 9780511805776. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511805776>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 35.

DELFINO, I. Light scattering methods for tracking gold nanoparticles aggregation induced by biotin–neutravidin interaction. *Biophysical Chemistry*, v. 177–178, n. 0, p. 7 – 13, 2013. ISSN 0301-4622. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301462213000562>>. Citado na página 58.

DHUMALE, V. et al. Effects of particle size and surrounding media on optical radiation efficiencies of spherical plasmonic metal nanoparticles. *Bulletin of Materials Science*, Springer-Verlag, v. 35, n. 2, p. 143–149, 2012. ISSN 0250-4707. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s12034-012-0280-z>>. Citado na página 23.

DRAINE, B. T.; FLATAU, P. J. User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT 7.1. *ArXiv e-prints*, fev. 2010. Citado na página 56.

DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19003060312>>. Citado na página 25.

ECCHER, J. et al. Image processing as a tool for phase transitions identification. *Journal of Molecular Liquids*, v. 153, n. 2–3, p. 162 – 166, 2010. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732210000474>>. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 79.

ELIM, H. I. et al. Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 88, n. 8, p. 083107, 2006. Citado na página 14.

ESTEBAN, R. et al. How chain plasmons govern the optical response in strongly interacting self-assembled metallic clusters of nanoparticles. *Langmuir*, v. 28, n. 24, p. 8881–8890, 2012. PMID: 22364608. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la300198r>>. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 58.

EVANS, S. et al. Surface plasmon resonance imaging of liquid crystal anchoring on patterned self-assembled monolayers. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 101, n. 12, p. 2143–2148, 1997. Citado na página 16.

FOWLES, G. R. *Introdution to modern optics*. [S.l.]: Dover Publications, Inc., 1975. Citado na página 33.

FRIBERG, S. E.; BRANCEWICZ, C.; MORRISON, D. S. O/w microemulsions and hydrotropes: The coupling action of a hydrotrope. *Langmuir*, v. 10, n. 9, p. 2945–2949, 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la00021a016>>. Citado na página 43.

FTOUNI, J. et al. Highly controlled synthesis of nanometric gold particles by citrate reduction using the short mixing, heating and quenching times achievable in a microfluidic device. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 4450–4454, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2NR11666A>>. Citado na página 53.

GAIKWAD, A. V. et al. Stable 'soap and water' sponges doped with metal nanoparticles. *Soft Matter*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 1994–1999, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B814395A>>. Citado na página 55.

GALERNE, Y.; NETO, A. M. F.; LIÉBERT, L. Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 87, n. 3, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 40.

GARCIA, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 28, p. 283001, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=28/a=283001>>. Citado na página 57.

GENNES, P.-G. D.; PROST, J. *The physics of liquid crystals*. [S.l.]: Clarendon press Oxford, 1993. ISBN 0198520247. Citado 5 vezes nas páginas 15, 37, 39, 40 e 58.

GOLDENFELD, N.; KADANOFF, L. P. Simple Lessons from Complexity. *Science*, v. 284, n. 5411, p. 87–89, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/284/5411/87>>. Citado na página 37.

GÓMEZ, S.; CUPPO, F.; NETO, A. F. Nonlinear optical properties of liquid crystals probed by Z-scan technique. *Brazilian Journal of Physics*, scielo, v. 33, p. 813 – 820, 12 2003. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332003000400035&nrm=iso>. Citado na página 62.

GÓMEZ, S. L. *Determinação e caracterização de propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos liotrópicos utilizando a técnica de varredura-z*. tese. Citado na página 48.

GORDON, D. J. Mie scattering by optically active particles. *Biochemistry*, v. 11, n. 3, p. 413–420, 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bi00753a018>>. Citado na página 22.

GOVOROV, A. et al. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Research Letters*, Springer-Verlag, v. 1, n. 1, p. 84–90, 2006. ISSN 1931-7573. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11671-006-9015-7>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.

GOVOROV, A. O.; RICHARDSON, H. H. Generating heat with metal nanoparticles. *Nano Today*, v. 2, n. 1, p. 30 – 38, 2007. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013207700178>>. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 31.

GRAMSBERGEN, E. F.; LONGA, L.; JEU, W. H. de. Landau theory of the nematic-isotropic phase transition. *Physics Reports*, v. 135, n. 4, p. 195 – 257, 1986. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157386900074>>. Citado na página 15.

HAES, A. J. et al. Nanoscale optical biosensor: short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 22, p. 6961–6968, 2004. Citado na página 15.

HANAOR, D. et al. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of zro2. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 32, n. 1, p. 235 – 244, 2012. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221911004171>>. Citado na página 50.

HENGLEIN, A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: microelectrode reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 21, p. 5457–5471, 1993. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/j100123a004>>. Citado na página 28.

HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing In Science & Engineering*, IEEE COMPUTER SOC, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007. Citado na página 79.

INCROPERA, F.; DEWITT, D. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. Livros Técnicos e Científicos, 1998. ISBN 9788521611462. Disponível em: <<http://books.google.com.br/books?id=LzhyAAAACAAJ>>. Citado na página 14.

ISRAELACHVILI, J. N. *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. [S.l.]: Academic press, 2011. Citado na página 57.

JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. [S.l.]: Wiley New York etc., 1962. Citado na página 32.

JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 6, p. 4370–4379, Dec 1972. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.4370>>. Citado na página 59.

KAMAT, P. V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 32, p. 7729–7744, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp0209289>>. Citado na página 27.

KARIMZADEH, R.; MANSOUR, N. The effect of concentration on the thermo-optical properties of colloidal silver nanoparticles. *Optics Laser Technology*, v. 42, n. 5, p. 783–789, 2010. ISSN 0030-3992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030399209002631>>. Citado na página 63.

KELLY, K. L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003. Citado na página 25.

KHLEBTSOV, B. N. et al. Plasmonic nanopowders for photothermal therapy of tumors. *Langmuir*, ACS Publications, v. 28, n. 24, p. 8994–9002, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.

KIM, D. et al. Kinetic analysis of lauric acid hydroxylation by human cytochrome p450 4a11. *Biochemistry*, v. 53, n. 39, p. 6161–6172, 2014. PMID: 25203493. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/bi500710e>>. Citado na página 44.

KIMURA, N. M. *Investigação das Fases Isotrópicas e da Fase Nemática de um Cristal Líquido Liotrópico*. tese, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 48.

KIMURA, N. M. et al. Reentrant isotropic–discotic nematic lyotropic phase transition: a refractive index study. *Liquid Crystals*, v. 31, n. 3, p. 347–350, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02678290310001655221>>. Citado 2 vezes nas páginas 43 e 49.

KOENIG, G. M. et al. Using localized surface plasmon resonances to probe the nanoscopic origins of adsorbate-driven ordering transitions of liquid crystals in contact with chemically functionalized gold nanodots. *Nano Letters*, v. 8, n. 8, p. 2362–2368, 2008. PMID: 18578554. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl801180c>>. Citado na página 16.

KOENIG, G. M. et al. Coupling of the plasmon resonances of chemically functionalized gold nanoparticles to local order in thermotropic liquid crystals. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 5, p. 1053–1061, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm062438p>>. Citado na página 16.

KUMAR, D. H. et al. Model for heat conduction in nanofluids. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 144301, Sep 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.144301>>. Citado na página 62.

- KUZYK, M. G.; DIRK, C. W. *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Materials*. [S.l.], 1998. Citado na página 89.
- LAPOTKO, D. O.; LUKIANOVA-HLEB, E. Y.; ORAEVSKY, A. A. Clusterization of nanoparticles during their interaction with living cells. *Future Medicine*, 2007. Citado na página 14.
- LARSON, R. G. *The struture and rheology of complex fluids*. [S.l.]: Oxford University Press, 1999. Citado na página 39.
- LEE, K.-S.; EL-SAYED, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 39, p. 19220–19225, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp062536y>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 30.
- LEHMANN, O. Über fließende krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 4, p. 462–72, 1889. Citado na página 39.
- LENART, V. et al. Tricritical-like behavior of the nonlinear optical refraction at the nematic-isotropic transition in the e7 thermotropic liquid crystal. *The European Physical Journal E*, Springer Berlin Heidelberg, v. 35, n. 1, 2012. ISSN 1292-8941. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1140/epje/i2012-12004-3>>. Citado na página 15.
- LEVINE, S.; DUBE, G. P. Interaction between two hydrophobic colloidal particles using the approximate debye-huckel theory. i. general properties. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 35, p. 1125–1140, 1939. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/TF9393501125>>. Citado na página 50.
- LI, J.-L.; GU, M. Gold-nanoparticle-enhanced cancer photothermal therapy. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 16, n. 4, p. 989–996, July 2010. ISSN 1077-260X. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- LIDE, D. P. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 81. ed. [S.l.]: CRC PRESS, 2000. Citado na página 62.
- LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, v. 19, n. 3, p. 409–453, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/01442350050034180>>. Citado na página 25.
- LINK, S.; MOHAMED, M.; EL-SAYED, M. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 103, n. 16, p. 3073–3077, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 26.
- LINSTROM, P.; MALLARD, W. *Evaluated Infrared Reference Spectra*. [Http://webbook.nist.gov/](http://webbook.nist.gov/). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. Citado na página 52.
- LIU, K.-N. A complementary theory of light scattering by homogeneous spheres. *Applied Mathematics and Computation*, v. 3, n. 4, p. 331 – 358, 1977. ISSN 0096-3003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0096300377900182>>. Citado na página 21.

MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications: Fundamentals and Applications*. [S.l.]: Springer, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

MAIER, W.; SAUPE, A. Eine einfache molekularstatistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase. teil i. *Zeitschrift Naturforschung Teil A*, v. 14, p. 882, 1959. Citado na página 42.

MCCLYMER, J. P.; OXBORROW, C. A.; KEYES, P. H. Light scattering and magnetic birefringence measurements at the isotropic-nematic and nematic-reentrant-isotropic transitions in a lyotropic nematic liquid crystal. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 42, p. 3449–3452, Sep 1990. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.42.3449>>. Citado na página 57.

MILLS, D. L. *Nonlinear optics: basic concepts*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1991. Citado na página 33.

MUKHERJEE, P. K. The puzzle of the nematic-isotropic phase transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, n. 41, p. 9191–9205, 1998. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/10/9191>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 39.

MURPHY, C. J. et al. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 109, n. 29, p. 13857–13870, 2005. Citado na página 14.

NAKANISHI, K. *Infrared absorption spectroscopy, practical*. 1962. Citado na página 52.

NESRULLAJEV, A.; KAZANCI, N. Lyotropic nematic mesophases: investigations of mesomorphic and thermo-optical properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 62, n. 3, p. 230 – 235, 2000. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058499001789>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 46.

NETO, A. M. F.; SALINAS, S. R. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties: Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press, 2005. Disponível em: <<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198525509.001.0001/acprof-9780198525509>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 42 e 48.

NORMAN, T. J. et al. Near infrared optical absorption of gold nanoparticle aggregates. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 28, p. 7005–7012, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp0204197>>. Citado na página 58.

OHSHIMA, H. Henry's function for electrophoresis of a cylindrical colloidal particle. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 180, n. 1, p. 299 – 301, 1996. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979796903057>>. Citado na página 51.

OLIVEIRA, E. A.; LIEBERT, L.; NETO, A. M. F. A new soap/detergent/water lyotropic liquid crystal with a biaxial nematic phase. *Liquid Crystals*, v. 5, n. 6, p. 1669–1675, 1989. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02678298908045677>>. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 46.

OLIVEIRA, M. J. de; NETO, A. M. F. Reentrant isotropic-nematic transition in lyotropic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 34, p. 3481–3482, Oct 1986. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.34.3481>>. Citado na página 42.

OVERSTEEGEN, S. M.; LEKKERKERKER, H. N. W. Testing the derjaguin approximation for colloidal mixtures of spheres and disks. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 68, p. 021404, Aug 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.68.021404>>. Citado na página 57.

PALIK, E. D. *Handbook of optical constants of solids*. [S.l.]: Academic press, 1998. Citado na página 30.

PALPANT, B. et al. Highly dispersive thermo-optical properties of gold nanoparticles. *Applied physics letters*, AIP Publishing, v. 90, n. 22, p. 223105, 2007. Citado na página 14.

PAULSSON, M.; DATTA, S. Thermoelectric effect in molecular electronics. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 24, p. 241403, 2003. Citado na página 15.

PEREIRA, J. R. D. et al. Temperature dependence of the refractive index near the reentrant-isotropic-calamitic-nematic phase transition. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 64, p. 012701, Jun 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.012701>>. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 64.

PÉREZ, F.; GRANGER, B. E. IPython: a system for interactive scientific computing. *Computing in Science and Engineering*, IEEE Computer Society, v. 9, n. 3, p. 21–29, maio 2007. ISSN 1521-9615. Disponível em: <<http://ipython.org>>. Citado na página 79.

PHILIPSE, A. 2 particulate colloids: Aspects of preparation and characterization. In: LYKLEMA, J. (Ed.). *Volume IV: Particulate Colloids*. Academic Press, 2005, (Fundamentals of Interface and Colloid Science, v. 4). p. 2.1 – 2.71. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1874567905800200>>. Citado na página 51.

POLAVARAPU, L.; XU, Q.-H. A simple method for large scale synthesis of highly monodisperse gold nanoparticles at room temperature and their electron relaxation properties. *Nanotechnology*, v. 20, n. 18, p. 185606, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/20/i=18/a=185606>>. Citado na página 52.

QUINTEN, M. *Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2010. Citado na página 14.

RAHMAN, A. et al. Theory of ballistic nanotransistors. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, IEEE, v. 50, n. 9, p. 1853–1864, 2003. Citado na página 15.

RAMASWAMY, S. et al. Power-law forces between particles in a nematic. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 288, n. 1, p. 175–180, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10587259608034594>>. Citado na página 58.

REINITZER, F. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, v. 9, n. 1, p. 421–441, December 1888. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01516710>>. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 39.

RICHARDSON, H. H. et al. Thermo-optical properties of gold nanoparticles embedded in ice: characterization of heat generation and melting. *Nano letters*, ACS Publications, v. 6, n. 4, p. 783–788, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 31.

ROSSUM, G. *Python Reference Manual*. Amsterdam, The Netherlands, The Netherlands, 1995. Citado na página 79.

SAHA, B. P.; MUKHOPADHYAY, J.; JOHNSON, R. Comparative nanoparticle size characterization of eew alumina using various measurement techniques. *Particulate Science and Technology*, v. 30, n. 6, p. 517–532, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02726351.2011.604397>>. Citado na página 51.

SAJANLAL, P. et al. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano Reviews*, v. 2, n. 0, 2011. Disponível em: <<http://www.nano-reviews.net/index.php/nano/article/view/5883>>. Citado na página 52.

SAMPAIO, A. R. et al. Digital image processing study of a reentrant isotropic-discotic nematic phase transition. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 422, n. 1, p. 57–63, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15421400490502021>>. Citado na página 49.

SHAHRIARI, E.; YUNUS, W. M.; SAION, E. Effect of particle size on nonlinear refractive index of Au nanoparticle in PVA solution. *Brazilian Journal of Physics*, scielo, v. 40, p. 256 – 260, 06 2010. ISSN 0103-9733. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332010000200021&nrm=iso>. Citado na página 62.

SHAN, J. et al. Optical control of surface anchoring and reorientation of liquid crystals via a plasmon-enhanced local field. *Physical review letters*, APS, v. 109, n. 14, p. 147801, 2012. Citado na página 16.

SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, v. 26, n. 4, p. 760–769, Apr 1990. ISSN 0018-9197. Citado 6 vezes nas páginas 34, 35, 37, 84, 88 e 89.

SILFVAST, W. T. *Laser fundamentals*. [S.l.]: Cambridge University Press New York, 1996. Citado na página 83.

SIMÕES, M. et al. Critical exponents at a reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition. *Physics Letters A*, v. 333, n. 1-2, p. 120 – 123, 2004. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TVM-4DN0X96-1/2/2d2d0218d20eb330df98a125de581fe3>>. Citado na página 15.

SIMONI, F. *Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals*. [S.l.]: World Scientific, 1997. Citado na página 35.

SJÖBLOM, J. et al. Some dielectric properties of reversed micellar systems with different alkylcarboxylates and n-alcohols. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 96, n. 2, p. 504 – 516, 1983. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979783900528>>. Citado na página 60.

SOUZA, R. F. et al. Nonlinear optical properties of au nanoparticles colloidal system: Local and nonlocal responses. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 20, p. 201902–201902–3, May 2008. ISSN 0003-6951. Citado na página 14.

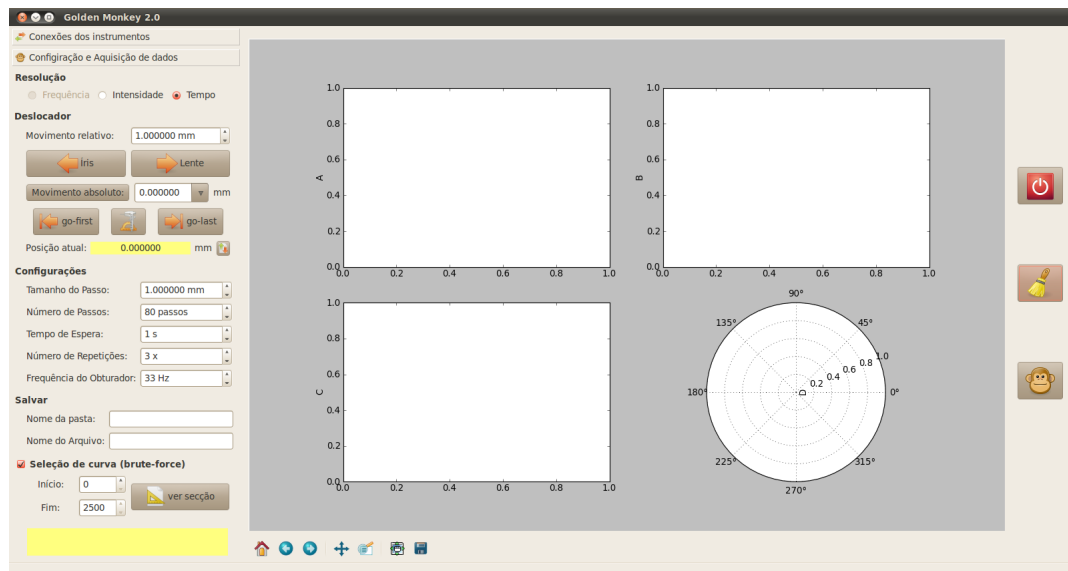
- TEMPLETON, A. C. et al. Solvent refractive index and core charge influences on the surface plasmon absorbance of alkanethiolate monolayer-protected gold clusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 3, p. 564–570, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp991889c>>. Citado na página 29.
- TOLÉDANO, P.; NETO, A. F. *Phase transitions in complex fluids*. [S.l.]: World Scientific, 1998. Citado na página 42.
- TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 55–75, 1951. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/DF9511100055>>. Citado na página 43.
- VOLTERRA, V.; WIENER-AVNEAR, E. Cw thermal lens effect in thin layer of nematic liquid crystal. *Optics Communications*, v. 12, n. 2, p. 194 – 197, 1974. ISSN 0030-4018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401874903897>>. Citado na página 52.
- WALT, S. van der et al. scikit-image: image processing in Python. *PeerJ*, v. 2, p. e453, 6 2014. ISSN 2167-8359. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.7717/peerj.453>>. Citado na página 79.
- WONG, K.; CASTILLO, M. Heat transfer mechanisms and clustering in nanofluids, *adv. Mech. Eng.*, v. 795478, 2010. Citado na página 14.
- YANG, W. et al. Aggregation-induced enhancement effect of gold nanoparticles on triplet excited state. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, n. 51, p. 27088–27095, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp410369w>>. Citado na página 58.
- YU, L. J.; SAUPE, A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 1000–1003, Sep 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.1000>>. Citado na página 15.
- ZABKOV, I. V. et al. Plasmon oscillations in a linear cluster of spherical nanoparticles. *Quantum Electronics*, v. 41, n. 8, p. 742, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1063-7818/41/i=8/a=A15>>. Citado na página 23.
- ZHANG, J. Z. Ultrafast studies of electron dynamics in semiconductor and metal colloidal nanoparticles effects of size and surface. *Accounts of Chemical Research*, v. 30, n. 10, p. 423–429, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ar960178j>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 18.
- ZHAO, P.; LI, N.; ASTRUC, D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 257, n. 3–4, p. 638 – 665, 2013. ISSN 0010-8545. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854512002305>>. Citado na página 43.

Apêndices

APÊNDICE A – Programa de Aquisição

O *software* de aquisição de dados desenvolvido para a técnica de z-scan é escrito em Python e opera em sistema Unix. Como o código é extenso só a interface (fig. 28) é apresentada. Todos os arquivos podem ser baixados por esse link: <http://goo.gl/BNxYHd>.

Figura 28 – Interface do programa de aquisição.



Fonte: os autores

APÊNDICE B – Processamento das imagens das texturas do Cristal Líquido

A análise das fotos das texturas do cristal líquido retiradas da microscopia de luz polarizada foram tratadas como no algoritmo exemplo em escrito Python ([ROSSUM, 1995](#); [WALT et al., 2014](#); [PÉREZ; GRANGER, 2007](#); [HUNTER, 2007](#)) e apresentado abaixo. Nesse código podemos extrair os histogramas de diferentes canais como vermelho, verde e azul ([ECCHER et al., 2010](#)) ou simplesmente obter uma média em escala de cinza.

Código em Python:

```
from numpy import *
from pylab import *
import skimage.io as io

# Exemplo para 3 pontos

coins1 = io.imread('/home/vmlenart/cl2/9.98.bmp')
coins2 = io.imread('/home/vmlenart/cl2/11.00.bmp')
coins3 = io.imread('/home/vmlenart/cl2/11.5.bmp')

# Em cada canal temos:

temp=[ 9.98, 11.00, 11.5] # Temperatura

intentb = [mean(coins1 [...,0]),mean(coins2 [...,0]),
mean(coins3 [...,0])] # canal azul

intentg = [mean(coins1 [...,1]),mean(coins2 [...,1]),
mean(coins3 [...,1])] # canal verde

intentr = [mean(coins1 [...,2]),mean(coins2 [...,2]),
mean(coins3 [...,2])] # canal vermelho

intent = [mean(coins1),mean(coins2),mean(coins3)]
# media em escala de cinza
```

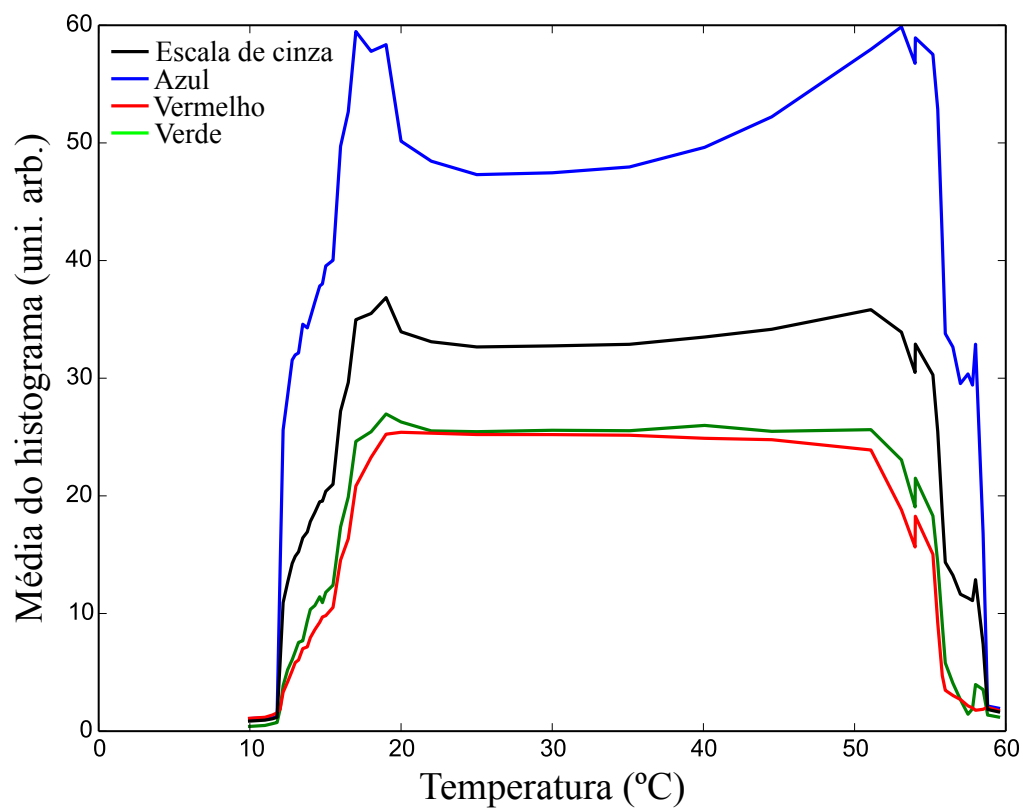
```

plot(temp,intentb,temp,intentg,temp,intentr,
temp,intent,'black')
ylabel(u'Media do histograma em RGB e gray')
xlabel('Temperatura C')
show()

```

Como resultado temos histogramas de canais RGB e em escala de cinza. Na figura 29 representamos os histogramas obtidos pela aplicação do algoritmo acima nas texturas da amostra de cristal líquido composto por KL, H₂O e DeOH pesquisado neste trabalho.

Figura 29 – Histogramas das fotos das texturas da amostra de cristal líquido.

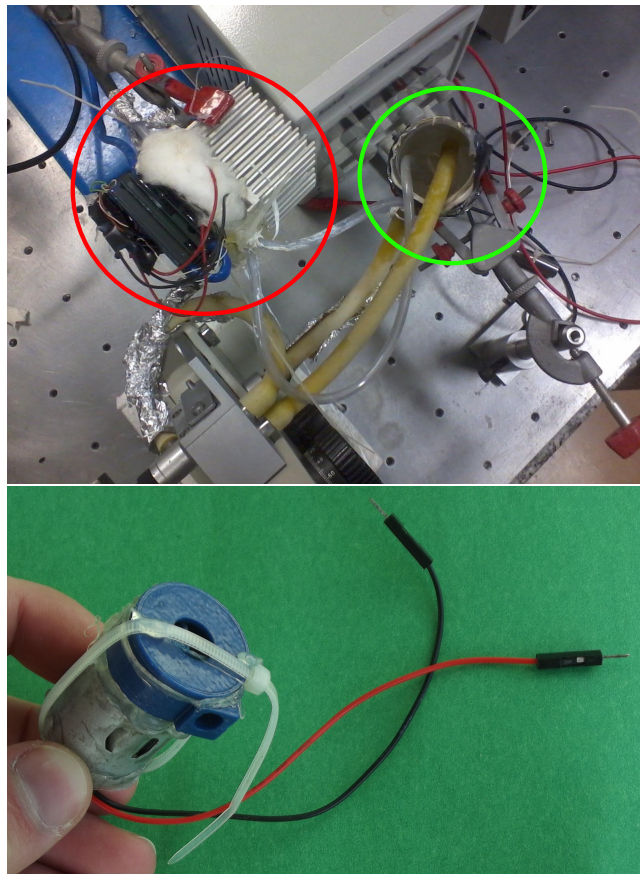


Fonte: os autores

APÊNDICE C – Montagem do experimento para obter o coeficiente termo óptico

A figura 30 mostra a montagem utilizada para adaptar um banho quente ao refratômetro de Abbe. Foram utilizadas mangueiras de borracha, isoladas com papel

Figura 30 – Montagem do sistema para obter o coeficiente termo-óptico. O círculo verde representa o reservatório térmico onde é inserido a bomba d'água. O círculo vermelho é o forno por onde passa uma serpentina de cobre entre duas placas de efeito peltier.



Fonte: os autores

alumínio, nas conexões com o refratômetro, na serpentina do forno e no reservatório térmico. Depois de preenchido o reservatório, a bomba d'água era acionada por uma fonte de 3V. A bomba é composta por um motor DC acoplado à peças impressas 3D por

FFF e podem ser baixadas neste link: <http://goo.gl/E8GzZC>. A água é então impulsionada até o sistema de serpentinas que está em contato térmico com duas placas de efeito peltier. Um controlador de temperatura (Newport - modelo 350B) regula a corrente nas placas e consequentemente a temperatura. Por ultimo o circuito se completa com a água passando por dentro do bloco do refratômetro e voltando ao reservatório. A temperatura é aferida no forno e com um sensor próximo à amostra. Todo o sistema é isolado com algodão e papel alumínio. O comprimento de onda incidente é emitido por um LED de 543 nm.

APÊNDICE D – Perfil e Variação de temperatura do Feixe

D.0.3 Perfil

Dependendo da configuração do laser, há uma família de modos Hermite-Gauss que podem ser emitidos, denominados modos TEM_{nm}¹. Suas distribuições de campo elétrico são, essencialmente, dada pelo produto de uma função Gaussiana e um polinômio de Hermite (SILFVAST, 1996)

$$E_{nm}(x, y, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} H_n \left(\sqrt{2} \frac{x}{w(z)} e^{-\frac{x^2}{w^2(z)}} \right) H_m \left(\sqrt{2} \frac{y}{w(z)} e^{-\frac{y^2}{w^2(z)}} \right) e^{i \left(\frac{k(x^2+y^2)}{2R(z)} - kz + (1+n+m) \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right)}, \quad (D.1)$$

onde H_j ($j = m, n$) é o polinômio de Hermite. Os índices n e m determinam a forma do perfil no eixo x e y , respectivamente. E ainda temos que

$$k = 2\pi/\lambda, \quad (D.2)$$

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (D.3)$$

$$R(z) = z \left(1 + \frac{z_0^2}{z^2} \right) \quad (D.4)$$

$$z_0 = \pi w_0^2 / \lambda = b/2, \quad (D.5)$$

$$w \simeq \lambda / 2\pi w_0, \quad (D.6)$$

são respectivamente o número de onda, o raio do feixe, o raio de curvatura da frente de onda, o comprimento de Rayleigh e a divergência de feixe que indica a dispersão do feixe para $z \gg z_0$. Todos esses fatores estão representados na figura 31. b , em uma literatura mais antiga, é chamado de parâmetro confocal. A técnica de Z-scan utiliza um feixe em TEM_{n=0,m=0}, ou seja, em modo de oscilação fundamental com perfil gaussiano. Os perfis longitudinal e transversal, para esse tipo de feixe, estão representados nas figuras 31 e 32. O campo $E(z, r)$ com simetria radial², largura $2w_0$ e que se propaga na direção $+z$ é então escrito dessa forma

$$E(z, r) = E_0(z=0, r=0) \frac{w_0}{w(z)} \exp \left[-\frac{r^2}{w^2(z)} - \frac{ikr^2}{2R(z)} - ikz + i \tan^{-1} \left(\frac{z}{z_0} \right) \right]. \quad (D.7)$$

¹ Modo transversal eletromagnético no primeiro harmônico.

² Lembrando que $r = \sqrt{x^2 + y^2}$

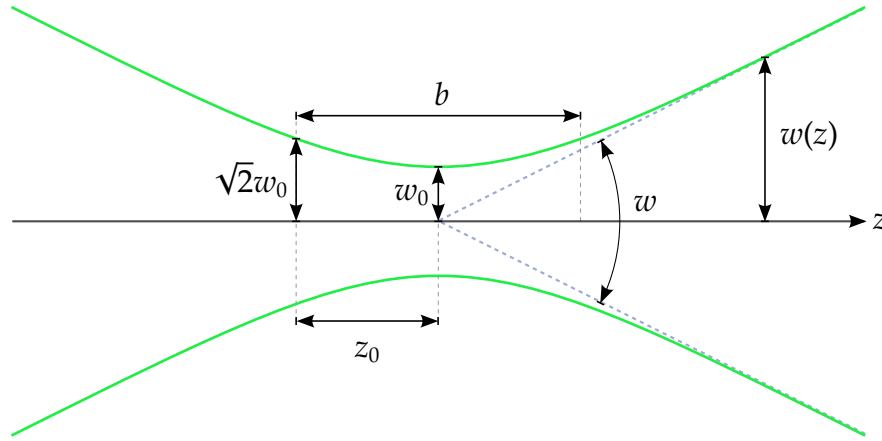


Figura 31 – Feixe gaussiano de largura $w(z)$ como função da distância no eixo z . w_0 : raio do feixe em $z = 0$; b : parâmetro confocal; z_0 : comprimento de Rayleigh; w : divergência do feixe. FONTE: Autor

A intensidade do feixe, a qual é $I = \frac{1}{2}n_0\varepsilon_0c|E(z, r)|^2$ pode ser escrita com o auxílio da equação D.7 como,

$$I(z, r) = I_0(z = 0, r = 0) \frac{w_0^2}{w^2(z)} \exp\left[-\frac{2r^2}{w^2(z)}\right]. \quad (D.8)$$

Por sua vez, a potência transmitida P_T por uma íris de raio r_a será dada pela expressão (SHEIK-BAHAE et al., 1990)

$$P_T(z) = 2\pi \int_0^{r_a} I(z, r) r dr = P_0 \left(1 - e^{-\frac{2r_a^2}{w^2(z)}}\right), \quad (D.9)$$

sendo $P_0 = I_0(z, r)\pi w_0^2/2$ a potência total ($r_a \rightarrow \infty$) do feixe. A figura 33 apresenta as medidas de perfil do laser utilizado em nossos experimentos. As curvas em vermelho são ajustes teóricos sobre os pontos experimentais, o que revela uma ótima configuração espacial do perfil.

D.0.4 Variação da Temperatura

A equação geral da difusão de calor em função da temperatura T em um meio é escrita como:

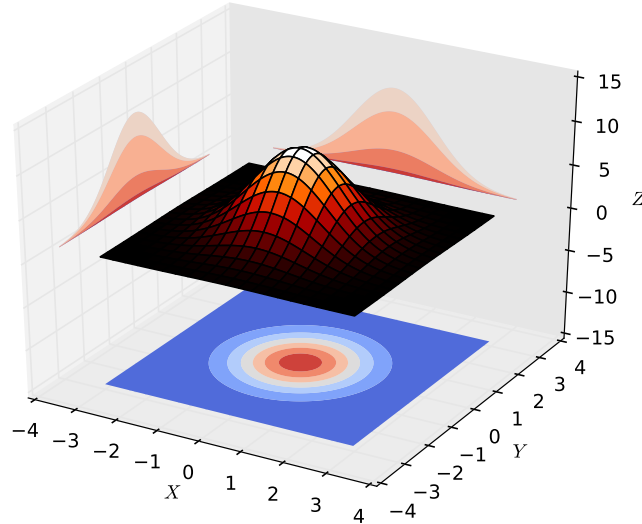
$$\frac{\partial T}{\partial t} - D\Delta T = \frac{\dot{q}}{\rho c_p}, \quad (D.10)$$

onde $\dot{q}$, D , c_p e ρ são a variação da quantidade de calor na amostra no tempo e volume, difusividade de calor, calor específico a pressão constante e a densidade respectivamente.

A quantidade de calor gerado por unidade de comprimento e unidade de tempo entre r e $r + dr$ em um sistema com simetria cilíndrica e coeficiente de absorção α é:

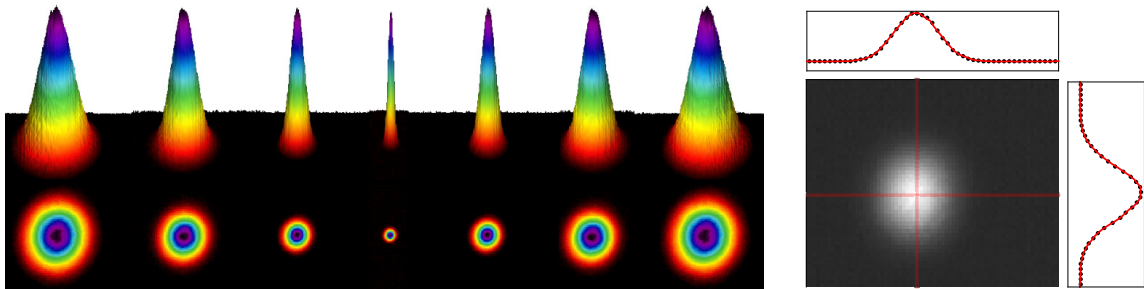
$$\dot{Q}(r, t)dr = \alpha I(r, t)2\pi r dr, \quad (D.11)$$

Figura 32 – Perfil espacial teórico de um feixe Gaussiano.



Fonte: os autores

Figura 33 – Fotos do perfil Gaussiano do feixe laser utilizado. As curvas em vermelho são ajustes aos pontos experimentais extraídos da média de 5 pixels em relação ao ponto central da foto (LBP2 Series CCD Laser Beam Profiler - Newport)



Fonte: os autores

e a intensidade de um feixe gaussiano pode ser expressa por:

$$I(r) = \frac{2P}{\pi w^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right). \quad (\text{D.12})$$

Então, a equação D.11 é escrita como:

$$\dot{Q}(r, t) dr = \frac{2\alpha P(t)}{\pi w^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2}\right) 2\pi r dr, \quad (\text{D.13})$$

A variação de temperatura ΔT nesse meio é dada por:

$$\Delta T = \int_0^\infty \int_0^t \dot{Q}(r', t') G(r, r', t') dt' dr', \quad (D.14)$$

onde

$$G(r, r', t') = \frac{1}{4\pi\kappa t'} \exp\left(-\frac{r^2 + rt'^2}{4Dt'}\right) L_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right), \quad (D.15)$$

$\kappa = \rho c_p D$ é a condutividade térmica e L_0 é a função de Bessel modificada de ordem zero.

Com as equações D.13 e D.15, podemos escrever ΔT como:

$$\Delta T = \int_0^\infty \int_0^t \frac{\alpha P}{\pi\kappa w^2 t'} I_0\left(\frac{rr'}{2Dt'}\right) \exp\left(\frac{-2rt^2}{w^2}\right) \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right) \exp\left(\frac{-r^2 t^2}{4Dt'}\right) r' dr' dt'. \quad (D.16)$$

Efetando-se uma mudança de variáveis:

$$a = \frac{r}{2Dt'} \quad (D.17)$$

$$b^2 = \frac{2}{w^2} + \frac{1}{4Dt'}, \quad (D.18)$$

podemos escrever ΔT como:

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi\kappa} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt'}\right) dt' \int_0^\infty I_0(ar') \exp(-rt^2 b^2) r' dr', \quad (D.19)$$

onde

$$\int_0^\infty I_0(ar') \exp(-rt^2 b^2) r' dr' = \frac{1}{b^2} \exp\left(\frac{a^2}{4b^2}\right), \quad (D.20)$$

e resolvendo a equação D.19 em r' temos

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi\kappa} \int_0^t \frac{8D}{8Dt' + w^2} dt' \exp\left(\frac{-2r^2}{8Dt' + w^2}\right). \quad (D.21)$$

Efetando outra mudança de variáveis:

$$y = \frac{1}{8Dt' + w^2} \quad (D.22)$$

$$dy = -\frac{8D}{(8Dt' + w^2)^2} \cdot \frac{dy}{y^2} = -8D dt', \quad (D.23)$$

temos

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi\kappa} \int_{w^{-2}}^{(8Dt+w^2)^{-1}} \exp(-2r^2 y) \frac{dy}{y}, \quad (D.24)$$

e usando a definição de integral exponencial $E_i(x)$:

$$E_i(x) = - \int_{-x}^\infty \frac{\exp(-u)}{u} du, \quad (D.25)$$

a variação de temperatura em um meio pode ser expressa por:

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi\kappa} \left[E_i \left(\frac{-2r^2}{w^2} \right) - E_i \left(\frac{-2r^2}{8Dt w^2} \right) \right], \quad (\text{D.26})$$

onde αP é a potência absorvida por unidade de comprimento. Utilizando a propriedade de subtração da integral exponencial:

$$E_i(-x) - E_i(-\beta x) \approx \ln \frac{1}{\beta} - (1 - \beta)x, \quad (\text{D.27})$$

podemos reescrever ΔT como:

$$\Delta T = \frac{\alpha P}{4\pi\kappa} \left[\ln \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right) - \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{2t}{t_c}} \right) \left(\frac{2r^2}{w^2} \right) \right], \quad (\text{D.28})$$

onde α é a absorbância.

APÊNDICE E – Descrição teórica da Absorção e Transmitância não lineares

Quando um feixe gaussiano se propaga ao longo do eixo z dentro do material, como descrito na seção 2.3, com as aproximações de que a amostra é muito fina¹ e que a frequência do pacote de onda varie muito pouco, a diferença de fase do feixe pode ser reescrita como (CUPPO et al., 2002b)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial z'} = \gamma k I, \quad (\text{E.1})$$

e a diferença na intensidade é dada por

$$\frac{\partial I}{\partial z'} = -\alpha_0 I - \beta I^2, \quad (\text{E.2})$$

onde z' é a distância de propagação no material. Na maioria dos materiais que exibem um grande valor de γ de origem eletrônica, a não linearidade é devida a ressonância de dois fótons. Neste caso devemos incluir a absorção linear α_0 , para adequar a atenuação da intensidade dentro da amostra. Integrando a equação E.2 de 0 a r temos a seguinte equação (SHEIK-BAHAE et al., 1990)

$$I_s(z, r) = \frac{I(z, r)e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I(z, r)L_{ef}}, \quad (\text{E.3})$$

onde

$$L_{ef} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}, \quad (\text{E.4})$$

representa a espessura efetiva da amostra. Integrando a equação E.1, obtemos

$$\Phi(z, r) = \frac{k\gamma}{\beta} \ln[1 + \beta I(z, r)L_{ef}]. \quad (\text{E.5})$$

Por meio de uma expansão em series de Taylor podemos ver que em primeira aproximação Φ não depende de β . Dado que pela expansão, na equação E.5, o fator logarítmico retém apenas o termo linear na intensidade, logo obtemos a expressão

$$\Phi = k\gamma I_0 L_{ef}. \quad (\text{E.6})$$

A amplitude do campo no plano de saída da amostra é proporcional à raiz quadrada da intensidade na equação E.1 e depende de β . Combinando E.3 e E.5 e

¹ Quando a espessura da amostra é muito menor do que z_0

considerando a aproximação de que Φ e $\beta I(z, r)L_{ef}$ são pequenos, obtemos o campo elétrico na saída da amostra

$$E_s(z, r) = E(z, r)e^{-\alpha L/2}(1 + \beta I(z, r)L_{ef})e^{(ik\gamma/\beta - 1/2)}, \quad (E.7)$$

que pode ser interpretado como a superposição de dois campos gaussianos com diferença de fase $ik\gamma/\beta - 1/2$: um campo inicial e outro gerado pela não linearidade. A partir do feixe transmitido podemos calcular a intensidade incidente sobre o anteparo. Uma forma de fazê-lo é empregando o princípio de Huygens para propagar o campo transmitido pela amostra até o anteparo. Tal propagação para o campo distante pode ser feita por uma integral de Kirchhoff-Fraunhofer, a qual no caso de um sistema com simetria radial se reduz a uma transformada de Hankel de ordem zero, mas para $|\beta I(z, r)L_{ef}| < 1$, expandindo em série binomial de potência de $\beta I(z, r)L_{ef}$, a equação E.7 pode ser expressa como uma soma infinita de feixes gaussianos (SHEIK-BAHAE et al., 1990; KUZUYK; DIRK, 1998)

$$E_s = E(z, r)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\beta I(z, r)L_{ef})^m}{m!} \left[\prod_{n=0}^m (ik\gamma/\beta - \frac{1}{2} - n + 1) \right], \quad (E.8)$$

onde o perfil gaussiano está implícito em $I(z, r)$ e $E(z, r)$. Cada feixe pode agora ser simplesmente propagado até a abertura onde será somado novamente para reconstruir o campo. Quando incluímos a curvatura do feixe na posição do foco, produzimos o padrão da resultante do campo elétrico na abertura como

$$E_a(r) = E(z, r=0)e^{-\alpha L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(i\Phi(z))^m}{m!} \prod_{n=0}^m \left(1 + i(2n-1)\frac{\beta}{2k\gamma} \right) \frac{w_{m_0}}{w_m} e^{\left(-\frac{r^2}{w_m^2} - \frac{ikr^2}{2R_m} + i\theta_m \right)}, \quad (E.9)$$

Definindo d como a distância de propagação no espaço livre da amostra até o plano da abertura e $g = 1 + d/R(z)$, os parâmetros expressos na equação E.9 são

$$w_{m_0}^2 = \frac{w^2(z)}{2m+1}, \quad (E.10)$$

$$d_m = \frac{k w_{m_0}^2}{2}, \quad (E.11)$$

$$w_m^2 = w_{m_0}^2 \left(g^2 + \frac{d^2}{d_m^2} \right), \quad (E.12)$$

$$R_m = d \left(1 + \frac{g}{g^2 + d^2/d_m^2} \right)^{-1}, \quad (E.13)$$

$$\theta_m = \tan^{-1} \left(\frac{d/d_m}{g} \right). \quad (E.14)$$

A transmitância do feixe, principal sinal da técnica de Z-scan é dada por

$$T_N^c(z) = \frac{2\pi \int_0^{r_a} |E_a(r)|^2 r dr}{\left(1 - e^{-\frac{2r_a^2}{w_a^2}} \right) \left(\frac{\pi w_0^2 I_0}{2} \right)}, \quad (E.15)$$

Substituindo E.9 em E.15 temos que a variação da transmitância normalizada (T_N) é

$$T_N^c(z) \cong 1 + \frac{4\left(\frac{z}{z_0}\right)\Phi}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]\left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]} - \frac{2\left[3 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]\Theta}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]\left[9 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}, \quad (\text{E.16})$$

sendo

$$\Theta = \beta I_0 L_{ef}/2, \quad (\text{E.17})$$

que representa a fração de potência absorvida por processos de dois fótons. A equação E.16 é a equação de ajuste dos pontos experimentais obtidos na técnica de Z-scan representada pela figura 5 no capítulo 3.

A potência detectada pode ser calculada integrando a intensidade dada pela equação E.3² sobre um plano infinito

$$T_N^o(z) = \frac{4\pi \int_0^\infty I_s(z, r) r dr}{4\pi \int_0^\infty I(z, r) r dr}, \quad (\text{E.18})$$

Substituindo E.3 em E.18, temos a transmitância normalizada

$$T_N^o(z) = \frac{\ln\left[1 + \frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}\right]}{\frac{\beta I_0 L_{ef}}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}} \cong 1 + \frac{\Theta}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right]}. \quad (\text{E.19})$$

A equação E.19 é a equação de ajuste para técnica de Z-scan aos valores da transmitância quando toda a intensidade luminosa que sai da amostra é integrada por uma lente e focalizada em um fotodetector.

² Sem considerar a propagação no espaço livre

APÊNDICE F – Artigo aceito

Enhanced Thermal Lens Effect in Gold Nanoparticle-Doped Lyotropic Liquid Crystal by Nanoparticle Clustering Probed by Z-Scan Technique

V. M. Lenart · R. F. Turchiello ·
G. F. Goya · S. L. Gómez

Received: 3 November 2014 / Published online: 13 February 2015
© Sociedade Brasileira de Física 2015

Abstract This work presents an experimental study of the thermal lens effect in Au nanoparticles-doped lyotropic liquid crystals under cw 532 nm optical excitation. Spherical Au nanoparticles of about 12 nm were prepared by Turkevich's method, and the lyotropic liquid crystal was a ternary mixture of SDS, 1-DeOH, and water that exhibits an isotropic phase at room temperature. The lyotropic matrix induces aggregation of the nanoparticles, leading to a broad and a red-shifted surface plasmon resonance. The thermal nonlinear optical refraction coefficient n_2 increases as a power of number density of nanoparticles, being possible to address this behavior to nanoparticle clustering.

Keywords Thermal lens · Gold nanoparticles · Clustering · Lyotropic liquid crystal

1 Introduction

In the last years, there has been an increasing interest in the thermal and optical properties of nanocomposite materials because of the new phenomena arising from the nanoscale and the envisaged technological applications. In this field

stands out the nanofluids, stable suspensions of metallic nanoparticles whose optical properties arise from the surface plasmon resonance (SPR), a collective oscillation of the free electrons in the conduction band [1, 2]. An important feature of this band is its dependence on size [3] and shape [4, 5] of the nanoparticles and on the presence of clusters [6, 7]. Nanofluids also exhibit enhanced thermal transport properties [8–10]. Liquids with suspended nanoparticles display thermal conductivities significantly higher than that of the base fluids. Besides the numerous researches on the linear and nonlinear optical properties of noble metal nanoparticles, the photothermal properties of nanofluids have not deserved the same attention [11–13]. In addition to an interest in basic research, the study of the photothermal properties of nanofluids is relevant for technological and medical applications. In this sense, plasmonic photothermal therapy of tumors already is a promising new field in the nanomedicine [14, 15]. An important issue in nanofluids, envisaging practical applications, is the clustering [16, 17]. It was shown that the aggregation of Au nanoparticles leads to an enhancement in the heating effect under optical excitation [18] but a complete model about the generation and transport of heat taking into account the complex structure of the aggregates is lacking.

The aim of this paper is to give an insight into the role of nanoparticle clustering in the thermal nonlinear optical response of a medium containing gold nanoparticles (AuNPs), proposing a phenomenological model of the thermal conductivity and of the thermal lens effect. To this end, we have explored the formation of a thermal lens by the Z-scan technique in two different media containing spherical citrated gold nanoparticles, water, and lyotropic liquid crystal, varying nanoparticle concentration, under cw optical excitation at 532 nm.

S. L. Gómez (✉) · V. M. Lenart
Physics Department, State University of Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, Brazil
e-mail: sgomez@uepg.br

R. F. Turchiello
Physics Department, Federal University of Technology of Paraná, Ponta Grossa, PR, Brazil

G. F. Goya
Department of Condensed Matter Physics, Aragon Institute of Nanoscience, Zaragoza, Spain

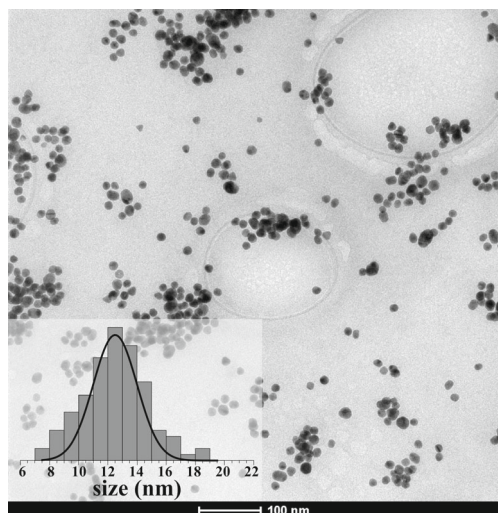


Fig. 1 Transmission Electron Microscopy image of the produced nanoparticles and the histogram of sizes distribution. The average size of the nanoparticles is about 12 nm

2 Experimental Details

For the synthesis of spheric Au nanoparticles, we used the standard Turkevich's method [19]. They used 20 ml of 1.0 mM of $\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Vetec PA) as precursor and 2.0 ml of a 1 % solution of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth PA) as reductor and surfactant agent. These reagents were used without further purification. The temperature during the reaction was maintained close to 373 K. The half reactions for the synthesis of colloidal gold are given in (1) and (2).

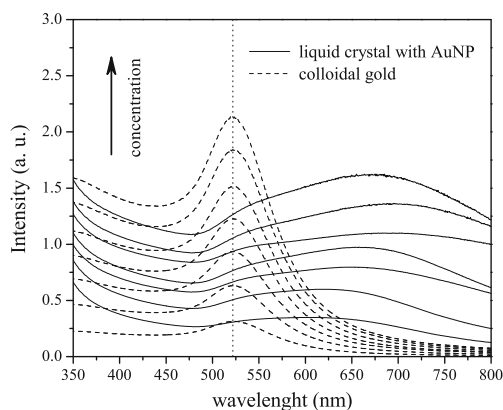
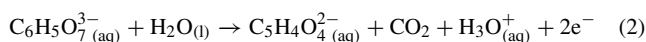


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra of pure solutions of AuNPs (broken line) and AuNP-doped lyotropic liquid crystals (straight line) for different concentrations of AuNP

The result was a ruby red colloid. Measurements of zeta potential reveal that the nanoparticles are highly stable and have an average surface charge of -33.4 ± 0.5 mV at pH 8.2, which remained stable, protected from the light, for at least 5 months.

The lyotropic liquid crystal used in this study is a mixture of sodium dodecyl sulfate (SDS) [23 wt%], 1-decanol (1-DeOH) [2 wt%], and water [75 wt%], which exhibits an isotropic phase at room temperature (24 °C). The basic units of these kind of liquid crystals are the micelles, anisotropic aggregates of amphiphilic molecules, whose average dimensions have a typical size of $\sim 100 \text{ \AA}$ [20]. In the isotropic phase, the principal axes of the different anisotropic aggregates are oriented in space in a random way, i.e., the optical axis is not defined.

For both, colloidal gold and AuNP-doped lyotropic liquid crystal samples, named after colloid (C) and lyotropic (L), respectively, for shortness, we prepared seven dilutions of nanoparticles. The concentrations or number density (N) in particles/ml were $N_1(5.66 \times 10^{11})$, $N_2(8.49 \times 10^{11})$, $N_3(11.32 \times 10^{11})$, $N_4(14.15 \times 10^{11})$, $N_5(16.98 \times 10^{11})$, $N_6(19.8 \times 10^{11})$, and $N_7(22.64 \times 10^{11})$. These concentrations correspond to a filling factor of $\sim 10^{-5} - 10^{-4}$ %.

The following equipments were employed for characterizing the nanoparticles: Cary 50 from Varian (linear optical absorption), X-ray diffractometer Ultima IV from Rigaku (crystalline structure), Zetasizer Nano ZS90 from Malvern (zeta potential), TECNAI F30 (TEM), and Abbe refractometer RTA-100 (refraction index as a function of temperature).

2.1 The Z-scan Technique

The nonlinear optical properties of a medium at different time scales can be probed by the Z-scan technique [21], which exploits the formation of a lens with a variable focal length in a medium when illuminated by a tight Gaussian laser beam. Under incidence of a cw laser beam, the observed optical nonlinearity in a medium is essentially from thermal origin. A Gaussian laser induces a lens in an absorbing medium, named thermal lens, being possible to write the refractive index as $n = n_0 + (dn/dT)\Delta T$, where n_0 is the linear refractive index, dn/dT is the thermo-optic coefficient, and ΔT is the change in temperature [22]. Diffusion of heat leads to a spatial variation of the laser beam phase that does not match exactly its intensity spatial profile $I(r)$. However, for media with low optical absorption α and low thermal conductivity κ , the Sheik-Bahae's model [21], based in a purely local nonlinear optical effect, gives a good description of the transmittance in a Z-scan experiment for a thermal optical nonlinearity [23]. For a purely local nonlinear optical effect $n = n_0 + n_2 I$, where n_2 is the nonlinear refractive index. The magnitude and sign

of the fitting parameter of the Sheik-Bahae's model, n_2 , can be obtained by means of the closed-aperture Z-scan configuration. In this implementation, whose details are found elsewhere [24], the transmitted intensity by the sample of the focused laser is measured behind an iris centered along the z -axis at the far field as a function of the position of the sample around the focus. A medium characterized by $n_2 > 0$ (< 0) behaves like a positive (negative) lens. For a sufficiently thin sample, to first-order correction in the irradiance of a Gaussian laser beam, the normalized transmittance (Γ_c) is given by:

$$\Gamma_c = 1 - \frac{4\Phi\left(\frac{z}{z_o}\right)}{\left[1 + \left(\frac{z}{z_o}\right)^2\right]\left[9 + \left(\frac{z}{z_o}\right)^2\right]}, \quad (3)$$

where z_o is the Rayleigh range of the beam, $\Phi = kn_2 I_0 L_{ef}$, k is the wave number, $L_{ef} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ is the effective thickness of the sample, and I_0 is the irradiance at the beam waist ($z = 0$). For a thermal nonlinear optical response, it was shown [23] that:

$$n_2 \propto \frac{dn}{dT} \frac{\alpha}{\kappa}. \quad (4)$$

The signal of n_2 coincides with that of dn/dT . In this work, the samples were conditioned in 200 μm -thick glass cells and it was used a Gaussian cw laser at $\lambda = 532 \text{ nm}$ (Ventus, Laser Quantum). The beam waist at focus was 26 μm and data acquisition was made *via* oscilloscope (Tektronix, TDS1012B). The incident power on the sample was $\sim 18 \text{ mW}$. This value is the threshold for the appearance of a thermal lens effect, within the sensitivity of our experimental apparatus, without unwanted hydrodynamical effects. It is worth to mention also that the characteristic formation time of a thermal lens in the aqueous colloid, i.e., the time to develop a stable refraction index gradient, is about 5 ms. A concomitant process in colloidal systems, in which a thermal gradient is established, is a mass diffusion process, named thermophoretic effect, with time scale in the order of seconds and that leads to a lens of matter. Within the sensibility of our experimental setup, it was not observed the formation of a lens of matter, so the optical response comes just from a thermal lens effect.

3 Results and Discussions

The nanoparticles have average size of about $12.5 \pm 0.4 \text{ nm}$ (Fig. 1). The absorption spectrum of the samples, the colloids, and the lyotropics for all the concentrations are shown in Fig. 2. The spectrum of the colloids displays the known narrow band of the SPR, picked at about 522 nm for all of them. Increasing the concentration, there is no evidence of clustering. On the other hand, the spectrum of the

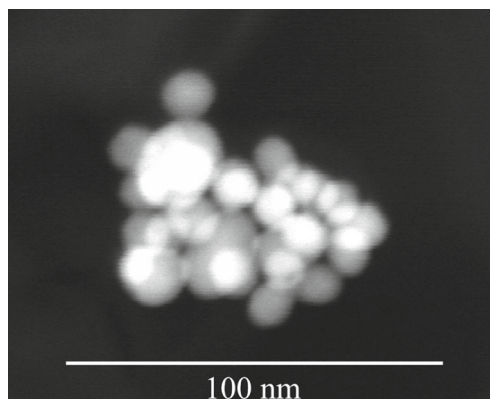


Fig. 3 CRYO-STEM-HAADF image of an aggregate of Au nanoparticles in the lyotropic liquid crystal matrix

lyotropics exhibits a broader and red-shifted SPR band, and the maximum of this band shifts to longer wavelengths when increasing N . This means that the average size of the clusters augments when N increases. Gaikwad et al. [25] ascribed to aggregates the origin of a broad band in the linear optical absorption of an AuNP-doped sponge phase. A possible mechanism that leads to agglomeration is the shielding of the negative charges on the surface of the AuNPs by ions Na^+ from the SDS, decreasing the electrostatic repulsion between the nanoparticles. Figure 3 shows a cryogenic scanning transmission electron microscopy in high angle annular dark field (CRYO-STEM-HAADF) image of a loosely packed aggregate with average radius $\langle r \rangle \sim 50 \text{ nm}$ found in the lyotropics. Esteban et al. showed that the structure of the absorption spectrum of an 3D cluster, grown under typical diffusion-limited aggregation conditions, can be understood as the contribution of different length resonant chains [7]. So, the actual spectrum of the lyotropics should be the contribution of AuNPs clusters of different shape. Also, at the excitation wavelength

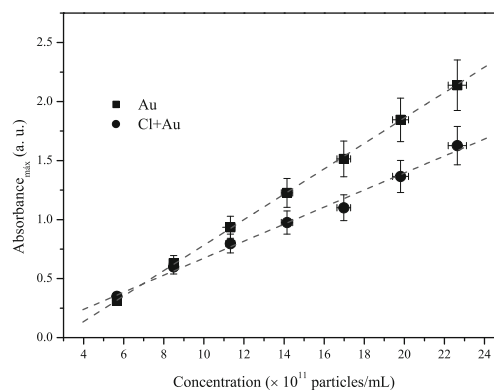


Fig. 4 Maximum of the SPR of the aqueous colloid of AuNPs (black square) and of the lyotropic liquid crystal doped with AuNPs (black circle) as a function of the concentration of AuNPs. The straight lines are guides for the eyes

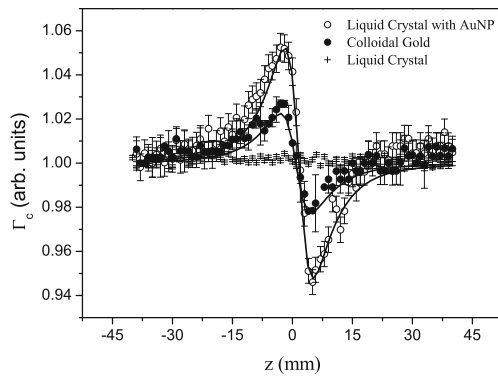


Fig. 5 Typical closed-aperture Z-scan curves for pure lyotropic liquid crystal (*plus sign*), pure colloidal gold (*black circle*), and AuNP-doped lyotropic liquid crystal (*white circle*). Continuous line indicates a fitting to (3)

(532 nm), the linear optical absorption of the AuNP-doped lyotropic increases linearly with N ($\alpha_L \propto N$) and for the same concentration of AuNPs, $\alpha_C \simeq 1.3 \alpha_L$ (Fig. 4). This may be ascribed to the red shift of the plasmon resonance due to the clustering of the nanoparticles.

Figure 5 shows typical closed-aperture Z-scan traces of AuNP-doped lyotropics, undoped lyotropic, and colloids, obtained at room temperature. The error bars correspond to the standard error of the mean of ten measurements in each z position. Colloids and lyotropics display a self-defocusing effect ($n_2 < 0$). Within the sensibility of our experimental setup, and for the beam, powers used in this work were not observed in the formation of a thermal lens in the undoped lyotropic liquid crystal. Yet, the empty glass cells do not show any thermal lens effect. Figure 6 shows the value of n_2 as a function of the number density of nanoparticles for the colloids and the lyotropics. It is worth to observe that the

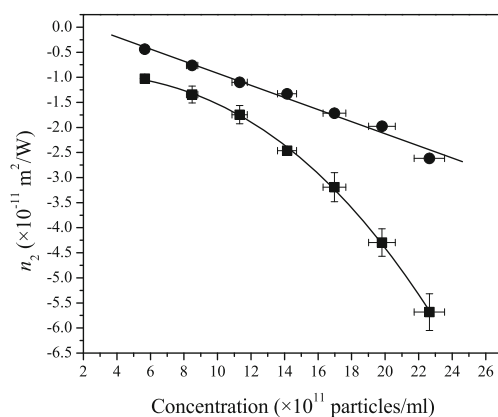


Fig. 6 Thermal nonlinear optical refraction n_2 as a function of concentration of nanoparticles of the colloid of AuNPs (*black circle*) and the AuNP-doped lyotropic liquid crystals (*black square*). Solid lines are a linear fitting for the colloid of AuNPs and a fitting to the function $a + b N^\beta$ for the AuNP-doped lyotropic liquid crystal

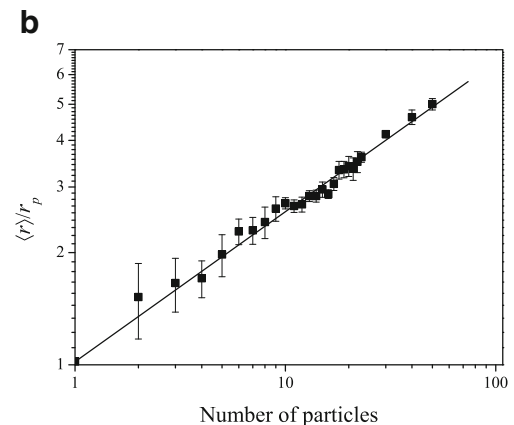
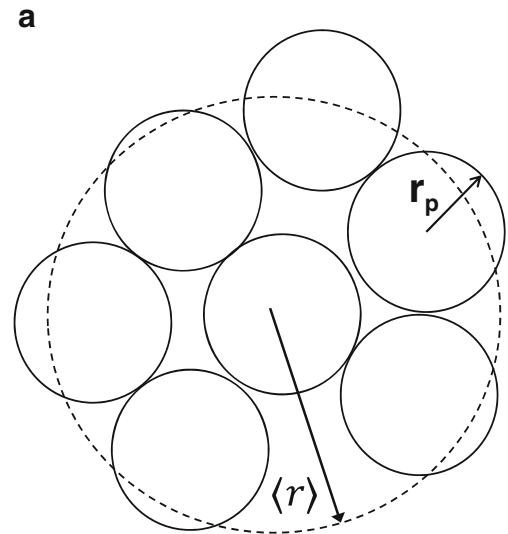


Fig. 7 **a** Sketch of a cluster of spheres of radius r_p packed randomly and the average sphere of radius $\langle r \rangle$. **b** Log-log graph of the average radius of the clusters of spheres as a function of the number N of spheres. The solid line is a linear fitting

intensity of the thermal lens depends linearly on the intensity of the laser beam (graph does not shown). So, we have employed the same power in all the samples. At the lower concentration $n_2^L \sim 2 n_2^C$, and a fitting of data show that $n_2^C \propto N$ and $n_2^L \propto N^{2.4}$ (solid lines in Fig. 6).

3.1 Dependence of κ and n_2 on Clustering

Shahriari et al. have observed previously for an aqueous dispersion of AuNPs under similar experimental conditions that $n_2 \propto N$ [26]. Lyotropic liquid crystals doped with superparamagnetic magnetite nanoparticles and ferrofluids exhibit the same behavior [27]. The relative magnitude of n_2 at lower concentration, i.e., for small aggregates, can be accounted for by the interplay between the thermo-optic coefficient, the effective thermal conductivity, and the optical absorption (see (4)) as follows: (1) for a similar ternary mixture of SDS, 1-DeOH, and water in the

isotropic phase $\frac{dn}{dT} \sim -2.7 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [28] while for the colloids we obtained $\frac{dn}{dT}^C \sim -1.5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; (2) the ratio between the linear optical coefficients of lyotropics and colloids is ~ 0.7 ; 3) for low filling factors the effective thermal conductivity is approximately that of the liquid medium [29], so for the aqueous dispersion of AuNPs $\kappa_C \simeq \kappa_{\text{water}} \simeq 0.6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [30] and for the AuNP-doped lyotropic liquid crystal $\kappa_L \simeq \kappa_{\text{lyotropic}} \simeq 0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [31]. The dependence of n_2 on the number density can be understood, at least qualitatively, by making the fundamental supposition that the average number of nanoparticles in the cluster (n^o) is proportional to N . The transfer of heat is mainly a surface phenomenon. Kumar et al. showed that for nanoparticles of radius r_p immersed in a liquid medium, the effective thermal conductivity $\kappa \propto \frac{1}{r_p}$ [29], i.e., $\kappa \propto \frac{S}{V}$, where S is the surface and V the volume of the nanoparticle. With regard to thermal conductivity, the aggregates behave like particles with increased value of S/V . To study the dependence of S/V on N , it was constructed an anisotropic aggregate of N identical beads packed randomly. To each new bead added to the aggregate, it was determined the mean radius $\langle r \rangle$ of the aggregate, averaging the linear dimension of the aggregate along three orthogonal directions (Fig. 7a). Figure 7b shows a log-log graph of the $\langle r \rangle$ in units of the radius of the beads (r_p) as a function of N . A linear fitting of data gives $\langle r \rangle \propto N^{0.4}$. Assuming for a cluster that $S = N 4\pi r_p^2$ and $V = \frac{4}{3}\pi \langle r \rangle^3$,

$$\kappa_L \propto \frac{S}{V} \propto \frac{N}{(N^{0.4})^3} = N^{-0.2}. \quad (5)$$

Measurements of the refraction index of our samples as a function of temperature (results not shown) for different concentrations of AuNPs show that $\frac{dn}{dT}$ is rather proportional to the concentration. Previous study showed a similar result [32]. So, taking into account that $\alpha_L \propto N$, and assuming that $\frac{dn}{dT} \propto N$, (4) gives

$$n_2^L \propto N \frac{N}{N^{-0.2}} \propto N^{2.2}, \quad (6)$$

where the exponent is very close to the value obtained experimentally.

4 Conclusions

In this work, we have showed that lyotropic liquid crystals doped with AuNPs have an optical absorption spectrum characterized by a broad red-shifted surface plasmon resonance, which can be explained by the formation of nanoparticle aggregates. The induced thermal lens for both media, aqueous dispersions of AuNPs and AuNP-doped lyotropic

liquid crystals, is negative ($n_2 < 0$). It is found experimentally that $n_2 \propto N$ for the aqueous dispersions of AuNPs and $n_2 \propto N^{2.4}$ for the AuNP-doped lyotropic liquid crystals. The nonlinear dependence of n_2 on N for the AuNP-doped lyotropic liquid crystals can be explained by a decrease of the surface to volume ratio of the loosely packed clusters when increase the number of particles in the aggregate. The theoretical value of the exponent, 2.2, is in good agreement to the experimental one.

Acknowledgments This work had the financial support of the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FINEP, and Fundação Araucária, and it is part of the research program of the Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx). The authors also thanks to the Advanced Microscopy Laboratory (LMA) of the Institute of Nanoscience of Aragón.

References

1. S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications* (Springer, New York, 2007)
2. M. Quinten, *Optical properties of nanoparticles systems: Mie and beyond* (Wiley-VCH, Singapore, 2011)
3. V. Juvé, M.F. Cardinal, A. Lombardi, A. Crut et al. *Nano. Lett.* **13**, 2234 (2013)
4. S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3073 (1999)
5. N.I. Grigoruk. *Eur. Phys. J. B* **87**, 252 (2014)
6. A.L. Urban, X. Shen, Y. Wang, N. Large, M.W. Knight et al. *Nano. Lett.* **13**, 4399 (2013)
7. R. Esteban, R.W. Taylor, J.J. Baumberg. *J. Aizpurua, Langmuir* **28**, 8881 (2012)
8. C. Kleinstreuer, Y. Feng. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 229 (2011)
9. H. Xie, W. Yu, Y. Li, L. Chen. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 124 (2011)
10. J. Buongiorno, D. Venerus, N. Prabhat, T. McKrell, J. Townsend, R. Christianson, Y. Tolmachev, P. Koblinski et al. *J. Appl. Phys.* **106**, 094312 (2009)
11. R.F. Souza, M.A. Alencar, E.C. da Silva, M.R. Meneghetti, J.M. Hickmann. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 201902 (2008)
12. H.I. Elim, J. Yang, J.Y. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 083107 (2006)
13. B. Palpant, M. Rashidi-Huyeh, B. Gallas, S. Chenot, S. Fisson. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223105 (2007)
14. B.N. Khlebtsov, E.V. Panfilova, G.S. Terentyuk, I.L. Maksimova, A.V. Ivanov, N.G. Khlebtsov. *Langmuir* **28**, 8994 (2012)
15. J.L. Li, M. Gu. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **16**, 989 (2010)
16. D.O. Lapotko, E.Y. Lukianova-Hleb, A.A. Oraevsky. *Nanomedicine* **2**, 241 (2007)
17. K.V. Wong, M.J. Castillo. *Adv. Mech. Eng.* **2010**, 795478 (2010)
18. H.H. Richardson, Z.N. Hickman, A.O. Govorov, A.C. Thomas, W. Zhang, M.E. Kordes. *Nano. Lett.* **6**, 783 (2006)
19. J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951)
20. Y. Galerne, A.M. Figueiredo, L. Liébert. *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987)
21. M. Sheik-Bahae, A.A. Said, T.H. Wei, D.J. Hagan, E.W. Van Stryland. *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760 (1990)
22. F. Simoni, *Nonlinear optical properties of liquid crystals and polymer dispersed liquid crystals* (World Scientific, Singapore, 1997)
23. F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, S.L. Gómez, P. Palffy-Muhoray. *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 1342 (2002)

24. S.L. Gómez, F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto, T. Kosa, M. Muramatsu, R.J. Horowicz. *Phys. Rev. E* **59**, 3059 (1999)
25. A.V. Gaikwad, P. Verschuren, T. van der Loop, G. Rothenberg, E. Eiser. *Soft Matter*. **5**, 1994 (2009)
26. E. Shahriari, W.M.M. Yunus, K. Naghavi, Z.A. Talib. *Opt. Commun.* **283**, 1929 (2010)
27. F.L.S. Cuppo, S.L. Gómez, A.M. Figueiredo Neto. *Eur. Phys. J. E* **13**, 327 (2004)
28. J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, M.L. Baesso, A.A. Barbosa, P.R.G. Fernandes. *Phys. Rev. E* **64**, 062701 (2001)
29. D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, S.K. Das. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 144301 (2004)
30. CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press, Boca Raton, FL, 2003), 84th ed
31. F.L.S. Cuppo, A.M. Figueiredo Neto. *Langmuir* **18**, 9647 (2002)
32. R. Karimzadeh, N. Mansour. *Opt. Laser Technol.* **42**, 783 (2010)