



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA – CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

NATHÁLIA TALITA CANDIDO DE OLIVEIRA

**NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS PARA ÓPTICA NÃO LINEAR E LASER  
ALEATÓRIO**

Recife

2021

NATHÁLIA TALITA CANDIDO DE OLIVEIRA

**NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS PARA ÓPTICA NÃO LINEAR E LASER  
ALEATÓRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais

**Área de Concentração:** Materiais não metálicos

**Orientador:** Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo

**Coorientador:** Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

**Coorientador externo:** Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas

Recife

2021

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Fernanda Bernardo Ferreira CRB4-2165

O48n Oliveira, Nathália Talita Candido de  
Nanopartículas plasmônicas para óptica não linear e laser aleatório/ Nathália  
Talita Candido de Oliveira – 2021.  
157f., il., fig.

Orientador: Cid Bartolomeu de Araújo.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de  
Materiais, Recife, 2021.  
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. NPs plasmônicas. 3. Óptica não linear. 4. Laser  
aleatório. I. Araújo, Cid Bartolomeu de (orientador). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2021-54

NATHALIA TALITA CANDIDO DE OLIVEIRA

**NANOPARTÍCULAS PLASMÔNICAS PARA ÓPTICA NÃO LINEAR E LASER  
ALEATÓRIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 18/02/2021.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. André Galembeck (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Padron Hernandez (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luciana Reyes Pires Kassab (Examinadora Externa)  
Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Adriana Fontes (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

A Deus, meus pais Daniel Candido & Maria Luzinete, meus irmãos Thyago, Daniel, Nathalie & ao meu esposo Albert Reyna. Eu concluí esta jornada com sucesso graças a todos vocês.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois todos os meus planos e projetos são sempre consagrados a Ele.

À minha família pelo amor incondicional, pelo apoio e pela paciência.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo e coorientadores Eduardo Falcão e Albert Stevens pelo incentivo, paciência e ensinamentos.

Aos professores Anderson Gomes, Antônio Azevedo e Eduardo Padrón do DF-UFPE, ao professor Severino Júnior do DQ-UFPE e aos professores Weliton Martins e Rafael Alves da UACSA-UFRPE pela ajuda e colaborações no desenvolvimento da pesquisa.

A todos os amigos do Laboratório de Óptica Não Linear (OPNL). Ao Renato, por dedicar seu tempo para me ensinar métodos de síntese. Ao Manoel Leonardo e Jéssica Quispe pela ajuda sempre prestada à mim. Ao Maxwel e Rudson por me ajudarem a entender alguns conceitos da Física. Ao Felipe, pelas conversas, pelas brincadeiras, por levar alegria ao nosso ambiente de trabalho. A Andréa Ferreira, que mesmo após defender seu doutorado, manteve-se sempre presente com palavras de conforto e apoio nos momentos em que tive dificuldades. A Cássia, pela sua companhia no laboratório.

Aos amigos Dyego, Aldebarã, Laurertam e Leonis por toda ajuda e disponibilidade nos momentos em que precisei.

Aos amigos do laboratório de polímeros do departamento de física da UFPE por estarem sempre a disposição para ajudar.

Aos técnicos do Departamento de Física e Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Aos técnicos do CETENE.

Aos técnicos e estagiários que fazem parte do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE.

A Karina Saraiva, do Ageu Magalhães - UFPE.

A todos os colegas da Escola Estadual Guiomar Krause Gonçalves e Escola Estadual Padre Dehon.

As minhas sobrinhas Clarice Candido e Luana Reyna por tornarem os meus dias ainda mais coloridos.

A família Reyna Ocas por todo carinho, amor e acolhimento.

Ao meu esposo Albert Reyna que muito me ajudou no desenvolvimento desta tese. Obrigada por tudo! Sua grande ajuda e paciência foi essencial para o meu desenvolvimento acadêmico.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração desta tese.

Ao Instituto Nacional de Fotônica (INCT INFO CNPq).

A FACEPE pela concessão da bolsa.

## RESUMO

Com o avanço da nanotecnologia, o interesse pela fabricação de novos materiais, em escala nanométrica, tem recebido grande atenção devido a possibilidade de gerenciar suas propriedades químicas e físicas por modificar sua morfologia, composição e tamanho. Especialmente na óptica e fotônica, nanopartículas (NPs) de composição metálica são amplamente exploradas pelas suas respostas ópticas intensas, com importantes aplicações na fabricação de diversos dispositivos fotônicos. O bom comportamento óptico das NPs metálicas está associado à oscilação coletiva dos elétrons livres de condução na superfície do metal quando estas interagem com campos eletromagnéticos. Este fenômeno, conhecido como plásmon de superfície localizado (LSP), é o motivo pelo qual as NPs metálicas são comumente chamadas de NPs plasmônicas. Neste trabalho, NPs plasmônicas com diferentes morfologias, tais como: nanoesferas, nanobastões, nanofios e nanocascas, com tamanhos controlados foram fabricadas, em suspensões coloidais, a partir de diferentes métodos de síntese química. Diversas caracterizações das propriedades morfológicas, estruturais, composicionais, e ópticas foram realizadas para garantir o adequado controle na geometria, composição e dimensões das NPs plasmônicas, bem como para entender seus mecanismos de nucleação, crescimento e estabilidade. Para avaliar a importância das NPs plasmônicas em óptica não linear (NL), foram realizadas medidas de caracterização dos efeitos de absorção e refração NL, usando a técnica de varredura Z em nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto. Essa experiência mostrou a possibilidade de controlar o comportamento de absorção NL das NPs plasmônicas a partir da competição entre os efeitos de absorção saturada e absorção saturada reversa. Além disso, foi possível evidenciar que não linearidades de quinta ordem contribuem significativamente para o comportamento de refração e espalhamento NL de nanocompósitos plasmônicos. Experimentos em lasers aleatórios (RLs) demonstram que as NPs que apresentam espalhamento NL de quinta ordem mais intenso, também apresentam o menor limiar para excitar o fenômeno de RL. Finalmente, uma nova metodologia baseada na combinação de feixes de luz desordenados excitando meios contendo nano ou micropartículas plasmônicas espalhadoras tem sido explorada para otimizar a performance de RLs. Os resultados demonstram que ao adicionar um grau de aleatoriedade na luz que bombeia o RL, fatores de otimização em mais de 20 vezes podem ser obtidos para a intensidade de emissão e limiar dos RLs. Os experimentos desenvolvidos nesta tese demonstram a importância do gerenciamento das propriedades ópticas de NPs plasmônicas, através do controle da sua morfologia e tamanho, em estudos e aplicações de óptica NL e RL.

**Palavras-chave:** NPs plasmônicas. Óptica não linear. Laser aleatório.

## ABSTRACT

With advance of nanotechnology, the interest in the fabrication of new nanomaterials has received great attention due to the possibility of managing their chemical and physical properties by modifying the morphology, composition and size of nanoparticles (NPs). Especially in optics and photonics, metal NPs are widely explored for their intense optical responses, with important applications in the fabrication of various photonic devices. The excellent optical behavior of metal NPs is associated with the collective oscillation of free conducting electrons, on the metal surface, when they interact with electromagnetic fields. This phenomenon, known as localized surface plasmon (LSP), is the reason why metal NPs are commonly referred to as plasmonic NPs. In this work, plasmonic NPs with different morphologies were fabricated, such as: nanospheres, nanorods, nanowires and nanoshells, with controlled sizes, in colloidal suspensions, from different methods of chemical synthesis. Various characterizations of the morphological, structural, compositional and optical properties were carried out to ensure adequate control over the geometry, composition and dimensions of plasmonic NPs, as well as to understand their nucleation, growth and stability mechanisms. In order to evaluate the importance of plasmonic NPs in nonlinear (NL) optics, measurements were carried out to characterize the effects of NL absorption and NL refraction, using the Z-scan technique on gold nanorods with different aspect ratios. The experiment showed the possibility of controlling the NL absorption behavior of plasmonic NPs from the competition between the effects of saturated absorption and inverse saturated absorption. Furthermore, it was possible to demonstrate that fifth-order nonlinearity contribute significantly to the NL refractive and NL scattering behaviors of plasmonic nanocomposites. Random laser (RL) experiments show that NPs with higher fifth-order scattering exhibit the lowest threshold for inducing the RL phenomenon. Finally, a new methodology based on the combination of disordered light beams pumping RL media, based on scattering nano or microparticles, has been explored to optimize the RL performance. The results show that by introducing a new degree of randomness in the light that pumps the RL, optimization factors of more than 20 times can be achieved for the emission intensity and the RL threshold. The experiments developed in this thesis demonstrate the importance of managing the optical properties of plasmonic NPs, by controlling their morphology and size, in studies and applications of NL optics and RLs.

**Keywords:** Plasmonic NPs. Nonlinear optics. Random laser.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Catedral Notre-Dame de Chartres (França) e taça de Lycurgus. . . . .	22
Figura 2 –	Abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para produzir nanomateriais controlados. . . . .	24
Figura 3 –	Variações na concentração de átomos em solução em função do tempo durante os estágios de geração de átomos, nucleação e crescimento das nanopartículas. . . . .	26
Figura 4 –	Dependência da energia livre dos átomos, $\Delta G$ , em função do raio, de acordo com a teoria de nucleação. . . . .	27
Figura 5 –	Ilustração esquemática do crescimento mediado por sementes a diferentes taxas de adição de reagente. . . . .	28
Figura 6 –	Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas pelo método de crescimento mediado por sementes. . . . .	29
Figura 7 –	Representação das estabilizações estéricas e eletrostáticas. . . . .	30
Figura 8 –	Diferentes agentes estabilizantes utilizados na preparação de nanopartículas metálicas. . . . .	31
Figura 9 –	Esquema da oscilação do plásmon para partículas metálicas isotrópicas. . . . .	32
Figura 10 –	Morfologia e espectro de absorção óptica de diferentes formas geométricas de nanopartículas metálicas. . . . .	33
Figura 11 –	Bandas de plásmons para nanopartículas esféricas de ouro com diâmetros variando entre 10 nm e 100 nm. . . . .	33
Figura 12 –	Esquema da oscilação do plásmon para partículas metálicas anisotrópicas. . . . .	34
Figura 13 –	Bandas de plásmons para nanopartículas esféricas de ouro com diâmetros de 64nm, 32nm, 17nm e 13nm. . . . .	35
Figura 14 –	Varredura Z (fenda aberta) de diferentes suspensões contendo nanopartículas de ouro com diferentes diâmetros. . . . .	36
Figura 15 –	Nanopartículas de ouro com diferentes morfologias e suas diferentes bandas de plásmons. . . . .	36
Figura 16 –	Varredura Z (fenda aberta) de diferentes suspensões contendo diferentes formas geométricas de nanopartículas de ouro. . . . .	37
Figura 17 –	Simulação da extinção e absorção linear normalizada para nanobastões de ouro, nanoestrelas de ouro e nanocascas de ouro. . . . .	38
Figura 18 –	Representação esquemática de absorção de dois fótons. . . . .	41
Figura 19 –	Transições Raman Stokes e Anti-Stokes. . . . .	43
Figura 20 –	Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização e autodesfocalização. . . . .	44

Figura 21 – Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ) da amostra para as posições $z < 0$ , $z = 0$ e $z > 0$ . . . . .	45
Figura 22 – Exemplo de curvas de refração não linear em experiência de varredura Z para $n_2 > 0$ e $n_2 < 0$ . . . . .	46
Figura 23 – Esquema para fenda aberta com amostra apresentando coeficiente de absorção positiva. . . . .	46
Figura 24 – Imagem ilustrativa do primeiro laser de rubí de 1960. . . . .	48
Figura 25 – Configuração esquemática de um laser convencional. . . . .	49
Figura 26 – Mecanismo de excitação eletrônica: (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. . . . .	50
Figura 27 – Representação esquemática de conjunto de partículas (esferas brancas) imersas em solução de corante (geralmente Rodamina). . . . .	50
Figura 28 – Estrutura química do corante Rh 6G. . . . .	52
Figura 29 – Esquema experimental para laser aleatório. . . . .	53
Figura 30 – Resposta óptica não linear de nanopartículas isotrópicas de diferentes tamanhos incorporadas em matriz de $Al_2O_3$ . . . . .	55
Figura 31 – Resposta óptica não linear de nanopartículas anisotrópicas com diferentes razões de aspecto. . . . .	56
Figura 32 – Espectros emitidos por dois filmes de PMMA contendo a mesma densidade de $2.9 \times 10^{12} cm^{-3}$ e diferentes partículas (NPs de $TiO_2$ , linha sólida; NPs de Ag, linha tracejada). . . . .	57
Figura 33 – Solução coloidal contendo nanoesferas de ouro (sementes). . . . .	61
Figura 34 – Esquema representativo do método de crescimento mediado por sementes. . . . .	62
Figura 35 – Espectro de extinção linear das soluções coloidais de sementes e nanobastões de ouro; e dependência linear do LSP- $\ell$ em função da razão de aspecto. . . . .	66
Figura 36 – Microscopia eletrônica de transmissão de nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto. . . . .	67
Figura 37 – Histogramas de tamanhos de partículas para os coloides contendo nanobastões de ouro. . . . .	68
Figura 38 – Espectro de EDS das amostras contendo nanobastões de ouro depositadas em substrato de silício. . . . .	69
Figura 39 – Espectro FTIR de nanobastões de ouro (preto) e CTAB (azul). . . . .	70
Figura 40 – Difratoograma de raios-X de nanobastões de ouro. . . . .	71
Figura 41 – Aparato experimental para medidas de varredura z. . . . .	73
Figura 42 – Curvas de varredura Z com fenda aberta para nanobastões com RA= 3,4 ( $f = 1 \times 10^{-4}$ ) com diferentes intensidades. . . . .	74

Figura 43 – Traços de varredura Z com fenda aberta normalizados para nanobastões com RA= 3,4 obtidos para diferentes frações volumétricas e intensidades de pico do laser. . . . .	75
Figura 44 – Evolução dos perfis de varredura Z com fenda aberta em função da intensidade de entrada para nanobastões com RA=2,8 e RA=1,8. . . . .	77
Figura 45 – Curvas de varredura Z com fenda aberta para nanobastões com RA= 2,8; com diferentes frações volumétricas e intensidades incidentes. . . . .	78
Figura 46 – Curvas de varredura Z com fenda aberta para nanobastões com RA= 1,8; com diferentes frações volumétricas e intensidades incidentes. . . . .	79
Figura 47 – Curvas de varredura Z de fenda fechada para nanobastões de ouro com RA= 3,4; RA= 2,8 e RA= 1,8; em diferentes intensidades do laser incidente e $f = 1 \times 10^{-4}$ . . . . .	80
Figura 48 – Comportamento não linear da intensidade da luz espalhada versus a intensidade de entrada para nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto. . . . .	81
Figura 49 – Microscopia eletrônica de transmissão e histograma de nanoesferas de ouro. . . . .	83
Figura 50 – Espectros de extinção linear normalizados de dispersões coloidais de nanoesferas de ouro, nanobastões de ouro e Rh 6G . . . . .	84
Figura 51 – Aparato experimental para laser aleatório com nanobastões de ouro suspensos em uma solução etanólica de Rh 6G. . . . .	85
Figura 52 – Bandas de emissão de RL para nanobastões de ouro com RA=1,8; suspensos em Rh 6G, com intensidades abaixo e acima do limiar do RL. . . . .	86
Figura 53 – Intensidade de emissão e FWHM em função da energia de pulso de excitação para RL representado por dispersões coloidais de nanoesferas de ouro e nanobastões de ouro com $RA = 1,8$ e $RA = 3,4$ suspensas em solução etanólica de Rh 6G. . . . .	87
Figura 54 – Comportamento da intensidade da luz espalhada em função da energia de pulso incidente, para nanocolóides aquosos de ouro constituídos por nanoesferas e NBs com RA= 1,8 e RA= 3,4. . . . .	89
Figura 55 – Esquema ilustrativo da síntese de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> . . . . .	94
Figura 56 – Esquema ilustrativo da modificação de superfície das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> com APTES. . . . .	95
Figura 57 – Esquema ilustrativo do crescimento das nanopartículas de SiO <sub>2</sub> @Au nanoporosas. . . . .	96
Figura 58 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da sílica pura, (b) histograma de tamanho de partícula para o coloide contendo nanopartículas de sílica. . . . .	97
Figura 59 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanocascas porosas (SiO <sub>2</sub> @Au). . . . .	98

Figura 60 – (a) Extinção normalizada de rodamina 6G e nanopartículas de sílica, bem como emissão de fluorescência de rodamina 6G e (b) espectro de extinção das nanocascas de ouro porosas (Si@Au). . . . .	99
Figura 61 – Espectro de EDS da amostra contendo (a) NPs de SiO <sub>2</sub> e (b) nanocasca de ouro porosa. . . . .	100
Figura 62 – Espectro FTIR de SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> - funcionalizada e SiO <sub>2</sub> @Au. . . . .	101
Figura 63 – Potencial zeta para SiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> -APTES e SiO <sub>2</sub> @Au. . . . .	102
Figura 64 – Potencial zeta de NPs de SiO <sub>2</sub> funcionalizada com APTES em função do pH. . . . .	103
Figura 65 – Difratoograma de raios-X de nanocascas de ouro porosa. . . . .	104
Figura 66 – (a) Esquema experimental para geração de padrões de <i>speckle</i> e (b-f) perfis de intensidade transversal, na face de entrada da amostra, para: (b) feixe Gaussiano e padrões de <i>speckle</i> com ângulos de difusão de (c) 10 °, (d) 5 °, (e) 1 ° e (f) 0,5 °. . . . .	105
Figura 67 – Aparato experimental para o estudo de RLs bombeados com padrões de luz desordenados. . . . .	106
Figura 68 – Espectros de emissão normalizados e bombeados com fluências abaixo e acima do limiar de RL, bombeado por um padrão de luz desordenada	107
Figura 69 – Espectros de emissão de RL bombeados por diferentes padrões de luz desordenada. . . . .	108
Figura 70 – (a) Intensidade de emissão e (b) FWHM em função da fluência de excitação para RLs, representados por NPs de sílica suspensas em uma solução etanólica de Rodamina 6G, bombeadas por padrões de luz com diferentes contrastes. . . . .	109
Figura 71 – Influência do contraste de intensidade do feixe de bombeamento sob a intensidade de emissão do RL e na fluência do limiar RL. . . . .	110
Figura 72 – (a) Intensidade de emissão de RL em função da fluência de excitação, bombeados por feixe de luz com contraste 0,08; 0,15; 0,37 e 0,55. Os <i>insets</i> correspondem aos espectros de emissão RL para diferentes fluências incidentes, quando o bombeio é realizado pelo feixe com contraste de 0,55. (b) Influência do contraste do feixe de bombeamento na intensidade dos RLs e no limiar de fluência dos RLs. . . . .	111
Figura 73 – Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de prata pelo método poliol.	115
Figura 74 – Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de prata através do processo de nucleação heterogênea na superfície de nanocubos de cloreto de prata.	116
Figura 75 – Formação de complexo entre átomos de prata e PVP. . . . .	117
Figura 76 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de NFs-Ag. . . . .	118
Figura 77 – Espectro de EDS dos NFs-Ag. . . . .	119
Figura 78 – Difratoograma de NFs-Ag mediado por NaCl. . . . .	120

Figura 79 – Espectro FTIR de NFs-Ag. . . . .	121
Figura 80 – Espectro Raman da molécula de Rh 6G. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias. . . . .	122
Figura 81 – Espectro de absorção e emissão normalizada da Rh 6G pura e solução metanólica de NFs-Ag. . . . .	123
Figura 82 – Configuração experimental para medidas de padrões de speckle gerados pelo RLs com base em NFs-Ag. . . . .	124
Figura 83 – (a) Espectros de emissão de NFs-Ag suspensos em uma solução metanólica de Rh 6G, bombeada por um feixe gaussiano com $C = 0,08$ , e suas respectivas (b) intensidade de emissão e FWHM em função da fluência de excitação. . . . .	125
Figura 84 – Espectro de emissão do SRS-RL. . . . .	126
Figura 85 – Espectro de emissão do SRS-RL e espectro Raman. . . . .	127
Figura 86 – Dependência da fluência incidente na intensidade de emissão e na largura de banda, a 583 nm, para um RL bombeado com diferentes padrões de desordem de luz. . . . .	128
Figura 87 – Comportamento da intensidade de emissão SRS-RL e do limiar de fluência SRS-RL em função do contraste. . . . .	129
Figura 88 – Padrões de <i>speckle</i> emitidos pelo RL quando bombeados por feixes de luz desordenada com diferentes contrastes. . . . .	130

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Coefficientes de extinção linear e não linear para nanobastões com RA= 3,4; RA= 2,8 e RA= 1,8. . . . .	77
Tabela 2 –	Fator de intensificação do campo elétrico ( $\eta$ ), em 532 nm, como uma função da razão de aspecto de nanopartículas de ouro. . . . .	88
Tabela 3 –	Contraste de intensidade para os padrões de <i>speckle</i> gerados por diferentes difusores. . . . .	104
Tabela 4 –	Contraste de intensidade SRS-RL obtidos a partir da excitação com diferentes para padrões de <i>speckle</i> , gerados por diferentes difusores. . . .	129

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	(3-aminopropil) triethoxysilane
APTMS	3-aminopropyl-trimethoxysilane
AS	Absorção saturada
ASR	Absorção saturada reversa
CA	Fenda fechada
FWHM	Largura à meia altura
HON	Não linearidades de alta ordem
LSPR	Localized Surface Plasmon Resonance
NBs	Nanobastões
NCPs	Nanocompósitos plasmônicos
NCs	Nanocascas
NFs-Ag	Nanofios de prata
NL	Não linear
NPs	Nanopartículas
OA	Fenda aberta
RA	Razão de aspecto
RLs	lasers aleatórios

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
1.1	OBJETIVO DA TESE . . . . .	20
1.1.1	<b>Objetivo geral</b> . . . . .	20
1.1.2	<b>Objetivos específicos</b> . . . . .	21
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>22</b>
2.1	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS . . . . .	22
2.1.1	<b>Mecanismo de nucleação e crescimento de nanopartículas</b> . . . . .	23
2.1.2	<b>Ressonância de plásmon localizado na superfície</b> . . . . .	31
2.1.3	<b>Influência da morfologia e tamanho das nanopartículas na sintonização da LSPR</b> . . . . .	34
2.2	CONCEITOS BÁSICOS DA ÓPTICA NÃO LINEAR . . . . .	38
2.3	FENÔMENO DE LASER ALEATÓRIO . . . . .	47
2.4	NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM ÓPTICA NÃO LINEAR E LASER ALEATÓRIO . . . . .	53
<b>3</b>	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE NANOBASTÕES DE OURO</b>	<b>59</b>
3.1	INTRODUÇÃO . . . . .	59
3.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE NANOBASTÕES DE OURO . . . . .	60
3.3	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, COMPOSICIONAIS E MORFOLÓGICAS	65
3.3.1	<b>Espectroscopia de absorção óptica linear</b> . . . . .	65
3.3.2	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b> . . . . .	66
3.3.3	<b>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</b> . . . . .	69
3.3.4	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> . . . . .	69
3.3.5	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> . . . . .	71
3.3.6	<b>Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP- OES)</b> . . . . .	72
3.4	RESULTADOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE VARREDURA Z . . . . .	72
3.4.1	<b>Absorção óptica não linear</b> . . . . .	73
3.4.2	<b>Refração óptica não linear</b> . . . . .	78
3.4.3	<b>Espalhamento óptico não linear</b> . . . . .	80
<b>4</b>	<b>INFLUÊNCIA DA NÃO LINEARIDADE DE NANOESFERAS E NANOBASTÕES DE OURO PARA LASER ALEATÓRIO</b>	<b>82</b>
4.1	INTRODUÇÃO . . . . .	82
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .	83
4.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS . . . . .	85

4.4	DISCUSSÕES DOS RESULTADOS A PARTIR DA NÃO LINEARIDADE DE QUINTA ORDEM . . . . .	86
<b>5</b>	<b>NANOCASCAS POROSAS DE OURO EM LASER ALEATÓRIO BOMBADOS COM LUZ DESORDENADA</b>	<b>90</b>
5.1	INTRODUÇÃO . . . . .	90
5.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOCASCAS POROSAS DE OURO . . . . .	91
5.3	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS . .	97
<b>5.3.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b> . . . . .	97
<b>5.3.2</b>	<b>Espectroscopia de absorção óptica linear</b> . . . . .	98
<b>5.3.3</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</b> . . . . .	99
<b>5.3.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> . .	100
<b>5.3.5</b>	<b>Medida de potencial zeta</b> . . . . .	102
<b>5.3.6</b>	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> . . . . .	103
5.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS EXPERIMENTOS DE RL . . . . .	103
<b>6</b>	<b>NANOFIOS DE PRATA PARA LASER ALEATÓRIO E ESPALHAMENTO RAMAN ESTIMULADO</b>	<b>112</b>
6.1	INTRODUÇÃO . . . . .	112
6.2	MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS NANOFIOS DE PRATA . . . . .	113
6.3	CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLOGICAS . .	117
<b>6.3.1</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> . . . . .	117
<b>6.3.2</b>	<b>Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</b> . . . . .	118
<b>6.3.3</b>	<b>Difratometria de raios-X (DRX)</b> . . . . .	119
<b>6.3.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> . .	120
<b>6.3.5</b>	<b>Espectroscopia Raman</b> . . . . .	121
<b>6.3.6</b>	<b>Espectroscopia de extinção e absorção óptica linear</b> . . . . .	122
6.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	122
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>131</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>APÊNDICE A – BIOGRAFIA</b>	<b>155</b>
<b>B</b>	<b>APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS</b>	<b>156</b>
B.1	Lista de publicações . . . . .	156
B.2	Lista de conferências . . . . .	157

## 1 INTRODUÇÃO

Os grandes avanços em nanociência e nanotecnologia, nas últimas décadas, tem permitido o desenvolvimento de novas e mais eficientes técnicas de fabricação e caracterização de diversas classes de materiais em escala nanométrica. Uma especial atenção é dedicada às nanopartículas (NPs) plasmônicas, as quais correspondem a uma classe inovadora de materiais, baseados em NPs metálicas, que possuem a capacidade de adaptar sua resposta óptica quando submetidos a campos eletromagnéticos externos. O interesse no estudo das NPs plasmônicas pela comunidade científica é devido ao grande potencial de otimização das suas propriedades físicas, químicas e principalmente ópticas em comparação aos materiais volumares (*bulk*) produzidos a partir do mesmo metal. A origem por trás da habilidade de otimizar sua resposta óptica é associada ao fenômeno de Ressonância de Plásmon Localizado na Superfície (*LSPR, do inglês Localized Surface Plasmon Resonance*), o qual corresponde à oscilação coletiva dos elétrons livres de condução na superfície das NPs, quando estas interagem com campos externos (HSU et al., 2018). Tais características têm permitido o uso de NPs plasmônicas para inúmeras aplicações como sensores químicos e biológicos (SAHA et al., 2012), biofotônica (KHLEBTSOV, 2008), aproveitamento e armazenamento de energia solar (DU; TANG, 2016), e dispositivos plasmônicos (MAIER et al., 2003; MONTICONE; ALÙ, 2017; KAURANEN; ZAYATS, 2012; BROLO, 2012; HUANG, Y. et al., 2012).

Nanocompósitos plasmônicos (NCPs), constituídos por NPs de metais nobres, como ouro (Au) e prata (Ag), suspensas em um meio hospedeiro (solvente, matriz vítrea, etc), são amplamente utilizados em óptica e fotônica, devido a sua LSPR encontrar-se na região visível do espectro eletromagnético (MAYER; HAFNER, 2011). Tais bandas de plásmons das NPs plasmônicas, responsáveis por definir as propriedades ópticas do NCP, podem ser sintonizáveis através da manipulação da geometria e dimensões das NPs (dimensões e formas), bem como a natureza do meio hospedeiro (solvente, estabilizante, revestimento) (KELLY et al., 2003; MURPHY; SAU et al., 2005; GÓMEZ, L. et al., 2008). Além disso, a intensidade, bem como a velocidade de resposta óptica dos NCPs podem ser controladas pela mudança nos parâmetros de excitação luminosa (HSU et al., 2018; REYNA; ARAÚJO, 2017; L. KASSAB, 2018; KARMAKAR; RADEMANN; STEPANOV, 2016; LI; ZHU; WEI, 2016; ETRICH et al., 2014; MAYER; HAFNER, 2011), sendo capazes de exibir velocidades ultrarrápidas de cerca de poucos femtossegundos, com importantes contribuições em fotônica não linear (REYNA; ARAÚJO, 2017; YU; CAPASSO, 2014; YAO; LIU, 2014; KHURGIN; SUN, 2013; LEONHARDT, 2007).

Com base neste contexto, é notória a necessidade de desenvolver metodologias eficazes para controlar a resposta óptica dos NCPs que permitam aprimorar ou descobrir novas aplicações. Entre estas, as variações de tamanho, geometria e organização das NPs plasmônicas corresponde ao procedimento mais eficientemente utilizado para gerenciar as propriedades ópticas dos NCPs. Por exemplo, o uso de NPs plasmônicas anisotrópicas, como nanobastões (NBs), permite sintonizar a banda de LSP a partir da mudança na sua razão de aspecto, isto é a razão

entre o comprimento e o diâmetro da seção transversal dos NBs. Devido à geometria alongada dos NBs, em comparação às nanopartículas esféricas, existem dois modos normais correspondentes às oscilações de dipolo-elétrico: o modo longitudinal ( $LSP - \ell$ ) e o modo transversal ( $LSP - t$ ) associados aos eixos longo e curto dos NBs, respectivamente (MURPHY; SAU et al., 2005; CHEN, H. et al., 2013). As dimensões dos NBs determinam as regiões espectrais da ressonância de LSP, as quais podem ser previstas usando a teoria de Mie (JAIN et al., 2006). Tipicamente, para NPs maiores, as ressonâncias de LSP são deslocadas para o vermelho devido à redução na força de restauração como consequência do aumento da amplitude de oscilação. Devido a isso, o eixo longitudinal dos NBs é mais polarizável e, conseqüentemente, a ressonância de  $LSP - \ell$ , a qual observa-se em comprimentos de onda maiores, é mais sensível a mudanças na razão de aspecto (JAIN et al., 2006; OZA, G. et al., 2012). O procedimento de controle sobre o  $LSP - \ell$ , em NBs metálicos, é de grande relevância para o aprimoramento das propriedades de absorção e espalhamento com aplicações significativas em áreas como entrega de fármacos (ALKILANY et al., 2012), testes de diagnóstico de fluxo lateral (DYKMAN; KHLEBTSOV, 2012), imagem celular (HUANG, X. et al., 2006) e terapia fototérmica para câncer e lipoaspiração (ALKILANY et al., 2012). Estudos recentes revelam resultados importantes, por exemplo, em armazenamento de dados (ZHANG, Q. et al., 2018), laser aleatório sintonizável (WANG, Zhuoxian et al., 2016) e tecnologia de células solares (CUI et al., 2015).

O aumento considerável nas dimensões das NPs plasmônicas anisotrópicas, como a razão de aspecto, conduz a transformação de NBs metálicos em nanofios (NFs) metálicos (KHANAL; ZUBAREV, 2019). Tipicamente, NFs metálicos apresentam uma dimensão nanométrica (diâmetro transversal) e uma micrométrica (comprimento do fio). Conseqüentemente, as novas dimensões dos NFs, produzem grandes diferenças nas suas propriedades ópticas. Por exemplo, a contribuição dipolar associado ao eixo longitudinal não é claramente observado no espectro de extinção dos NFs metálicos, devido ao seu grande comprimento. No entanto, outras características tem sido reportadas, como a contribuição de quadrupolos (BECUCCI et al., 2018). As dimensões maiores dos NFs também favorecem o estudo do fenômeno de espalhamento, o qual é pouco provável de acontecer em NPs menores. Também, NFs metálicos apresentam alta condutividade, podendo ser utilizados como nano/micro eletrodos (HU; KIM et al., 2010), além de ter contribuições significativas em medicina devido a suas propriedades antibacterianas (JONES; DRAHEIM; ROLDO, 2018).

Como mencionado anteriormente, o revestimento das NPs plasmônicas também influencia as bandas de LSP e conseqüentemente suas propriedades ópticas. Tal revestimento não é apenas associado as moléculas usadas como estabilizantes das NPs, mas também pode acontecer a partir da deposição de um novo material na superfície das NPs. Nanocascas (NCs) feitas com NPs plasmônicas formam parte desta classe de nanomateriais. A depender do material e o tamanho do núcleo da NC, a largura da banda de extinção óptica pode ser estreita ou larga, envolvendo a maior parte do espectro de luz visível (BRITO-SILVA et al., 2013). Por exemplo, nanocascas feitas com núcleo de sílica (com tamanho de aproximadamente 100 nm) e casca fina de ouro (de

5 a 10 nm) são excelentes materiais para serem usados como nanoflúídos plasmônicos para aplicações em absorção de radiação solar (NEUMANN et al., 2012). Numa configuração similar, NCs depositadas em um substrato de silício tem sido utilizados para intensificar o sinal obtido na técnica SERS (do inglês - *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) (PARK; JANG, 2018). Por outro lado, NCs plasmônicas também tem sido estudadas amplamente para aplicações em *delivery* de fármacos (FAROOQ et al., 2018).

Na área de óptica não linear (NL), NCPs tem atraído grande atenção por apresentarem uma forte susceptibilidade óptica de terceira ordem e resposta NL ultrarrápida (KAURANEN; ZAYATS, 2012), além da habilidade de gerenciar sua resposta óptica NL variando parâmetros intrínsecos como tamanho, forma, fração volumétrica ocupada pelas NPs metálicas, meio hospedeiro, estabilizante, bem como características do laser incidente (GÓMEZ, L. A. et al., 2007; FALCÃO-FILHO; ARAÚJO; GALEMBECK et al., 2005; REYNA; ARAÚJO, 2014a). Neste regime, as propriedades ópticas dos NCPs são dependentes da intensidade do campo incidente, principalmente em altas intensidades (como as emitidas pelos lasers pulsados). A origem da resposta óptica NL dos NCPs excitados com lasers pulsados depende do tempo de duração do pulso. Com lasers de femtossegundos, a não linearidade pode surgir a partir de transições eletrônicas interbandas e intrabandas, os quais acontecem em tempos de resposta de dezenas de femtossegundos. Em picossegundos, a origem da não linearidade é associada a excitação por elétrons quentes próxima à ressonância LSP. Por outro lado, os efeitos térmicos podem ser dominantes quando são usados lasers contínuos ou longos pulsos de laser (nanossegundos) (ZHANG; WANG, 2017). Além da duração do pulso, as contribuições dos vários mecanismos dependem do comprimento de onda do laser que pode ser ressonante ou não ressonante com as possíveis transições eletrônicas do meio.

Em intensidades moderadas, a não linearidade de menor ordem em meios centrossimétricos corresponde à terceira ordem, responsável pelos fenômenos de refração, absorção e espalhamento não linear. Em NBs de ouro, foi reportado que dependendo da intensidade do laser incidente e do comprimento de onda de excitação, é possível observar uma mudança em seu comportamento de absorção NL de saturada (AS) para absorção saturada reversa (ASR) (GARCÍA-RAMÍREZ et al., 2015). O espalhamento NL e o fenômeno de refração de terceira ordem também foram relatados (OLESIK-BANSKA et al., 2012; TSUTSUI et al., 2011; GARCÍA-RAMÍREZ et al., 2015; DAI et al., 2017; CHEN, Y.-T. et al., 2016). Nestes casos, o comportamento plasmônico das NPs metálicas, que acentua o efeito de campo local no interior e nas vizinhanças das NPs, é um fator chave para a observação dos efeitos ópticos NLs.

Uma das técnicas mais utilizadas para medir as propriedades não lineares dos NCPs, estejam eles como materiais sólidos (em vidros) ou suspensões coloidais, é a técnica de varredura Z (*Z-scan*), desenvolvida por Sheik-Bahae e colaboradores em 1989 (SHEIK-BAHAE et al., 1990). Essa técnica que avalia as mudanças na transmitância da intensidade devido aos fenômenos não lineares, foi, e continua sendo amplamente utilizada devido à sua simplicidade experimental, obtenção de dados experimentais com alta precisão e fácil interpretação dos re-

sultados. Muitas das caracterizações das não linearidades de terceira ordem de NBs de ouro (OLESIK-BANSKA et al., 2012), NFs de prata (HAN et al., 2008), bem como NCs de ouro (WU et al., 2008), têm sido reportadas usando a técnica de varredura Z. No entanto, apesar do fato de que a susceptibilidade de terceira ordem descreve o comportamento óptico de NCPs centrossimétricos em intensidades moderadas, contribuições significativas de não linearidades de altas ordens (HON) tem sido relatadas usando também a técnica de varredura Z (REYNA; ARAÚJO, 2017; FALCÃO-FILHO; ARAÚJO; J. J. RODRIGUES, 2007). As contribuições de HON têm a capacidade de, em altas intensidades, influenciar o comportamento NL induzido pelas não linearidades de baixa ordem, bem como originar novos fenômenos como relatado em (REYNA; ARAÚJO, 2017, 2014b; REYNA; JORGE; ARAÚJO, 2014). No entanto, embora o tópico de HON tenha sido estudado em alguns NCPs (REYNA; ARAÚJO, 2017), sua pesquisa continua sendo importante para o entendimento de novos fenômenos ópticos, além de aumentar o número de aplicações na fabricação de dispositivos ópticos e fotônicos.

Ainda na área de óptica e fotônica, porém a partir de outro tópico de pesquisa, NPs plasmônicas, em soluções coloidais, podem atuar como centros espalhadores ou intensificadores de campo local para aplicações em lasers aleatórios (RLs). RLs são fontes de luz laser que ao invés de alcançar sua retroalimentação óptica através das múltiplas idas e vindas dos fótons emitidos estimuladamente no interior de uma cavidade óptica, utilizam múltiplos espalhamentos de luz induzidos por um meio espalhador. O RL previsto teoricamente por Letokhov em 1967 (LETOKHOV, 1968), foi observado experimentalmente em 1993 por Gouedard e colaboradores (GOUEDARD et al., 1993) usando nanocristais de neodímio como partículas espalhadoras. Entretanto, NPs plasmônicas, quando misturadas com soluções de corantes, que atuam como meio de ganho, podem além de produzir os múltiplos espalhamentos, favorecer a absorção e amplificação da emissão de luz estimulada devido ao efeito de campo local nas proximidades da superfície das NPs. A ação das NPs plasmônicas pode acarretar a otimização da performance de um RL, por apresentar um estreitamento significativo na banda de emissão em menores energias de bombeamento (limiar do RL), bem como incrementar significativamente a intensidade da luz emitida (DOMINGUEZ et al., 2011).

## 1.1 OBJETIVO DA TESE

### 1.1.1 Objetivo geral

Esta tese tem como objetivo geral fornecer um estudo sobre a fabricação, caracterização e avaliação da influência da morfologias e tamanho de diversos tipos de nanopartículas metálicas sobre as propriedades ópticas lineares e não lineares de nanocompósitos plasmônicos. Experiências foram projetadas para demonstrar a importância do efeito plasmônico das NPs sobre as não linearidades de altas ordens e a performance de lasers aleatórios.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Considerando o ponto de vista da Ciência de Materiais, a tese visa os seguintes objetivos:

- Sintetizar NPs plasmônicas com diferentes morfologias e tamanhos tais como: nanoesferas de ouro, NBs de ouro com diferentes razões de aspecto, NCs porosas de ouro com núcleo de sílica e NFs de prata;
- Discutir os mecanismos de nucleação, crescimento e estabilidade coloidal das NPs plasmônicas com diferentes morfologias;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, estruturais e composicionais (qualitativa e quantitativa) das NPs plasmônicas;

Referente ao estudo das propriedades e aplicações ópticas, os seguintes objetivos foram abordados:

- Caracterizar as propriedades ópticas lineares dos NCPs a partir da técnica de espectroscopia de absorção linear;
- Investigar as propriedades ópticas não lineares dos coloides contendo NBs de ouro com diferentes razões de aspecto;
- Avaliar a influência do espalhamento não linear de ordem superior dos NBs de ouro na performance de RLs;
- Comparar a ação das NCs porosas de ouro com núcleo dielétrico versus partícula dielétrica em aplicações de RLs, bombeadas por feixes com padrão de luz desordenada;
- Estudar o comportamento óptico de NFs de prata em RLs e espalhamento Raman estimulado bombeados por feixes com padrão de luz desordenada.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

As NPs metálicas são materiais que apresentam em sua composição átomos de elementos químicos metálicos e que, quando sintetizados, apresentam dimensões na faixa de 10 nm a 100 nm. Essas partículas apresentam propriedades promissoras que não estão presentes nos mesmos materiais na forma volumar, tais como: baixos pontos de fusão, alta área superficial, propriedades ópticas específicas, etc. Muitas dessas propriedades se apresentam em função do tamanho, morfologia e composição dessas nanopartículas.

O uso de nanomateriais metálicos não é vista como uma prática recente. Na antiguidade, partículas de Au e Ag com dimensões nanométricas e características morfológicas específicas eram utilizadas como material principal para definir cores características de janelas de catedrais [Figura 1(a)] e vitrais de copos de bebidas, como a taça de Lycurgus [Figura 1(b)] (QAZI; JAVAID, 2016).

Figura 1 – (a) Catedral Notre-Dame de Chartres (França) (b) Taça de Lycurgus.



Fonte: (QAZI; JAVAID, 2016)

O motivo pelo qual NPs metálicas foram utilizadas para tais aplicações está intimamente ligado a uma característica marcante das nanopartículas com composição metálica. Quando em soluções coloidais, essas NPs de morfologias e/ou dimensões específicas apresentam variação de coloração à medida que o tamanho da partícula é modificado. Essas variações de coloração são decorrentes de fenômenos de espalhamento e/ou absorção de luz quando um campo eletromagnético com comprimentos de onda específicos incide sobre a superfície do material onde essas NPs estão incorporadas. Os fenômenos de espalhamento e absorção dependem fortemente da geometria, tamanho e meio hospedeiro em que as partículas estão inseridas.

Um exemplo típico das diferentes propriedades ópticas das NPs metálicas é mostrado na Figura 1(b), a qual apresenta a taça de Lycurgus que exibe coloração diferente quando iluminada externamente ou internamente. Esse comportamento é decorrente de outros dois fenômenos físicos bem conhecidos, denominados reflexão e refração. Quando iluminada no seu interior, a

taça apresenta coloração vermelha (refração), e quando iluminada na parte externa, apresenta coloração verde musgo (reflexão). Este comportamento é devido à presença de nanopartículas de uma liga ouro-prata hospedadas no vidro que forma a taça.

O uso das NPs metálicas na antiguidade não foi restrito apenas à coloração de objetos. Ainda de acordo com perspectivas históricas, as nanopartículas de prata eram vistas como símbolo de pureza e eram utilizadas para fins medicinais e cura de doenças por apresentarem propriedades antibacterianas e antissépticas. As nanopartículas de ouro também foram consideradas como nanomateriais com forte atividade antimicrobiana e foram adotadas na medicina moderna (QAZI; JAVAID, 2016; K et al., 2018).

Foi apenas em meados de 1850, com os estudos de Faraday, que as NPs metálicas foram vistas como materiais essenciais para estudo de diversos fenômenos físicos. Apesar dos grandes avanços da nanotecnologia para fabricação de diversos tipos de nanomateriais, ainda é crescente o interesse por métodos de síntese que permitam alto rendimento, fácil reprodutibilidade e controle de tamanho e morfologia das nanopartículas. Dependendo do método e parâmetros de síntese empregados, diversos materiais podem ser obtidos com morfologias bem definidas, tais como: nanofios, nanobarras, nanoesponjas, nanoesferas, nanobastões, nanoprismas, etc. Um dos métodos de síntese mais comum e amplamente usado para obtenção de nanopartículas metálicas é denominado método por redução química. Este método inclui o uso de um precursor do elemento metálico e um agente redutor responsável pela formação da partícula metálica. O grande benefício deste processo de síntese química é a fácil reprodutibilidade, controle de tamanho, estabilidade e monodispersividade.

Em especial, NPs de metais nobres (Au, Ag, Cu, Pt) têm sido amplamente estudadas por apresentar características específicas. A característica mais relevante é a excitação de *Plásmons*, responsáveis por definir suas propriedades ópticas frente a interação com campos eletromagnéticos. Uma peculiaridade das NPs metálicas é que ao modificar a sua geometria, tamanho, composições ou até mesmo acrescentar moléculas químicas à sua superfície, estas apresentam diferentes respostas ópticas. A grande capacidade por sintonizar suas propriedades ópticas direciona esse tipo de material a inúmeras possibilidades de utilização que perpassa desde a aplicações químicas e físicas até aplicações em medicina.

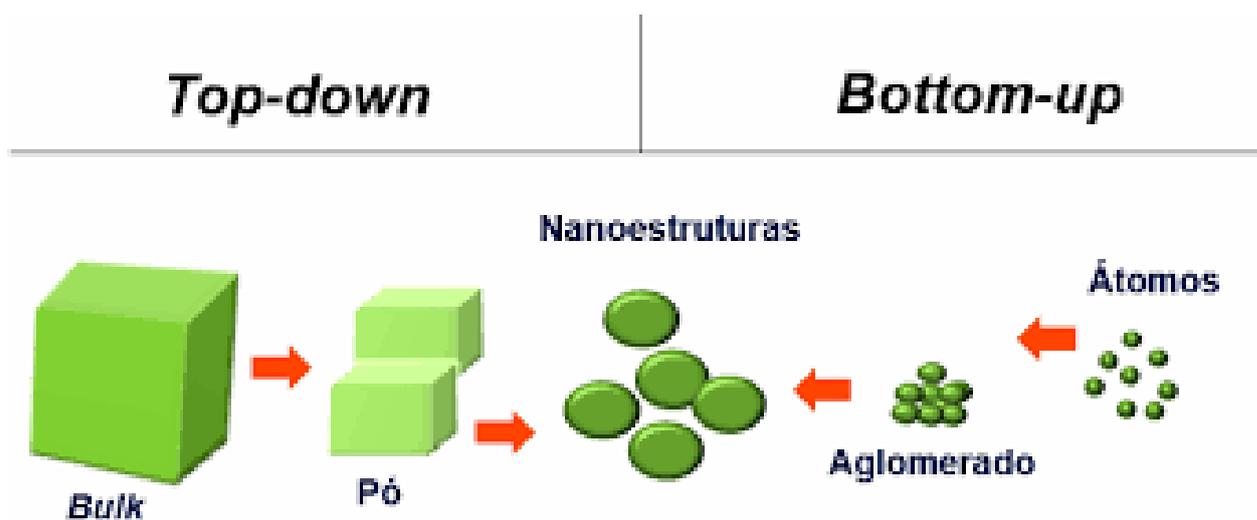
### **2.1.1 Mecanismo de nucleação e crescimento de nanopartículas**

Com o grande interesse em explorar as propriedades físicas e químicas das NPs metálicas, muitos métodos de síntese foram desenvolvidos ao longo dos anos com o objetivo de alcançar a fabricação de NPs com controle de tamanho, concentração e morfologia. Atualmente, existem vários métodos físicos e químicos capazes de produzir NPs metálicas, alguns exemplos são a síntese eletroquímica, fotoquímica, sputtering, CVD (*Chemical Vapor Deposition*)/MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), síntese por microondas, ablação laser, método de redução química em solução, entre outros. Tais sínteses são comumente utilizadas para a preparação e/ou estabilização de NPs metálicas.

A seleção dos métodos de preparação de NPs metálicas é de considerável importância, porque durante a síntese, processos como a cinética de interação do íon metálico com o agente redutor e a adsorção do agente estabilizante pela NP, bem como várias outras técnicas experimentais, apresentam forte influência na estabilidade da morfologia e nas suas propriedades físico-químicas (VIJAYAKUMAR et al., 2013) e ópticas (JAYABAL et al., 2015).

Existem duas abordagens básicas usadas na síntese de NPs metálicas: *top-down* e *bottom-up*. Na abordagem *top-down*, precursores macroscópicos e técnicas sofisticadas são utilizados para diminuir consideravelmente as dimensões de um material a granel ou incorporar características em nanoescala a eles. Nesta abordagem se incluem, por exemplo, as técnicas de evaporação térmica e sputtering. A abordagem *bottom-up*, por outro lado, baseia-se no crescimento de nanomateriais a partir de átomos que se comportam como blocos de construção. Aqui se incluem, por exemplo, os métodos de síntese química, no qual se enquadram o método de crescimento mediado por sementes e o método poliol, métodos estes que serão amplamente explorados nesta tese. Essas abordagens apresentam vantagens e desvantagens. De modo geral, um dos maiores problemas dos processos que adotam a abordagem *top-down* está na homogeneidade das partículas obtidas. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* gera nanoestruturas, após a devida otimização dos parâmetros de síntese, com maior controle de forma e tamanho, já que a abordagem permite a construção das nanopartículas a partir de átomo por átomo e molécula por molécula, mantendo um controle sobre a síntese (GUOZHONG CAO, 2011). A Figura 2 exibe uma representação das abordagens *top-down* e *bottom-up*.

Figura 2 – Abordagens *top-down* e *bottom-up* para produzir nanomateriais controlados.



Fonte: (DIAS, 2015)

No método de redução química em solução, a reação ocorre em fase líquida e as nanopartículas são quimicamente sintetizadas em forma de suspensão coloidal contendo: o precursor dos íons metálicos, o agente redutor, o agente estabilizante da nanopartícula e o solvente (BRUST et al., 1994; RODRIGUEZ et al., 1996). A grande vantagem de sínteses coloidais é o elevado

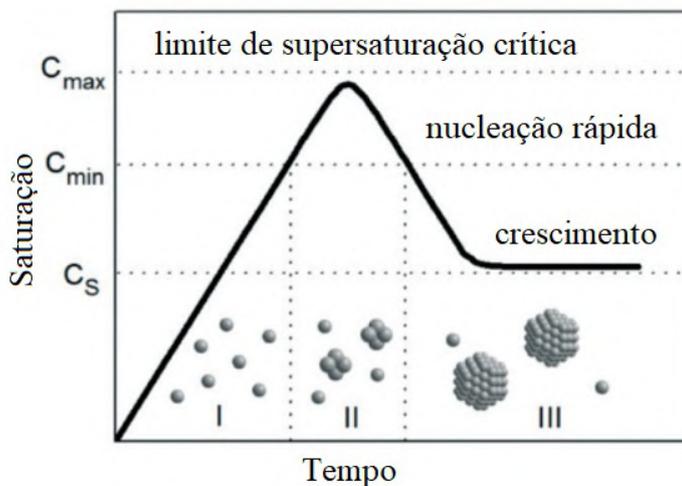
rendimento com bom controle de tamanho, forma, cristalinidade, morfologia e composição a um custo razoavelmente baixo. Esse método de síntese oferece ainda vantagens particulares como a fácil estabilização, fácil processo de purificação, simples funcionalização de superfície e versatilidade no controle de parâmetros experimentais (temperatura, natureza dos precursores, estabilizantes, solventes, agentes redutores, suas razões molares, concentrações, etc.) (XIA et al., 2008).

Em suspensões coloidais constituídas por uma fase sólida (como as nanopartículas metálicas), suspensas numa segunda fase líquida (solvente químico), a morfologia e tamanho das NPs metálicas podem ser controlados monitorando-se a termodinâmica e cinética da reação. Com base nesses parâmetros, algumas teorias, como as formuladas por LaMer e Ostwald, foram desenvolvidas para entender o processo de formação de nanopartículas a partir da evolução da concentração atômica em função do tempo. Tipicamente, a síntese de coloides contendo NPs metálicas pode ser dividida em dois processos: a nucleação e o crescimento. A nucleação é o processo pelo qual os núcleos atuam como blocos de construção para o crescimento do cristal. Em geral, os átomos podem seguir duas rotas distintas: nucleação homogênea (ou autonucleação) para gerar núcleos/sementes; e nucleação heterogênea, processo que envolve a deposição de átomos na superfície de sementes ou superfícies pré-existentes no meio (LEITE; RIBEIRO, 2012; THANH; MACLEAN; MAHIDDINE, 2014).

Resumidamente, a formação do coloide ocorre quando um precursor metálico é reduzido gerando átomos de valência zero. O processo de nucleação pode ser explicado a partir do mecanismo de LaMer e colaboradores, proposto na década de 50 (LAMER; DINEGAR, 1950). De acordo com a Ref. (LAMER; DINEGAR, 1950), na síntese de coloides de NPs metálicas, a concentração de átomos metálicos aumenta constantemente com o tempo, à medida que o precursor é reduzido. Quando a concentração de átomos atinge o ponto de supersaturação mínimo, os átomos começam a agregar-se em pequenos aglomerados (núcleos) por meio de autonucleação, ou seja, nucleação homogênea. Uma vez formados, o tamanho desses vários núcleos aumenta de forma acelerada e a concentração de átomos do metal em solução cai consideravelmente. Quando a concentração de átomos cai abaixo do nível de supersaturação mínima, nenhum evento de nucleação adicional ocorrerá. A partir deste ponto, com o contínuo fornecimento de átomos por meio da redução do precursor, os núcleos crescerão em nanocristais de tamanho cada vez maior, até que um estado de equilíbrio seja alcançado entre os átomos na superfície do nanocristal e os átomos na solução. Esses processos de nucleação e crescimento podem ser visualizados na curva de LaMer, ilustrada na Figura 3.

Como mencionado anteriormente, na condição de supersaturação, os primeiros núcleos são muito pequenos, de tal forma que existem mais átomos na sua superfície do que na totalidade do núcleo, apresentando uma energia livre elevada. De acordo com Mullin (CRYSTALLISATION. . . , 2002), a nucleação homogênea é considerada um processo termodinâmico conduzido pela supersaturação de átomos na solução, no qual o comportamento dos átomos é governado pela energia livre total ( $\Delta G$ ). Para partículas esféricas,  $\Delta G$  é definido como a soma das ener-

Figura 3 – Variações na concentração de átomos em solução em função do tempo durante os estágios de geração de átomos, nucleação e crescimento das nanopartículas.



Fonte: (POLTE, 2015)

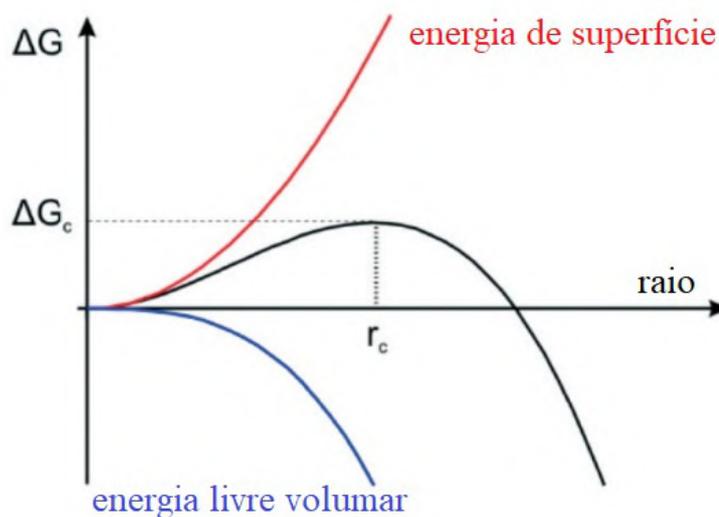
gias livres devido a formação do novo volume e da nova superfície criada, de acordo com a equação:  $\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma$ , onde  $r$  e  $\gamma$  são o raio e a energia superficial da partícula por unidade de área, respectivamente;  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura,  $V$  é o volume molecular da espécie precipitada e  $S$  é a razão de saturação. Entende-se por razão de saturação, a divisão entre a concentração de átomos em solução e a concentração de átomos em equilíbrio.

Quando existem mais átomos em solução que em equilíbrio, ou seja,  $S > 1$ , a energia livre total do sistema tem um máximo positivo para um raio específico, chamado de raio crítico ( $r_c$ ). A energia livre associada ao raio crítico corresponde a energia livre de ativação para a nucleação homogênea, como mostra a Figura 4. Núcleos com tamanho menor que o raio crítico serão dissolvidos novamente na solução. Por outro lado, núcleos maiores que o raio crítico apresentam redução em sua energia livre e irão formar núcleos estáveis que darão origem as partículas.

A nucleação heterogênea está relacionada com a formação de núcleos em superfícies preferenciais, devido a presença de outras partículas ou materiais com a mesma (ou diferente) composição. A suposição básica para explicar este tipo de nucleação é que, comparada a nucleação homogênea, a nucleação heterogênea necessita de menor energia de ativação, visto que as superfícies preferenciais tornam mais provável a nucleação, nesses locais. Como consequência, as nucleações heterogêneas ocorrem com maior frequência. Na síntese de nanopartículas metálicas anisotrópicas, como os nanofios de prata, descritas nesta tese, a nucleação heterogênea é considerada como o mecanismo dominante para a formação dessas NPs.

O modelo de LaMer, ilustrado na Figura 3, é interpretado para a síntese de partículas monodispersas e envolve um conceito de separação de nucleação e crescimento. Para explicar os mecanismos de crescimento de NPs, modelos teóricos para o crescimento real dos núcleos são

Figura 4 – Dependência da energia livre dos átomos,  $\Delta G$ , em função do raio,  $r$  de acordo com a teoria de nucleação. A curva tem um máximo de energia livre,  $\Delta G_c$ , em um raio crítico,  $r_c$ , que define as primeiras partículas estáveis - os núcleos.



Fonte: (POLTE, 2015)

necessários para prever a distribuição de tamanho final.

É importante salientar que nos últimos 70 anos o modelo de LaMer tem sido uma das explicações qualitativas mais citadas para descrever a nucleação e o crescimento de partículas coloidais e nanopartículas. A equação quantitativa correspondente ao modelo de LaMer para o crescimento de partículas é representada como:

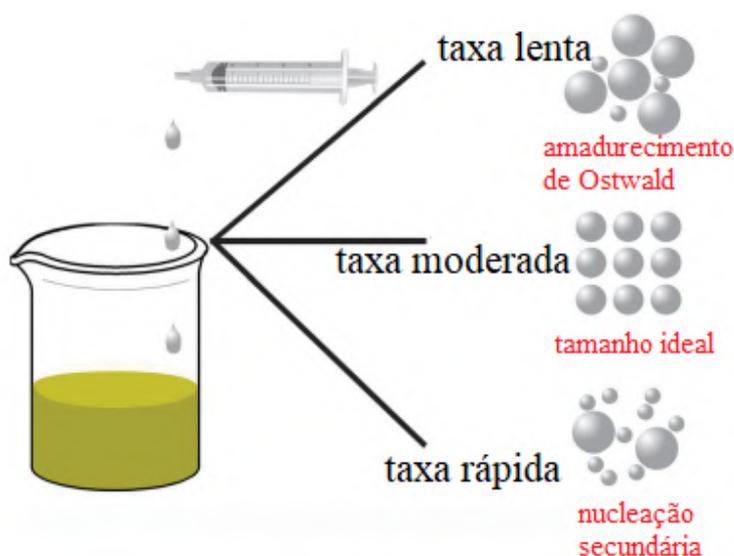
$$\frac{d}{dt}(x^2) = [C_{ss} - C_s(t)] \frac{2D}{\rho} - \frac{2D}{h^3} x^3, \quad (2.1)$$

onde  $C_{ss}$  é a concentração de supersaturação,  $C_s(t)$  é a concentração do "monômero" solúvel acima da concentração de saturação em função do tempo,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $\rho$  é a densidade aparente do enxofre elementar,  $h$  é o raio da esfera e  $x$  é o raio do núcleo. No entanto, as citações referentes ao modelo de LaMer não levam em consideração a formação de partículas associada à equação diferencial 2.1, o que, portanto, permitiria o ajuste de dados cinéticos. Um artigo recente [(WHITEHEAD; ÖZKAR; FINKE, 2019)] mostra que a partir de uma pesquisa minuciosa da literatura é possível identificar que em 70 anos de modelo LaMer, a equação diferencial 2.1 para ajustar o tamanho das partículas em função do tempo foi utilizado apenas uma única vez, pelo mesmo LaMer [(LAMER; DINEGAR, 1950)]. Isto mostra que apesar do modelo de LaMer postular uma explicação criativa para a cinética de nucleação e crescimento de nanopartículas, a falta de uso da equação de LaMer revela que refutações ao modelo proposto nunca foram pensadas. Portanto, novos modelos qualitativos precisam ser desenvolvidos para explicar a formação de diferentes tipos de nanomateriais.

Logo depois de LaMer propôr seu mecanismo, Reiss (REISS, 1951) desenvolveu um modelo de crescimento conhecido como "crescimento por difusão" no qual a taxa de crescimento

das partículas esféricas depende exclusivamente do fluxo de monômeros fornecido às partículas. Howard Reiss deduziu que quando há alta concentração de reagente e um controle da taxa de difusão dos monômeros, as partículas menores tendem a crescer mais rapidamente se comparadas as partículas maiores e isso ocasiona um estreitamento na distribuição de tamanho. No entanto, o mecanismo proposto por Reiss foi muito simplificado por não incluir outros efeitos, como agregação, coalescência ou dissolução (amadurecimento de Ostwald). Por este motivo, o mecanismo proposto por Reiss foi ampliado por Ocaña e Sugimoto *et al.* (SUGIMOTO, 1987), incluindo efeitos de agregação e dissolução nos estágios de crescimento e considerando que o tamanho dos germes iniciais e das partículas menores tem influência na distribuição de tamanho. No modelo proposto por Ocaña, a etapa de nucleação é rápida e agregação das partículas pequenas ou germes iniciais são responsáveis pela ocorrência do crescimento. No modelo de Sugimoto, a etapa de nucleação é muito lenta, levando à formação de germes polidispersos. Neste último caso, o crescimento é, então, explicado através da amadurecimento de Ostwald, em que as partículas presentes na suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores.

Baseado nos mecanismos de crescimento mencionados anteriormente, Zong *et al.* (ZONG et al., 2014) reportaram que, nos processos de crescimento mediado por sementes, utilizado nesta tese para preparação de NPs, o crescimento e a distribuição de tamanho podem ser ajustados controlando a taxa de adição de reagentes na reação, como ilustrado na Figura 5. Quando a taxa de adição é lenta, o mecanismo de reação envolvido é o processo de amadurecimento de Ostwald. Neste caso observa-se larga distribuição de tamanhos levando em consideração que neste processo partículas menores são “engolidas” por partículas maiores. Ao aumentar a taxa de adição, a reação apresenta um crescimento controlado por difusão que produz nanocristais uniformes numa concentração relativamente alta. Mas se a concentração é maior que a



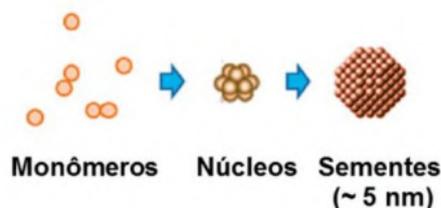
Fonte: (ZONG et al., 2014)

concentração crítica em alguma taxa de adição, nucleações adicionais ocorrem na solução.

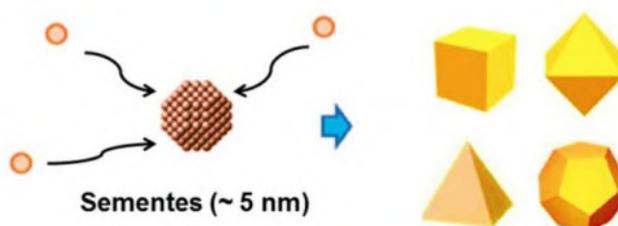
Uma importante estratégia para se obter maior controle das etapas de formação de nanopartículas (principalmente anisotrópicas) é prepará-las através do método de crescimento mediado por sementes. Essa estratégia separa as etapas de nucleação e crescimento, ou seja, primeiro se obtém os núcleos ou nanopartículas bem pequenas (**síntese 1**) e depois, numa segunda etapa, o crescimento da partícula é alcançado através da solução de crescimento (**síntese 2**), utilizando as sementes preparadas na primeira etapa, as quais atuam como superfícies para deposição de novos átomos até que alcance o tamanho desejado (ver Figura 6). Essa estratégia será discutida na seção 3.2 desta tese.

Figura 6 – Ilustração da estratégia de síntese de nanopartículas pelo método de crescimento mediado por sementes.

### Síntese 1: Estágio de nucleação



### Síntese 2: Crescimento – Adição Molecular



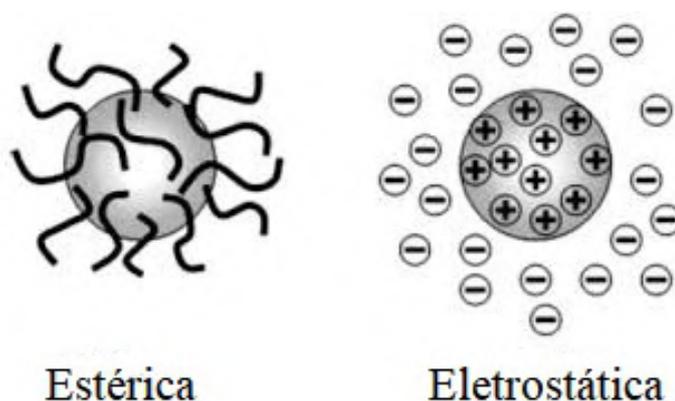
Fonte: Adaptado de (ZANG et al., 2015)

Além dos mecanismos de crescimento mencionados acima, as partículas podem crescer via agregação com outras partículas. Isto é chamado de crescimento secundário. As nanopartículas, mesmo após o processo de crescimento, ainda não são termodinamicamente estáveis. Dessa forma, elas tendem a se agregar ao combinar com outros núcleos menores e instáveis. Isso pode ser evitado quando, no método de síntese, moléculas químicas ou cascas orgânicas/inorgânicas, por exemplo, são utilizadas para dar maior estabilidade a estas partículas, evitando agregações subsequentes.

Em geral, existem duas formas de estabilizar nanopartículas como sistemas coloidais: estabilização eletrostática e estabilização estérica. Na estabilização eletrostática utiliza-se compostos iônicos. A adsorção desses compostos na superfície das nanopartículas irá gerar uma dupla camada elétrica no entorno da partícula e isso resultará na repulsão Coulombiana entre as partículas. Se o potencial elétrico associado à dupla camada for suficientemente elevado,

então a repulsão eletrostática entre as partículas vai impedir a sua agregação. Uma outra forma de estabilizar partículas coloidais, geralmente nanopartículas metálicas e óxidos, é através da ancoragem de macromoléculas na superfície, tais como moléculas de polímeros ou surfactantes. Essas moléculas proporcionam uma camada protetora, promovendo uma repulsão através do impedimento estérico causado pelas partículas (ROUCOUX; SCHULZ; PATIN, 2002). A Figura 7 exibe uma representação esquemática das estabilizações estérica e eletrostática.

Figura 7 – Representação das estabilizações estéricas e eletrostáticas.

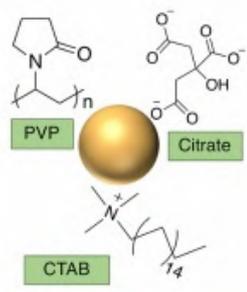
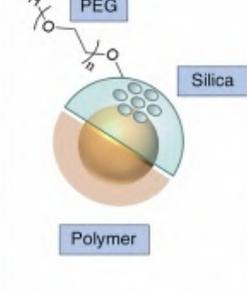
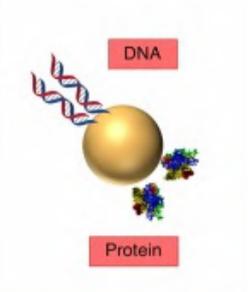
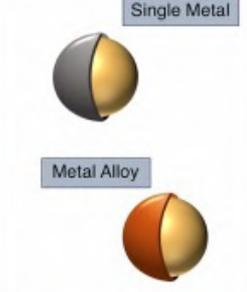


Fonte: Adaptado de (ROUCOUX; SCHULZ; PATIN, 2002).

Do ponto de vista plasmônico, a “vida” das nanopartículas metálicas pode ser dividida em três etapas: preparação, armazenamento e aplicação. Especialmente para as NPs de composição metálica, cujo o tamanho, morfologia e estabilidade química são determinantes na performance plasmônica, a conservação das características físicas e químicas das partículas é crítica e deve ser cuidadosamente preservada. Na maioria dos casos, o modo como as nanopartículas são preparadas está profundamente associado ao modo como são estabilizadas. Nos métodos de síntese química, os agentes estabilizantes devem estar presentes durante e após a nucleação e crescimento para manter as nanopartículas com estabilidade coloidal. Sem estabilizantes adequados, NPs metálicas podem agregar ou dissolver, resultando em perda de funcionalidade plasmônica. Os estabilizantes iniciais podem ser substituídos por outros estabilizantes mais robustos específicos para as necessidades de uma determinada aplicação. As nanopartículas de ouro utilizadas nesta tese, por exemplo, são preparadas com surfactantes durante o processo de síntese. Essas moléculas de surfactantes atuam como template da morfologia e agente estabilizador, conservando a geometria e estabilidade química das partículas em suspensão. A depender das aplicações que serão feitas com estas partículas, outros funcionalizantes secundários podem ser utilizados, como por exemplo cascas de sílica, que tornam as partículas metálicas mais resistentes a efeitos térmicos causados por feixes de laser com alta energia. Outros exemplos de funcionalizantes podem ser visualizados na Figura 8, no qual cada ligante é propositalmente utilizado a depender da aplicação à qual o material é direcionado.

Do ponto de vista de afinidade química, algumas partículas são mais estáveis em solventes específicos a depender da molécula estabilizante presente na sua superfície. Por exemplo,

Figura 8 – Diferentes agentes estabilizantes utilizados na preparação de nanopartículas metálicas .

Ligantes e surfactantes convencionais	Cascas orgânicas/inorgânicas	Ligantes biomoleculares	Cascas metálicas
 <p>PVP</p> <p>Citrate</p> <p>CTAB</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reversibility</li> <li>• Morphology guide</li> </ul>	 <p>PEG</p> <p>Silica</p> <p>Polymer</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• High colloidal stability</li> <li>• Facile functionalization</li> </ul>	 <p>DNA</p> <p>Protein</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• High biocompatibility</li> <li>• Programmable assembly</li> </ul>	 <p>Single Metal</p> <p>Metal Alloy</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Core-shell chemical interaction</li> </ul>

Fonte:(KANG et al., 2018)

nanopartículas de ouro estabilizadas com surfactante CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) ou citrato de sódio apresentam maior estabilidade em água (solvente inorgânico). No entanto, é possível tornar as mesmas nanopartículas estáveis em solvente de natureza orgânica (álcool, acetona, outros), mas para isso torna-se necessário fazer uma funcionalização com outro tipo de molécula (geralmente um composto organossufurado ou tiol). As nanopartículas de ouro não têm afinidade química com sílica ( $\text{SiO}_2$ ), dificultando preparação de nanopartículas do tipo  $\text{SiO}_2$ -Au core-shell. Por este motivo, nos métodos de síntese de estruturas deste tipo, funcionalização intermediária com moléculas específicas (APTMS ou APTES) devem ser realizadas para favorecer a formação da camada de sílica à superfície do metal.

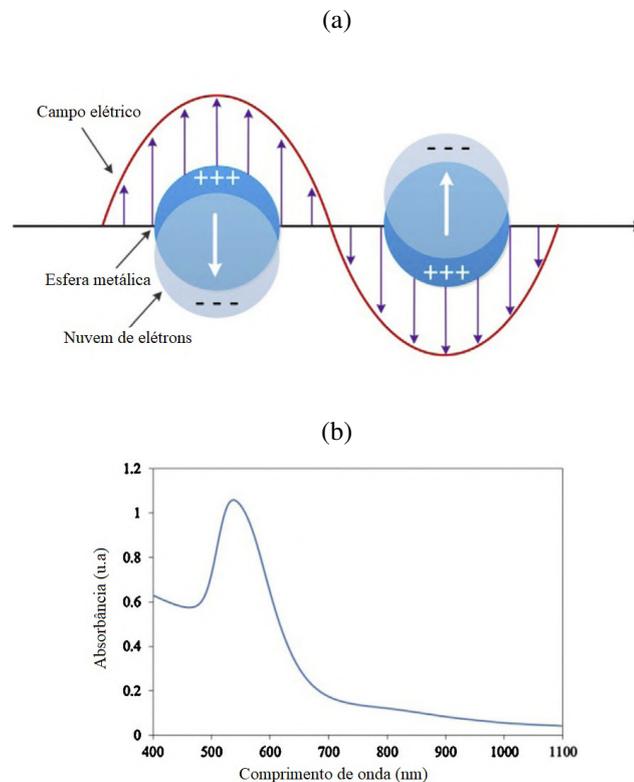
### 2.1.2 Ressonância de plásmon localizado na superfície

Quando um feixe de luz interage com NPs metálicas, o campo eletromagnético do feixe incidente induz uma oscilação coerente coletiva dos elétrons de condução presentes na superfície das NPs, chamado de *Plásmons Localizado na Superfície (LSP, Localized Surface Plasmon)*. Quando a frequência da oscilação desses elétrons superficiais coincide com a frequência óptica incidente, a amplitude da oscilação dos elétrons é máxima, caracterizando um fenômeno físico conhecido como *Ressonância de LSP*.

De forma geral, o plásmon é definido como a oscilação dos elétrons de condução das NPs metálicas quando essas interagem com um campo óptico. Essa oscilação é justificada devido ao fato de que os metais possuem um sistema de íons positivos formadores da rede cristalina e apresentam uma banda de condução semi-preenchida com elétrons, os elétrons livres. Esses elétrons livres, presentes na superfície do metal, podem mover-se facilmente quando um campo óptico externo interage com o metal, ocasionando uma oscilação que depende fortemente do campo óptico aplicado.

Já a Ressonância de LSP ocorre quando o campo elétrico da luz incidente interage com os elétrons livres do metal, levando a uma separação dipolar de cargas. Essa separação dipolar é considerada energeticamente desfavorável e tende a voltar ao seu estado inicial devido à força de atração Coulombiana que atua como uma força restauradora fazendo com que os elétrons se movam na direção oposta à direção definida pelo campo de radiação. Em outras palavras, em intervalos muito curtos de tempo, os elétrons superficiais acumulam-se em maior densidade em uma única extremidade da partícula, gerando ausência de elétrons na outra extremidade (separação dipolar), conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – (a) Esquema da oscilação do plásmon para partículas metálicas esféricas (isotrópicas), que mostra a formação da separação dipolar com a incidência do campo elétrico. (b) banda de plásmon característica de partícula isotrópica (esfera).

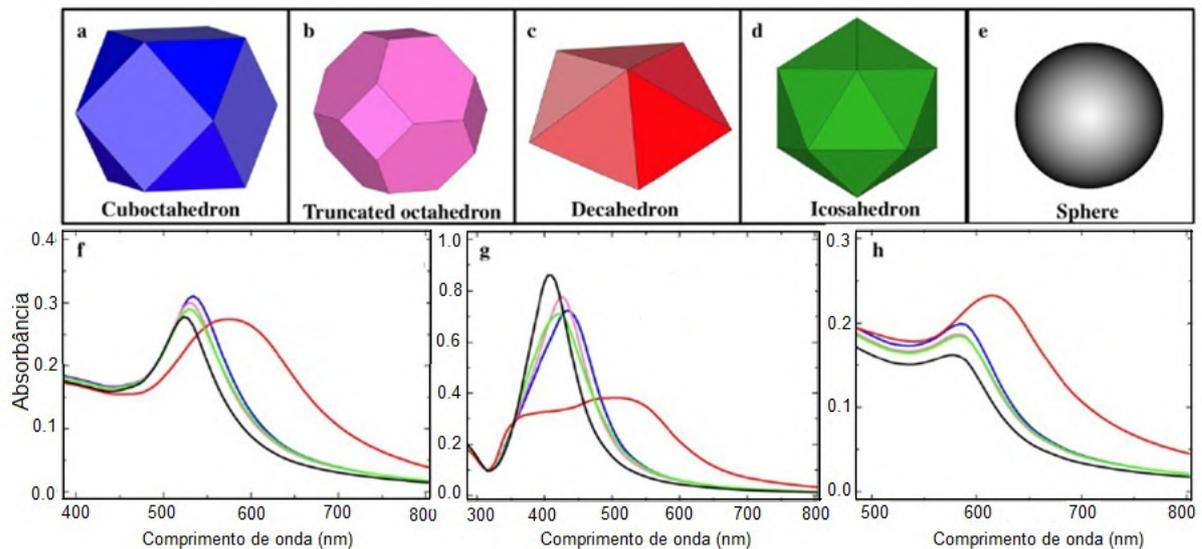


Fonte: (CAO; SUN; GRATTAN, 2014)

As NPs são capazes de absorver luz com comprimentos de ondas muito maiores que suas dimensões ( $d \ll \lambda$ ). As NPs de diferentes formas, tamanhos e composições mostram diferentes plásmons que pode variar ao longo do espectro. NPs esféricas de Au e Ag, por exemplo, são consideradas isotrópicas, apresentando uma única banda de plásmon de superfície que é característica dessa morfologia. O LSP está tão intimamente relacionado com a geometria das NPs que qualquer mudança na superfície da mesma é capaz de causar uma mudança no comportamento das bandas, como mostra a Figura 10.

Por outro lado, as bandas de plásmons de NPs de ouro esféricas, por exemplo, são altamente dependentes do diâmetro das nanopartícula que compõem a solução coloidal. A Figura 11

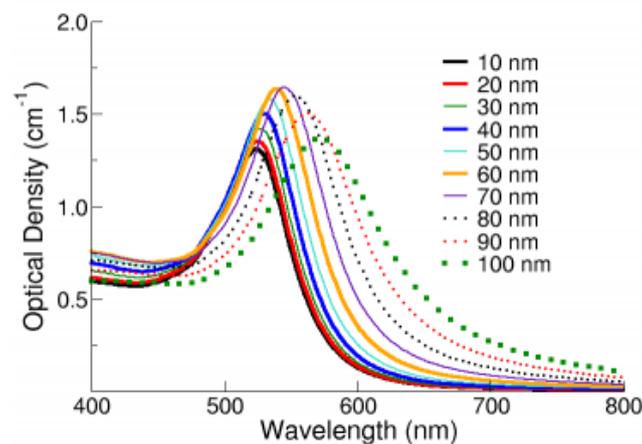
Figura 10 – (a) Morfologia e espectro de absorção óptica de algumas formas de nanopartículas metálicas. Morfologia típica de nanopartículas que são “Single-domain nanocrystals” como: (a) cubo-octaedro e (b) octaedro truncado; ou do tipo “Multiply twinned particles” como: (c) decaedro, (d) icosaedro e (e) esfera. Espectro de absorção para as nanopartículas de (f) ouro, (g) prata e (h) cobre, com morfologia cubo-octaedral (azul), octaedral truncada (rosa), decaedral (vermelho), icosaedral (verde) e esférica (preto). O tamanho das nanopartículas é de aproximadamente 5 nm para todas as configurações.



Fonte: (PILENI, 2011)

mostra o espectro de extinção de dez coloides contendo NPs de ouro esféricas com diferentes diâmetros. Na figura, é possível observar que NPs com tamanhos menores apresentam picos máximo próximos a 520 nm, enquanto que, à medida que as esferas aumentam de diâmetro, os coloides exibem um aumento no espalhamento e tem seus picos máximos deslocados para maiores comprimentos de onda.

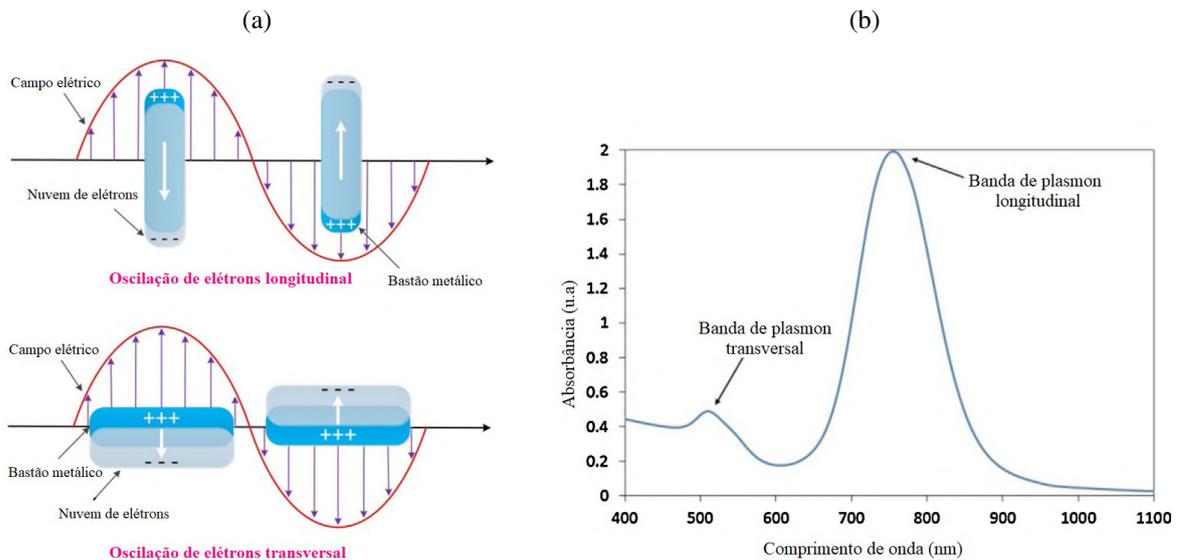
Figura 11 – Bandas de plásmen de NPs de ouro com diferentes diâmetros mostrando a alta influência do tamanho nas propriedades ópticas.



Fonte: (NANOCOMPOSIX, 2020)

Existem partículas que apresentam caráter anisotrópico. Os nanobastões (NBs), por exemplo, fazem parte dessa classe de materiais. As NPs anisotrópicas apresentam mais de uma banda de LSP. Os NBs metálicos apresentam duas bandas, banda transversal (eixo curto) -  $LSP-t$  - e banda longitudinal (eixo longo) -  $LSP-l$  - correspondentes às oscilações dos elétrons ao longo de seus respectivos eixos, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – (a) Esquema de oscilação do plásmon para partículas metálicas com geometria de bastão (anisotrópicas), que mostra a formação da separação dipolar na presença do campo óptico. (b) Espectro de absorção de nanobastões de ouro apresentando a banda transversal e a banda longitudinal referentes às oscilações dos elétrons no eixo curto e eixo longo.



Fonte: (CAO; SUN; GRATTAN, 2014)

De acordo com Ref. (CAO; SUN; GRATTAN, 2014), a banda  $LSP-t$  dos NBs de ouro é considerada pouco sensível as mudanças de tamanho e índice de refração circunvizinho, enquanto que a banda  $LSP-l$  é altamente sensível a qualquer alteração na dimensão do nanobastão, apresentando um deslocamento da banda longitudinal para regiões de comprimento de ondas maiores à medida que o comprimento do bastão aumenta, tornando-o sensível a pequenas alterações do índice de refração.

A possibilidade de sintonização da banda  $LSP-l$  ao longo da região do espectro visível-infravermelho torna os NBs metálicos promissores para diversas aplicações. Dessa forma, a variação da razão de aspecto (RA) das nanopartículas altera a resposta óptica apresentada pelo material ao ser iluminado por um feixe de luz incidente e este é um dos principais objetivos de estudo em pesquisas envolvendo as NPs metálicas, principalmente as partículas de metais nobres.

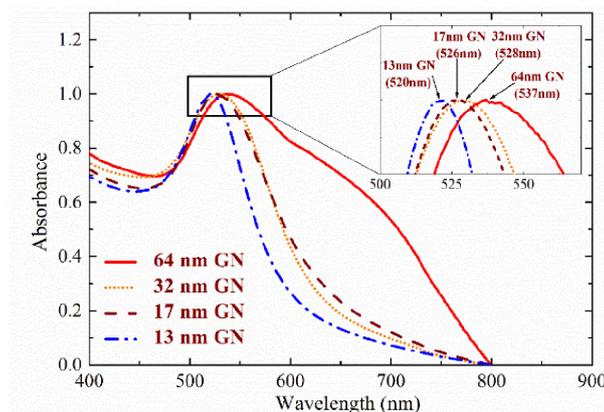
### 2.1.3 Influência da morfologia e tamanho das nanopartículas na sintonização da LSPR

Conforme mencionado anteriormente, as respostas ópticas das NPs metálicas dependem fortemente da composição, forma e tamanho que apresentam (HENGLEIN, 1989; BURDA et

al., 2005). Por isso, um determinado método de síntese deve fornecer parâmetros que assegure o controle de tamanho, forma desejada e pureza das NPs e do meio em que elas estão inseridas, garantindo que não haja contribuições indesejáveis que possam vir a comprometer as respostas ópticas que devem ser apresentadas por estes coloides.

Na síntese de NPs isotrópicas, como as esferas de ouro, por exemplo, à medida que o diâmetro da partícula aumenta, a banda LSP apresentará um deslocamento gradual para as regiões de maiores comprimentos de onda (LIZ-MARZÁN, 2006). Se essas LSP são deslocadas à medida que o tamanho da partícula aumenta, consequentemente as propriedades ópticas lineares e não lineares serão influenciadas por essa mudança da localização do plásmon ao longo do espectro eletromagnético. Para partículas isotrópicas, a Ref. (FU, Y. et al., 2019) reporta a síntese de NPs de ouro com diferentes diâmetros (64 nm, 32 nm, 17 nm e 13 nm) cujas bandas de LSP dessas partículas apresentam seus máximos em diferentes comprimentos de onda, como observado na Figura 13.

Figura 13 – Espectros de absorção de diferentes NPs de ouro. Inserção mostra o pico máximo ampliado da ressonância de LSP de diferentes NPs de ouro.

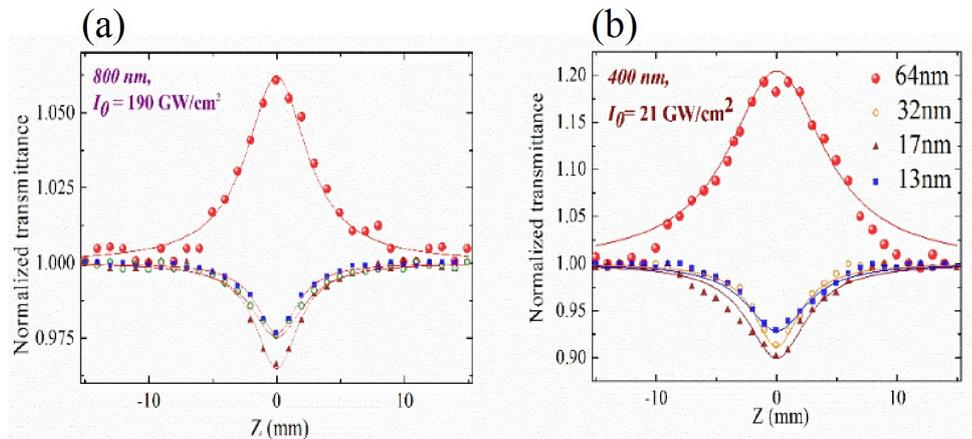


Fonte: (FU, Y. et al., 2019)

A Ref. (FU, Y. et al., 2019), além de mostrar mudanças nas propriedades ópticas lineares dos coloides metálicos com diferentes tamanhos de NPs, reporta que processos ópticos não lineares dessas NPs também podem ser observados e modificados de acordo com as dimensões. Por exemplo, observou-se que a partícula de 64 nm apresentou um comportamento diferente das partículas de 32nm, 17nm e 13nm, respectivamente (ver Figura 14).

De acordo com (FU, Y. et al., 2019), o principal processo óptico não linear observado para as partículas de 13 nm, 17 nm, e 32 nm usando  $\lambda = 800$  nm e  $\lambda = 400$  nm é absorção saturada reversa (ASR), enquanto que, para a partícula de 64 nm, o processo óptico não linear observado, também usando  $\lambda = 800$  nm e  $\lambda = 400$  nm, é absorção saturada (AS). Levando em consideração que as bandas LSP das NPs encontram-se em  $\sim 530$ nm, a diferença nos valores da transmitância,  $\Delta T \leq 0.075$  e  $\Delta T \sim 0.2$  para (a) e (b), está diretamente associada ao fato de que em (b) o comprimento de onda de excitação ( $\lambda = 400$  nm) está mais próximo ao LSP das NPs de ouro,

Figura 14 – Varredura Z (fenda aberta) de diferentes suspensões contendo nanopartículas de ouro com diferentes diâmetros usando (a) 800 nm e (b) 400 nm, pulsos de 40 femtossegundos e intensidades de  $1.9 \times 10^{11}$  e  $4.5 \times 10^{10}$   $\text{Wcm}^{-2}$  no plano focal.

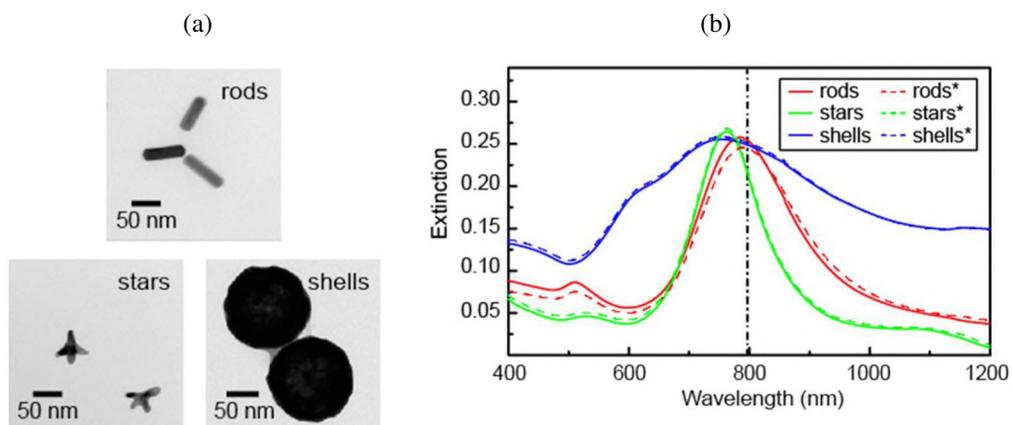


Fonte: (FU, Y. et al., 2019)

ou seja, mais próximo a 530 nm. Esse resultado evidencia a forte influência plasmônica nos efeitos ópticos lineares e não lineares dos coloides.

Assim como as NPs isotrópicas, as anisotrópicas também apresentam mudança considerável nos LSP à medida que a morfologia ou tamanho são alterados. Como pode-se ver na Figura 15(a), a microscopia de transmissão mostra três tipos de morfologias diferentes, nanobastões de ouro, nanoestrelas de ouro e nanocascas de ouro. Na Figura 15(b), tem-se os resultados de espectroscopia de UV-Vis para as três morfologias. A partir dessas imagens, podemos observar que, à medida que a morfologia muda, também é possível observar uma mudança considerável nas bandas LSP das NPs. É possível observar ainda na Figura 15(b), que em aproximadamente 520 nm os nanobastões e nanoestrelas absorvem nesse comprimento de onda, enquanto que as

Figura 15 – (a) Imagens de microscopia de transmissão de nanobastões de ouro, nanoestrelas de ouro, e nanocascas de ouro. (b) Extinção linear das nanopartículas usando espectroscopia de UV-Vis. NPs utilizadas para caracterização óptica não linear com a técnica de varredura Z, extinção antes da varredura Z (curvas sólidas); extinção após a varredura Z (curvas tracejadas).

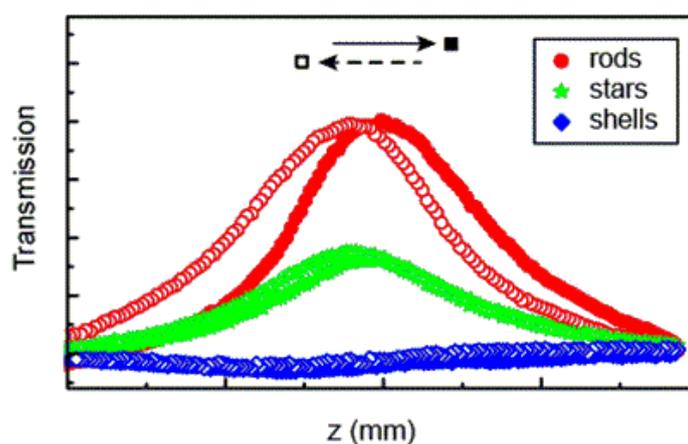


Fonte: (HUA et al., 2015)

nanocascas não apresentam essa mesma banda de absorção.

Esse trabalho evidencia, também, a influência das diferentes morfologias nas diferentes bandas de LSP. Ainda na Ref. (HUA et al., 2015) foi utilizada a técnica de Z scan com a finalidade de investigar os efeitos ópticos não lineares de terceira ordem em função das diferentes formas geométricas de nanopartículas metálicas anisotrópicas, como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16 – Varredura Z (fenda aberta) de diferentes suspensões contendo diferentes formas geométricas de nanopartículas de ouro com pulso incidente de  $150\text{nJ}$  ( $21,8$ )  $\text{GW}/\text{cm}^2$ . Os pontos sólidos representam a varredura de Z negativo a Z positivo e os pontos abertos representam a varredura de Z positivo a Z negativo.

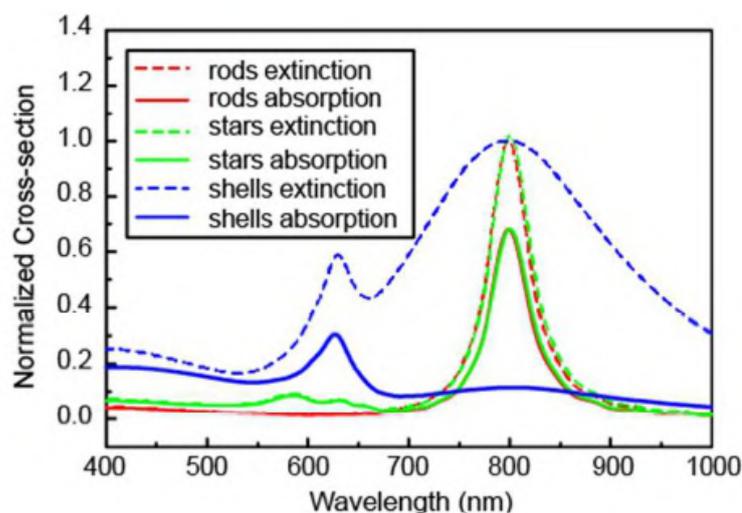


Fonte: (HUA et al., 2015)

De acordo com a Ref. (HUA et al., 2015), a Figura 16 mostra o resultado, com fenda aberta, para três coloides contendo nanopartículas de diferentes geometrias. Essas NPs apresentam diferentes comportamentos não lineares. O resultado apresentado pelas nanoestrelas e nanobastões mostram uma curva característica de AS, na qual a transmitância aumenta com o aumento da intensidade no plano focal. Por outro lado, as nanocascas mostram um discreto vale, próximo ao plano focal, na qual a transmitância diminui ligeiramente com o aumento da intensidade. Os diferentes comportamentos apresentados por essas NPs foi explicado através de simulação matemática para calcular as seções transversais de espalhamento e absorção de uma única NP, como mostra a Figura 17.

Na simulação, todas as NPs mostram um pico de extinção em  $800\text{ nm}$ . As nanocascas, diferentemente nos nanobastões e nanoestrelas, mostraram uma ressonância com pico máximo em torno de  $630\text{ nm}$ . É evidente que a absorção da nanocasca em  $800\text{ nm}$  é muito fraca e, conseqüentemente, o pico de extinção é dominado pelo espalhamento. No entanto, para as nanocascas, a banda em  $630\text{ nm}$  foi associado a efeito de absorção. Os nanobastões e nanoestrelas mostraram forte absorção em  $796\text{ nm}$ . Porém, as nanocascas, nesse mesmo comprimento de onda, apresentaram espalhamento de fótons, por isso há ausência de uma curva característica de AS. Observando ainda a curva de fenda aberta para as nanocascas metálicas, na Figura 16, é possível afirmar que o vale discreto formado nas proximidades do plano focal, pode ser associado a efeitos de absorção multifotônicos, como por exemplo absorção de dois fótons. Esses resultados, mais uma vez, evidenciam que a ressonância de LSP é uma propriedade que tem

Figura 17 – Simulação da extinção e absorção linear normalizada para nanobastões de ouro, nanoestrelas de ouro e nanocascas de ouro. Para uma comparação fácil com os experimentos, as seções transversais calculadas são normalizadas pela seção transversal de extinção em 796 nm, de modo que todas as partículas tenham a mesma seção transversal de extinção. Nanobastões e nanoestrelas mostraram forte pico de absorção em 800 nm. A absorção das nanocascas é muito fraca em 800 nm, onde o pico de extinção tem contribuição predominantes de espalhamento.



Fonte: (HUA et al., 2015)

grande influência na resposta óptica linear e não linear dos materiais nanoparticulados de composição metálica e, dessa forma, essas propriedades ópticas são determinadas através do efeito plasmônico que essas NPs apresentam.

A sintonização de LSP em nanopartículas anisotrópicas não se dá apenas através da variação do tamanho e geometria das NPs. Existem outras modificações que podem proporcionar também o deslocamento das bandas LSP ao longo do espectro eletromagnético. Já foi reportado que é possível sintonizar as bandas de LSP de NBs de ouro através do recobrimento desses NBs com camadas de prata (LIU; GUYOT-SIONNEST, 2004). Além disso, variações de espessuras dessas camadas também permitem a sintonização das bandas de LSP (FU, Q. et al., 2012; NIMA et al., 2017). A utilização de moléculas específicas na superfície de NPs metálicas também causa uma mudança nas bandas de plásmos apresentadas por esses materiais. A partir disso, a comunidade científica tem dado atenção na procura por métodos de síntese que proporcione o controle de tamanho e geometria, bem como métodos de recobrimento de nanopartículas com camadas de outro metal ou moléculas química a fim de obter uma mudança óptica do material e uma consequente mudança na sua resposta óptica linear e não linear.

## 2.2 CONCEITOS BÁSICOS DA ÓPTICA NÃO LINEAR

A óptica é a área da física responsável pelo estudo do comportamento da luz, da sua propagação e da sua interação com a matéria. Quando a luz, em intensidades relativamente baixas, interage com a matéria, suas propriedades ópticas são independentes da intensidade da luz incidente. Tal comportamento caracteriza o regime óptico linear. Por outro lado, quando a matéria

interage com campos ópticos suficientemente intensos, comparados ao campo atômico, as propriedades ópticas dos materiais tornam-se dependentes da intensidade da luz. Neste caso, a óptica não linear entra em evidência.

O estudo da óptica não linear envolve vários tipos de efeitos não lineares que ocorre quando a luz interage com a matéria (BOYD; MASTERS, 2009; MARDER; SOHN; STUCKY, 1991). Como mencionado no parágrafo anterior, para induzir esses efeitos não lineares, se faz necessário utilizar campos eletromagnéticos muito fortes, normalmente produzidos por lasers. Portanto, o início deste campo de pesquisa é frequentemente considerado desde a descoberta da geração de segundo harmônico por Franken *et al.* em 1961 (FRANKEN *et al.*, 1961), um ano após a construção do primeiro laser por Maiman (MAIMAN, 1960).

Embora a não linearidade seja induzida por campos eletromagnéticos muito fortes, o comportamento óptico não linear não é observado quando a luz viaja no espaço livre. Ao invés disso, a não linearidade só se manifesta num meio pelo qual a luz atravessa (BLOEMBERGEN, 1996). Por este motivo, a pesquisa envolvendo métodos de preparação de novos materiais com propriedades ópticas não lineares intensas e tempos de resposta curtos, tem recebido grande atenção devido o interesse no desenvolvimento de dispositivos puramente ópticos (FRANKEN *et al.*, 1961; BAEK; SCHIEK; STEGEMAN, 1995; ASSANTO; TRILLO; TORELLI, 1994).

Um dos parâmetros físicos que define a resposta óptica de materiais frente a campos eletromagnéticos é chamado de susceptibilidade elétrica. Em princípio, a susceptibilidade elétrica,  $\chi$ , é uma medida de quão facilmente um material dielétrico pode ser polarizado. Desta forma, quando há interação luz-matéria, a polarização,  $P$ , possui uma dependência linear com o campo eletromagnético,  $E$ . No caso das propriedades ópticas lineares, essa relação pode ser expressa como  $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$ , onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo e  $\chi^{(1)}$  é a susceptibilidade linear do meio, que é responsável por efeitos ópticos lineares como refração e absorção (FOWLES; LYNCH, 1968). Neste regime sabe-se que existe uma relação entre as partes real e imaginária da susceptibilidade linear ( $\chi^{(1)}$ ) com o índice de refração linear ( $n_0$ ) e com o coeficiente de absorção linear ( $\alpha_0$ ) de um material. Neste caso, a parte real da susceptibilidade é responsável pelo índice de refração por gerar uma mudança na fase de onda incidente, enquanto que a parte imaginária da susceptibilidade é responsável pela absorção do campo incidente.

Por outro lado, quando a intensidade de luz num determinado meio é suficientemente alta, considera-se que o regime perturbativo do meio foi atingido e, desta forma, a resposta do meio torna-se não linear com a amplitude do campo aplicado. Esta resposta não linear pode ser representada, em uma forma escalar, como:

$$P = \epsilon_0 \left( \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots \right) E, \quad (2.2)$$

onde  $E$  é a amplitude do campo incidente e  $\chi^{(2)}$  é a susceptibilidade de segunda ordem, que dá origem aos fenômenos de geração de segundo harmônico, soma e diferença de frequências e retificação óptica. Desta forma, os fenômenos são considerados não lineares no sentido de que

seu efeito óptico depende não linearmente com o campo óptico aplicado ao material.

Materiais que apresentam simetria de inversão (centrossimétricos), tais como as nanopartículas de ouro e prata, estudadas neste trabalho, não apresentam susceptibilidade de ordem par. Logo, a não linearidade de menor ordem provém da susceptibilidade de terceira ordem,  $\chi^{(3)}$ , em que a parte real de  $\chi^{(3)}$  é proporcional ao índice de refração não linear de terceira ordem e a parte imaginária de  $\chi^{(3)}$  é proporcional ao coeficiente de absorção não linear de terceira ordem. Para campos ópticos muito intensos, termos de polarização de ordens mais elevadas,  $P^{(n)} = \epsilon_0 \chi^{(n)} E^{(n)}$ , podem ser considerados na Equação 2.2, dando origem a não linearidades de altas ordens.

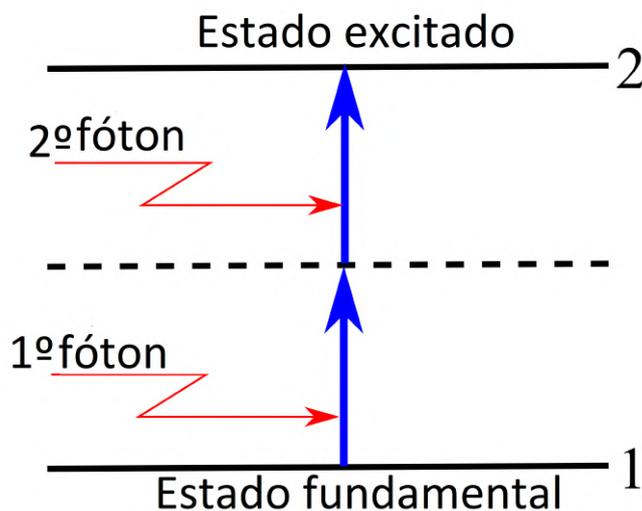
Considerando apenas não linearidades de terceira ordem, a dependência do índice de refração com a intensidade pode ser representado por  $n = n_0 + n_2 I$ , no qual  $n_0$  representa o índice de refração linear e  $n_2$  é o índice de refração de terceira ordem. Desta forma, quando um feixe de luz com intensidade alta passa através de materiais tipo Kerr, uma mudança não linear na fase do campo incidente é induzida. Este efeito é conhecido como automodulação de fase e pode dar origem aos fenômenos não lineares de autofocalização, para materiais com  $n_2 > 0$  ou autodesfocalização, para materiais com  $n_2 < 0$ , respectivamente.

Outro processo NL, associado com a interação da luz com a matéria, é a absorção NL. A absorção NL é um fenômeno físico que se apresenta quando um feixe de luz laser sofre variações não lineares na sua intensidade ao interagir com um meio material. Diferentes mecanismos físicos podem contribuir para a absorção não linear. Por exemplo, a absorção não linear pode envolver processos de absorção de dois fótons ou absorção de estado excitado em que, este último, pode ser característico de absorção saturada ou absorção saturada reversa. Um caso particular de interesse neste trabalho é a absorção de dois fótons.

A absorção de dois fótons é um processo óptico não linear de terceira ordem que envolve a absorção de um fóton do campo incidente para promover um elétron do seu estado fundamental (real) para um estado intermediário (virtual), seguida pela absorção simultânea de um segundo fóton que promove o elétron do estado intermediário para o estado excitado (real). Uma representação de absorção de dois fótons pode ser visualizada na Figura 18.

De acordo com a Figura 18, podemos pensar em um primeiro fóton que é absorvido levando o elétron do nível fundamental para o nível virtual. Se um segundo fóton aparece dentro do tempo de vida do estado virtual, a sequência de transição do elétron para o nível excitado pode ser completada, caso contrário, o elétron no estado virtual retorna para o nível fundamental e nenhuma absorção não linear é observada. É por este motivo que esse fenômeno depende significativamente do feixe de luz incidente, pois para que o processo de absorção de dois fótons seja eficiente, os fótons devem ser fornecidos a uma taxa consideravelmente alta para que haja uma probabilidade regular de que dois fótons estejam presentes simultaneamente. Neste processo, é possível observar uma diminuição da intensidade transmitida, este comportamento é muito característico de absorção de dois fótons ou de absorção multifotônica (absorção simultânea de três fótons ou mais).

Figura 18 – Representação esquemática de absorção de dois fótons. As linhas sólidas estão representando os níveis de energias reais (estados fundamental e excitado) e a linha tracejada está representando o nível virtual (estado intermediário).



Fonte: A autora (2021).

A absorção saturada é um fenômeno óptico NL, em que a absorção de determinado material diminui com o aumento da intensidade da luz incidente. Para intensidades de luz relativamente altas, os elétrons do nível fundamental de um determinado material absorvedor são excitados para níveis de energia superior com uma rapidez considerável que não os permite retornar ao estado fundamental novamente enquanto a fonte de luz continuar incidindo nesse meio. Além disso, a probabilidade de transições entre o estado excitado e o primeiro estado permitido é inferior a probabilidade de transições entre o estado fundamental e o estado excitado. Dessa forma, aumentando-se a intensidade da luz incidente, não haverá mais absorção de fótons por parte do material, pois este absorve apenas uma determinada quantidade de fótons que os permite permanecer localizados no nível excitado, representando uma absorção saturada. Levando em consideração que os efeitos lineares sempre estão presentes, podemos descrever os efeitos de saturação a partir da fórmula  $\alpha = \frac{\alpha_0}{1+I/I_s}$ , na qual  $I_s$  é a intensidade de saturação e  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção linear. Os principais parâmetros para determinar se um material é saturável ou não são: a faixa de comprimento de onda em que ele absorve; seu tempo de recuperação e a intensidade de saturação.

A absorção saturada reversa é o caso oposto à absorção saturada. Este processo ocorre quando a probabilidade de transições entre o estado excitado e o primeiro estado permitido é superior a probabilidade de transição do estado fundamental para o estado excitado. Devido a alta intensidade do feixe incidente, uma população considerável de elétrons permanecem no estado excitado, o que leva a um aumento na absorção do material devido as transições entre estados excitados.

Na perspectiva de aplicação tecnológica, o fenômeno de absorção óptica não linear pode ser utilizado no desenvolvimento de dispositivos ópticos de proteção, como os limitadores óp-

ticos por exemplo, que apresentam absorção de dois fótons e absorção saturada reversa no seu princípio de funcionamento (TUTT; BOGGESS, 1993).

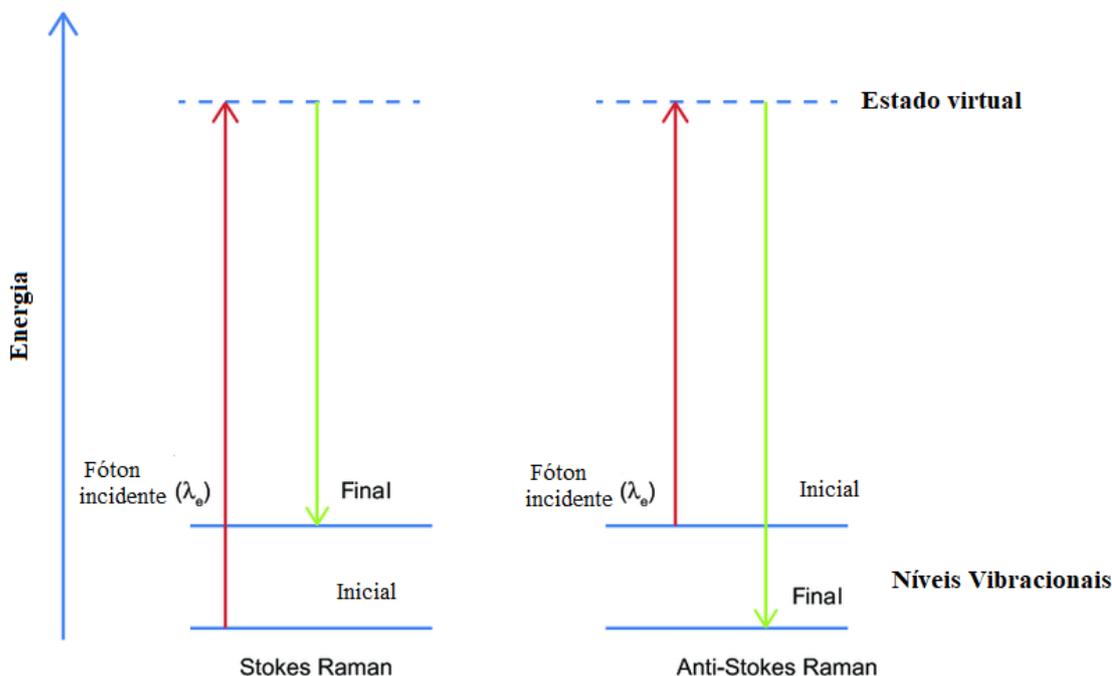
Outro fenômeno capaz de produzir a redução da intensidade transmitida por um meio material é chamado de espalhamento de luz. Quando a luz interage com um determinado meio, dois tipos de espalhamentos distintos podem acontecer: o espalhamento elástico e o inelástico. A diferença entre esses dois tipos de fenômenos ópticos é a troca de energia que pode (ou não) existir entre os fótons incidentes e as partículas ou moléculas que compõem o meio. No caso do espalhamento elástico em um sistema coloidal, a origem pode ser associada à diferença no índice de refração linear entre as partículas e o meio hospedeiro, resultando no espalhamento de luz em todas as direções, como é o caso do espalhamento Mie e Rayleigh. Entretanto, quando a potência da luz laser incidente é suficientemente alta para modificar o índice de refração dos centros espalhadores no meio (nanopartículas, bolhas de ar, etc), a seção transversal de espalhamento varia com a intensidade, induzindo mudanças não lineares na intensidade da luz espalhada. O espalhamento de luz elástico não linear causado pelo comportamento dos centros espalhadores sob a irradiação laser pode ser pronunciado em meios nos quais a variação local do índice de refração é fortemente influenciada pelos efeitos de modulação de fase não linear, difusão, entre outros.

Quanto ao espalhamento inelástico, os fótons que interagem com o meio podem perder ou ganhar energia resultando em fótons espalhados com frequência diferente dos fótons incidentes. Um exemplo típico de espalhamento inelástico é o espalhamento Raman que pode ser caracterizado como: espontâneo ou estimulado. No espalhamento Raman espontâneo, o laser incidente ( $\omega_p$ ) interage com o meio coloidal que encontra-se no estado fundamental; causando uma transição para um nível virtual de maior energia. No entanto, parte da energia do fóton incidente é perdida para o meio ( $\hbar\Omega$  refere-se à energia perdida), tendo como resultado um fóton espalhado com frequência  $\omega_s = \omega_p - \Omega$ . Esse processo é denominado de espalhamento Raman *Stokes* [ver Figura 19 (a)]. Por outro lado, quando o meio inicialmente encontra-se em um estado vibracional excitado, o fóton incidente pode ganhar parte da energia do meio, resultando em um fóton espalhado com uma energia maior que o feixe incidente [processo denominado *Anti-Stokes* - ver Figura 19 (b)].

De forma similar ao espalhamento elástico não linear, o espalhamento Raman estimulado (*Stimulated Raman scattering* -SRS) é um processo não linear que requer de altas intensidades do feixe de bombeamento para que sua contribuição seja significativa. Neste caso, o meio Raman além de precisar da excitação do feixe de bombeamento, também requer a presença de um fóton Stokes, previamente emitido, para estimular a geração de um novo fóton Stokes, com características idênticas. Desta forma, o processo de SRS pode ser interpretado como um processo não linear estimulado mediado por dois fótons, descrito a partir da parte imaginária da susceptibilidade de terceira ordem.

Com base nos fenômenos apresentados acima, existe uma variedade de métodos experimentais capaz de medir as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de diversos materiais.

Figura 19 – Transições Raman Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: (WANG, Zhuoxian et al., 2016)

Alguns desses métodos são reportados na Ref. (ARAÚJO; GOMES; BOUDEBS, 2016), cada um deles apresentando sensibilidade, exatidão e precisão diferentes, bem como vários graus de complexidade na montagem experimental.

Embora todos esses métodos sejam confiáveis para medir as propriedades ópticas não lineares dos materiais, se faz necessário selecionar um método com alta sensibilidade, precisão, simplicidade experimental e confiabilidade de resultados. Dentre as técnicas disponíveis para este tipo de análise, a técnica de varredura  $z$  ( $z$ -scan), teve uma rápida aceitação por parte dos pesquisadores da área de óptica não linear, sendo vista como uma técnica padrão para o estudo dos coeficientes de absorção não linear e refração não linear de diferentes materiais.

A técnica de varredura  $z$  foi desenvolvida por Sheik-Bahae (SHEIK-BAHAE et al., 1990) e consiste em analisar uma amostra que translada ao longo do eixo  $z$ , mesmo eixo de propagação da luz. Uma das principais características desta técnica é a possibilidade de estimar o índice de refração não linear através de uma relação simples entre a variação da transmitância pico-vale observada e a distorção de fase induzida, sem a necessidade de ajustes teóricos detalhados.

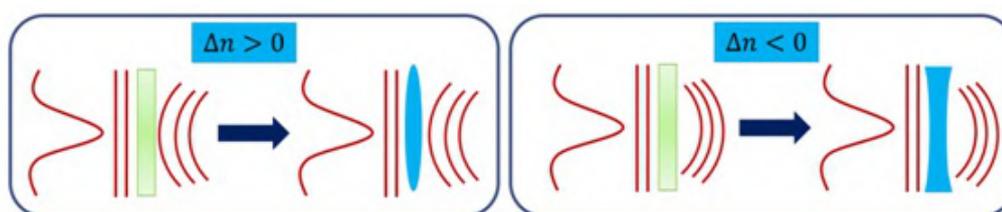
Num experimento de varredura  $z$  o que se mede é a potência transmitida através de uma abertura de raio  $r_a$ , quando um feixe gaussiano focalizado atravessa uma amostra que se move ao longo do seu eixo de propagação. Nesta técnica, o resultado obtido expressa apenas os efeitos não lineares do material, desde que os efeitos lineares são normalizados através da razão entre a transmitância numa determinada posição  $z$  e a transmitância numa posição com baixa intensidade (regime linear). Esse cálculo é denominado de transmitância normalizada e é expresso como  $T(z) = \frac{P(z)}{P(z_\infty)}$ . Assim, o resultado obtido é uma curva de transmitância normalizada

em função da posição da amostra ao longo do eixo  $z$  e por este motivo a técnica recebeu o nome de varredura  $z$ .

De modo geral, duas configurações correspondentes ao esquema de varredura  $z$ : fenda aberta e fenda fechada, estabelecidas para medir o coeficiente de absorção não linear e o índice de refração não linear, respectivamente. Na refração não linear, a técnica de varredura  $z$  explora alguns conceitos de óptica não linear que são de grande importância conhecer, tais como a autofocalização e autodesfocalização. A autofocalização é um processo óptico não linear induzido pela modulação do índice de refração de materiais submetidos a altas intensidades de luz. A autofocalização de um feixe laser é capaz de induzir um novo foco em uma região que pode estar dentro ou fora do material.

No experimento de varredura  $Z$ , leva-se em consideração que a luz viaja a uma velocidade menor em materiais com maior índice de refração. Desta forma, se um feixe gaussiano se propaga em um meio com índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ), a parte central do feixe se propagará com menor velocidade se compararmos com a velocidade das bordas; isto é devido ao aumento do índice de refração ( $n=n_0+n_2I$ ) na parte central em função da maior intensidade do laser nessa região. Portanto, ocorre um efeito induzido de lente convergente no qual o feixe é focalizado por ele mesmo, fenômeno denominado de autofocalização, como mostra a Figura 20(a). De forma similar, porém para meios com índices de refração não lineares negativos ( $n_2 < 0$ ), a velocidade de propagação do feixe na parte central será maior se comparado às bordas. Diferentemente do efeito causado na autofocalização, o feixe se comporta como uma lente divergente, um fenômeno denominado de autodesfocalização, como mostra a Figura 20(b).

Figura 20 – Distorção da frente de onda de um feixe gaussiano devido ao efeito de autofocalização (à esquerda) e representação do efeito de autodesfocalização de um feixe gaussiano (à direita).

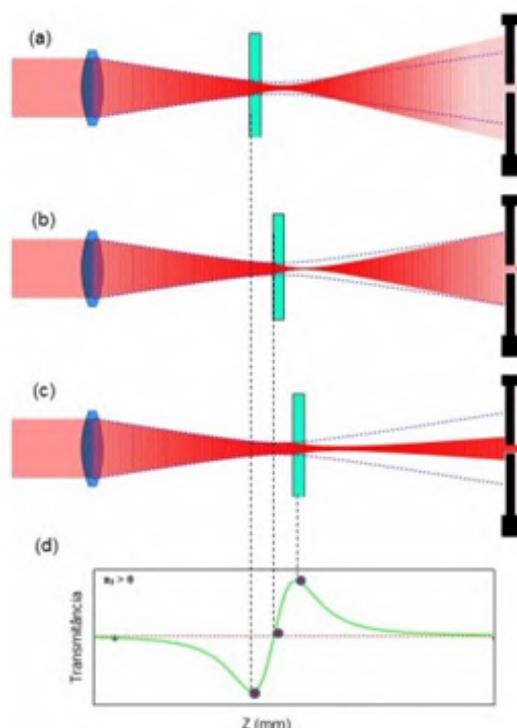


Fonte: (CANTILLO, 2017)

Observando atentamente a Figura 21, torna-se mais fácil compreender detalhadamente a técnica de  $z$  scan. Discutiremos o caso de um meio com índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ). A amostra começa a ser transladada ao longo do eixo de propagação do feixe (eixo  $z$ ), iniciando na extremidade mais próxima da fonte do laser e longe do plano focal de uma lente focalizadora ( $z < 0$ ). Nesta posição, levando em consideração que a área do feixe é relativamente maior que a cintura do feixe no foco, a intensidade do feixe é baixa e os efeitos não lineares são desprezíveis. À medida que a amostra é transladada em direção ao foco da lente, mas ainda na região correspondente a  $z < 0$ , a intensidade do feixe aumenta provocando um aumento no efeito de autofocalização. Como consequência, um deslocamento do ponto

focal para mais próximo da amostra é observado, produzindo uma divergência maior do feixe na “região do campo distante”, isto é, menos luz é captada no detector situado após uma fenda pequena (diminuição da transmitância). Ao chegar no plano focal da lente ( $z = 0$ ), a amostra se comporta como uma lente fina, resultando em mudança insignificante no perfil transversal do feixe no campo distante. Dessa forma, a transmitância em  $z = 0$  assume um valor semelhante ao valor da transmitância quando a amostra se posiciona em regiões do feixe consideravelmente distante do foco. Transladando a amostra de forma que ela se posicione após o foco da lente ( $z > 0$ ), o efeito de lente induzida colima o feixe e faz com que a transmitância através da fenda aumente. Transladando a amostra para muito distante do plano focal, em direção ao detector, a intensidade vai diminuindo gradativamente ao ponto em que os efeitos não lineares tornam-se, mais uma vez, desprezíveis e a transmitância volta a apresentar o valor inicial (de quando a amostra se encontrava próximo a fonte da luz laser). A Figura 21 esquematiza a formação da curva de refração não linear para uma amostra com índice de refração não linear positivo.

Figura 21 – Efeito de lente induzida devido ao índice de refração não linear positivo ( $n_2 > 0$ ) da amostra para as posições  $z < 0$ ,  $z = 0$  e  $z > 0$ , respectivamente.

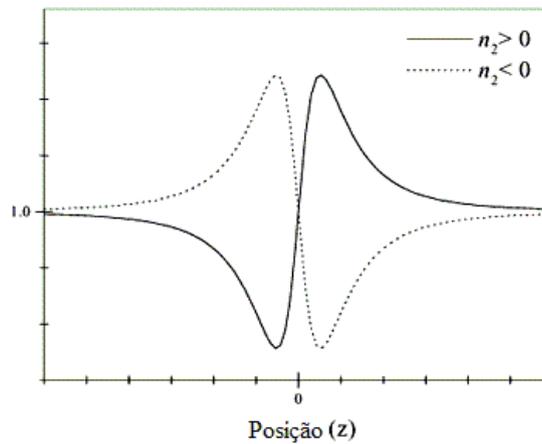


Fonte: (OCAS, 2012)

A análise para um meio com índice de refração não linear negativo ( $n_2 < 0$ ) é muito semelhante ao anteriormente descrito para  $n_2 > 0$ , com inversão das posições do máximo e mínimo de transmitância. A Figura 22 mostra o gráfico formado para uma amostra que apresenta índice de refração não linear positivo (curva vermelha) e para uma amostra que apresenta índice de refração não linear negativo (curva preta).

Para as medidas do coeficiente de absorção não linear, a fenda é removida do detector e

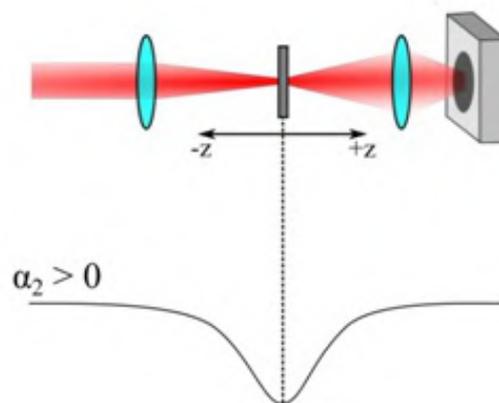
Figura 22 – Exemplo de refração não linear em experiência de varredura Z. A curva vermelha corresponde a uma amostra com  $n_2 > 0$  enquanto a curva preta corresponde a  $n_2 < 0$ .



Fonte: (GÓMEZ; CUPPO; NETO, 2003)

as medidas correspondem à potencia total transmitida pela amostra não linear. Quando ocorre uma diminuição na absorção com o aumento da intensidade, espera-se um incremento do sinal medido pelo detector à medida que a amostra se aproxima do plano focal ( $z = 0$ ). Caso contrário, se a amostra apresenta um aumento na absorção com o aumento da intensidade, espera-se uma diminuição do sinal medido pelo detector à medida que a amostra se aproxima do plano focal. Dessa forma, os experimentos de varredura z com fenda aberta podem exibir dois gráficos, um pico ou um vale na posição  $z = 0$ . Esses efeitos estão associados aos fenômenos de absorção saturada ou absorção multifotônicas. A Figura 23 mostra o gráfico formado para uma amostra que apresenta coeficiente de absorção não linear positivo.

Figura 23 – Esquema para fenda aberta com amostra apresentando coeficiente de absorção positiva.



Fonte: (OCAS, 2017)

### 2.3 FENÔMENO DE LASER ALEATÓRIO

Os LASERs (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), são fontes de radiação cujas emissões podem perpassar ao longo da faixa espectral ultravioleta à infravermelho distante. Os dispositivos LASERs provaram ser uma valiosa ferramenta, não apenas para solucionar problemas científicos, mas também para diversas aplicações técnicas. Durante décadas o LASER vem sendo considerado uma ferramenta valiosa, contribuindo satisfatoriamente no avanço de tecnologias que permitem o aprimoramento da fabricação industrial, da comunicação, da medicina e do entretenimento.

A descoberta do LASER só foi possível devido ao conhecimento do modelo de átomo de Bohr e dos princípios da mecânica quântica. Em 1900, Max Planck (1858- 1947), na tentativa de explicar a radiação do corpo negro, introduziu o conceito de quantização de energia no qual afirmava que um corpo, ao interagir com o campo eletromagnético, pode absorver/emitir radiação, mas que essa energia absorvida/emitida não pode ser considerada contínua e sim como quantidades específicas de energia ou “*quantum de energia*”. A definição de “*quantum de energia*” como menor quantidade de energia que pode ser trocada na interação matéria- campo eletromagnético, foi introduzida por Albert Einstein (1905) na descrição do efeito fotoelétrico (EINSTEIN, 1905). O fenômeno de emissão estimulada foi proposto teoricamente por Einstein em dois artigos publicados nos anos de 1916 e 1917 (EINSTEIN, 1916, 1917). Um dos artigos (1917) intitulado “Sobre a Teoria Quântica da Radiação”, mencionava a ideia do processo de emissão estimulada, considerada base teórica fundamental para o desenvolvimento do laser (EINSTEIN, 1917). Em seu estudo, Einstein percebeu que além da emissão espontânea dos fótons, poderia haver uma “emissão forçada” se os átomos fossem expostos a uma radiação ressonante, radiação que apresenta a mesma energia presente entre dois níveis do átomo, por exemplo. Dessa forma, a probabilidade do efeito de emissão estimulada aumenta à medida que a radiação incidente apresente frequência próxima à frequência da transição dos elétrons no átomo. Sendo esta a única condição para que ocorra o fenômeno de emissão estimulada, os fótons emitidos têm exatamente a mesma frequência, direção e fase dos fótons estimulantes. Os próprios fótons emitidos podem provocar a emissão de mais fótons dando sequência à emissão estimulada, processo conhecido como realimentação de fótons. Essa realimentação dos fótons estimulados é favorecida quando se coloca um meio de ganho entre dois espelhos ou cavidade ressonante. Essa cavidade, por sua vez, resulta em um efeito cascata, capaz de dar origem a um feixe monocromático e coerente. Este é, então, o princípio fundamental de funcionamento de um laser.

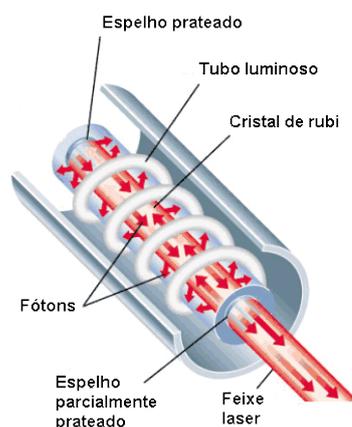
Os primeiros experimentos que empregaram o fenômeno de emissão estimulada foram realizados na década de 1950 por Charles Townes, James Gordon e Zeiger Herbert (GORDON; ZEIGER; TOWNES, 1954). Inicialmente, eles desenvolveram um MASER (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*), assim chamado devido o fato de ser um amplificador de microondas. Eles foram capazes de obter uma inversão de população isolando

moléculas de amônia ( $\text{NH}_3$ ) excitadas e extraindo-as para uma cavidade ressonante a 24 GHz, fazendo uso de dois níveis de energia. Contudo, não era possível, nessas condições, manter a emissão estimulada continuamente. Para a emissão estimulada ser efetiva, se faz necessário uma inversão de população no meio, ou seja, a transição dos elétrons deve ocorrer entre dois níveis tal que a densidade eletrônica no nível de maior energia deve ser maior que a densidade eletrônica no nível de menor energia ou, em outras palavras, o ganho deve ser maior que as perdas. Os cientistas da União Soviética, Nikolai Basov e Aleksander Prokhorov, na tentativa de resolver o problema, trabalharam de forma independente em sistemas multiníveis bombeados óticamente, capaz de manter a inversão de população. Esse feito rendeu para ambos o Prêmio Nobel de Física em 1964.

Em 1957, Charles Towne e Artur Schawlow, começam a trabalhar com a ideia do “*maser óptico*”, ou seja, um maser capaz de emitir em comprimentos de onda diferentes do microondas (ultravioleta à infravermelho). No ano subsequente, Charles e Artur publicaram trabalhos envolvendo conceitos de emissão em comprimentos de onda na região do visível (SCHAWLOW; TOWNES, 1958). Em 1959, Gordon Gould foi o responsável por introduzir nos seus trabalhos a sigla “*laser*” (GOULD, 1959).

Em 16 de maio de 1960, o primeiro laser foi produzido por Theodore Harold Maiman (MAIMAN, 1960). Tratava-se de um laser pulsado de três níveis cujo meio ativo era um cristal de rubí sintético revestido com prata como mostra a Figura 24.

Figura 24 – Imagem ilustrativa do primeiro laser de rubí de 1960. O próprio cristal de rubí sintético revestido com um filme de prata atuava como uma cavidade ressonante.

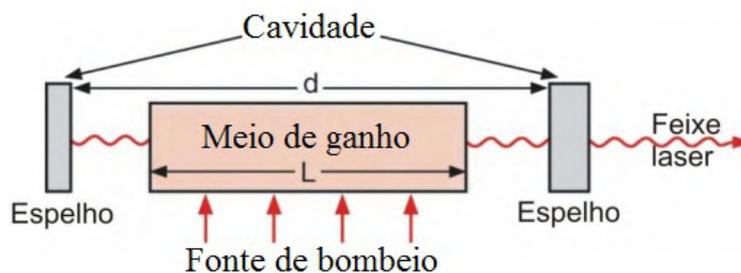


Fonte: (SILVA JÚNIOR, 2014)

Maiman foi o primeiro cientista a criar um laser operacional utilizando uma lâmpada de alta potência do tipo “flash” em formato de espiral com a finalidade de estimular a emissão em um cristal de rubí em formato cilíndrico. Sua criação é considerada, até os dias de hoje, um grande avanço científico e tecnológico. Após a criação do primeiro dispositivo laser, por Theodore Harold Maiman em 1960, foram desenvolvidos o primeiro laser de gás He-Ne (JAVAN; BENNETT; HERRIOTT, 1961), o primeiro laser contínuo de rubí (NELSON; BOYLE, 1962) e o primeiro laser de  $\text{CO}_2$  (PATEL, 1964).

Como mostra a Figura 25, um laser é constituído por três elementos básicos: uma fonte de bombeio, um meio de ganho óptico e uma cavidade ressonante, sendo este último o responsável pela retroalimentação óptica do laser.

Figura 25 – Configuração esquemática de um laser convencional.



Fonte: (SILVA JÚNIOR, 2014)

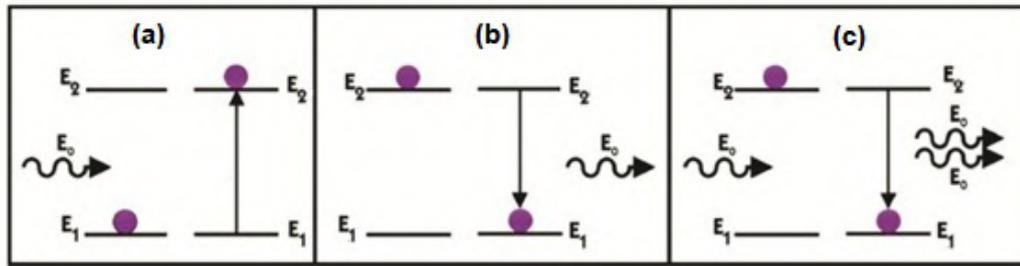
A fonte de bombeamento é responsável por excitar os elétrons dos átomos (ou moléculas, ou íons) do meio ativo causando a inversão de população. Entre os vários tipos de fontes de bombeamento utilizadas para excitação, fontes de luz, eletricidade e descarga de gás correspondem as mais utilizadas.

O meio de ganho é constituído por átomos, moléculas ou íons que devem ser excitados pela fonte de bombeamento, causando a transição dos elétrons do nível de menor energia (nível fundamental) para um nível de maior energia (níveis excitados). Os meios de ganho óptico podem apresentar-se nos estados líquido (solução de Rodamina 6G ou Rh 6G), sólido (cristal de rubí) e gasoso (He-Ne).

A cavidade ressonante ou ressonador é constituída por dois espelhos localizados à esquerda (totalmente refletor) e à direita (parcialmente refletor) do meio de ganho. Esses espelhos devem apresentar-se bem alinhados para garantir que os fótons emitidos atinjam os espelhos refletores e retorne ao meio de ganho gerando a amplificação da luz.

Durante o processo de geração laser podem ocorrer três mecanismos básicos (veja Figura 26): absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. No primeiro processo (Figura 26(a)), os átomos, moléculas ou íons que compõem o meio de ganho absorvem a energia dos fótons emitidos pela fonte de bombeamento, na condição ressonante, provocando a transferência de elétrons do nível  $E_1$  (fundamental) para o nível  $E_2$  (excitado). Neste processo os elétrons excitados não se encontram numa situação estável, então, tendem a decair para o estado fundamental (estado de maior estabilidade). Quando o decaimento acontece naturalmente o fenômeno é conhecido como emissão espontânea (Figura 26(b)). No entanto, existe a possibilidade de algum fator externo, como por exemplo, um fóton, induzir os elétrons excitados a retornarem para o estado fundamental emitindo fótons com as mesmas características (energia, direção e fase) do fóton incidente, processo conhecido como emissão estimulada (Figura 26(c)). Se o processo de “clonagem” dos fótons acontece múltiplas vezes favorece a amplificação da emissão estimulada.

Figura 26 – Mecanismo de excitação eletrônica: (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.

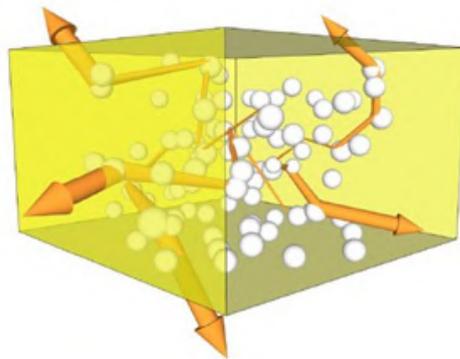


Fonte: (SILVA JÚNIOR, 2014)

Além do laser convencional (representado na Figura 25), hoje em dia, um novo tipo de fonte laser é bastante estudada, conhecida como laser aleatório. A diferença do laser convencional que utiliza uma cavidade ressonante para induzir a retroalimentação óptica, o laser aleatório utiliza um meio de ganho, como um corante, e partículas espalhadoras que atuam como pseudo-cavidades.

Letokhov (LETOKHOV, 1968, 1967) e Sorokin et al. (SOROKIN; LANKARD, 1966) foram os primeiros a prever a ação laser em meios contendo partículas espalhadoras e corantes. Ambos foram capazes de demonstrar, teoricamente, a possibilidade de gerar luz laser por partículas espalhadoras quando o movimento do fóton, devido o espalhamento, for difuso. No sistema proposto por Letokhov e Sorokin et al., o material espalhador pode ter, simultaneamente, o papel de um meio de ganho e de um ressonador fornecendo uma retroalimentação não ressonante. A Figura 27 é uma representação desse tipo de sistema.

Figura 27 – Conjunto de partículas (esferas brancas) imersas em solução de corante (geralmente Rodamina) que, simultaneamente, têm as funções de meio de ganho e pseudo-cavidade fornecendo uma realimentação não-ressonante.



Fonte: (SILVA JÚNIOR, 2014)

Neste contexto, o fenômeno óptico relevante para dar origem a um laser aleatório é o espalhamento de luz. Um evento de espalhamento ocorre quando o fóton sofre uma mudança na sua direção após interação com um átomo. Em materiais mais opacos (nuvem, leite, nevoeiro, etc.) podem ocorrer eventos de espalhamentos múltiplos, fenômeno em que os fótons realizam vários eventos de espalhamento antes de sair do meio que contém o material. A luz que interage com o

meio faz um percurso aleatório que pode ser equiparado ao movimento browniano de partículas em suspensão num líquido. Embora no laser convencional os espalhamentos múltiplos sejam indesejáveis pelo fato de ocasionar perda de fótons que iriam até os espelhos, no laser aleatório quanto maior for o espalhamento múltiplo, melhor.

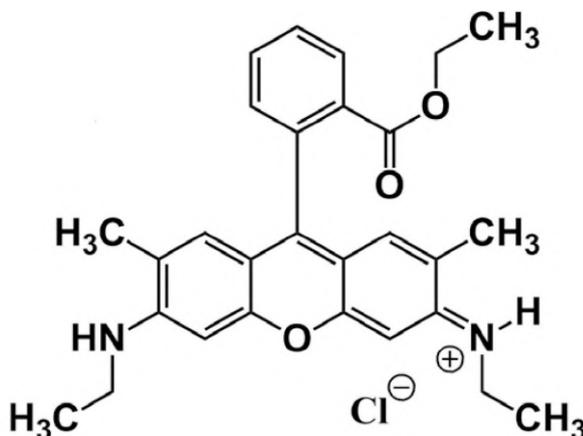
No processo de espalhamento existem parâmetros de fundamental importância, são eles: o livre caminho médio ( $\ell$ ); o tamanho da amostra ( $L$ ) e o comprimento de onda do feixe incidente ( $\lambda$ ). O livre caminho médio é a distância média percorrida pelo fóton entre dois eventos de espalhamento consecutivos. O tamanho da amostra está diretamente relacionado com o tamanho da célula (ou do meio) utilizada num determinado procedimento experimental, e o comprimento de onda incidente nada mais é que o comprimento de onda da luz utilizada como fonte de bombeamento.

Num determinado sistema espalhador, podemos ter três regimes distintos: espalhamento balístico, difusivo e localizado. Quando o tamanho da amostra é menor ou igual ao livre caminho médio, ou seja, quando  $L \leq \ell$ , podemos afirmar que o espalhamento balístico é dominante. O evento balístico não apresenta múltiplos espalhamentos, por isso, não é considerável para justificar fenômenos de laser aleatório. O regime difusivo, por outro lado, está relacionado com a difusão de fótons no meio espalhador. O regime difusivo estará presente quando  $\lambda < \ell < L$ . Tal condição permite que múltiplos espalhamentos aumentem o caminho percorrido pelos fótons no interior do meio de ganho, otimizando assim, a emissão estimulada de fótons responsável pela amplificação da luz. Desde que os vários fótons emitidos percorrem caminhos diferentes, suas fases não são correlacionadas, dando origem a lasers aleatórios com retroalimentação incoerente. Comumente, neste tipo de laser aleatório é observado um estreitamento da largura de banda da luminescência do meio de ganho para alguns poucos nanômetros, em função do aumento da intensidade de bombeio. Já no regime localizado, quando  $\ell < \lambda < L$ , os fótons gerados pela emissão estimulada podem retornar, devido a forte condição de espalhamento, a posições espaciais que eles visitaram anteriormente, providenciando um feedback coerente. Cada caminho fechado é capaz de emitir fótons com fases correlacionadas, os quais podem ser visualizados como picos finos, de largura subnanométrica, no topo da banda de emissão laser, denominados “spikes”.

Como mencionado anteriormente, o laser aleatório é constituído basicamente de meio de ganho e partículas espalhadoras. Os meios de ganho utilizados, em sua maioria, nesses sistemas são baseados em corantes constituídos por moléculas de compostos orgânicos como a rodamina, cumarina, fluoresceína, estilbeno e outras. Uma característica marcante dos corantes é que estes, por sua vez, apresentam intensas bandas de absorção e emissão ao longo da região visível do espectro eletromagnético. Tal característica está relacionada com as ligações conjugadas (ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia carbônica), que classifica os corantes como cromóforos. A Figura 28 apresenta a estrutura do corante Rh 6G, amplamente utilizada na indústria têxtil, tintas, células biológicas e lasers (MCCULLAGH; DAGGET, 2007).

Os corantes podem ser encontrados na forma líquida, sólida ou vapor (DUARTE, 1990).

Figura 28 – Estrutura química do corante Rh 6G.



Fonte: (FERREIRA et al., 2016)

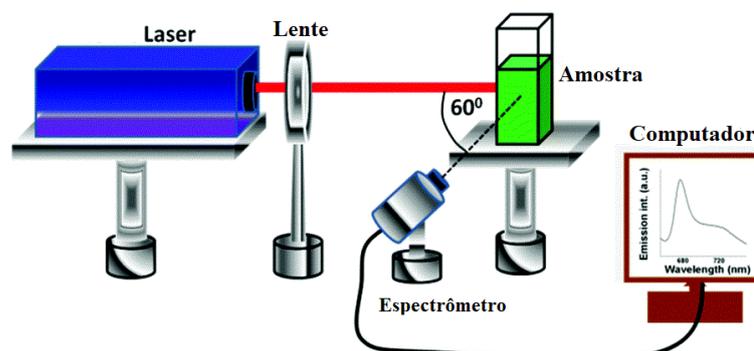
Os corantes utilizados como lasers são solúveis em solventes orgânicos (etanol, metanol, acetona, outros.) e água. A escolha do solvente vai depender do coeficiente de solubilidade e da estabilidade do corante no meio. Um grande problema no uso de solução de corante Rh 6G está relacionado com a elevada exposição do usuário, uma vez que, esse corante apresenta propriedades toxicológicas e cancerígenas (NESTMANN et al., 1979).

As moléculas de Rh 6G são luminescentes, emitindo em torno de 590 nm e tipicamente são bombeadas com laser operando na região visível do espectro. Esse corante apresenta importantes características para aplicação em laser aleatório, essas características incluem: grande absorção em 532 nm, rápida relaxação para o mais baixo estado de energia, baixa probabilidade de transição não radiativa entre as bandas de energia e baixa absorção para o comprimento de onda de emissão. Tais características tornam a Rh 6G uma excelente opção para atuar como meio de ganho e justifica sua utilização em estudos de lasers à base de corantes (AMNON YARIV, 1989).

A Figura 29 representa um esquema experimental para laser aleatório. Um feixe de laser incide numa cubeta contendo uma solução coloidal, baseada em NPs espalhadoras suspensas num meio de ganho. A luz espalhada em todas as direções é coletada por um detector (tipicamente um espectrômetro) a um determinado ângulo (neste caso, ângulo de 60°). A luz coletada é direcionada para o computador onde a curva de emissão do laser aleatório é mostrada. Uma forma simples de poder garantir o regime de laser aleatório é analisando o estreitamento na largura espectral da banda de emissão, bem como o aumento não linear na intensidade de luz emitida. Ambas caracterizações são capazes de indicar o limiar de intensidade de bombeamento necessária para induzir uma transição do fenômeno de luminescência para laser aleatório.

Desde o ponto de vista de materiais aplicados a laser aleatórios, nanopartículas dielétricas de TiO<sub>2</sub> (CHIAD et al., 2011; FAN et al., 2008) e SiO<sub>2</sub> (BARBOSA-SILVA et al., 2014; GARCÍA-REVILLA et al., 2008) tem sido amplamente estudadas. Essas NPs são consideradas promissoras por apresentarem altos índices de refração linear, e por este motivo, são meios

Figura 29 – Esquema experimental para laser aleatório.



Fonte: (BISWAS; KUMBHAKAR, 2017)

fortemente espalhadores, o que contribui significativamente com a retroalimentação do laser aleatório. No entanto, nas últimas décadas, lasers aleatórios foram investigados em muitos materiais espalhadores, incluindo semicondutores (CAO; ZHAO et al., 1999), tecidos humanos (POLSON; VARDENY, 2004), nanofibras de celulose (ZHANG, R. et al., 2016), grafeno (MARINI; ABAJO, 2016), cristais líquidos dopados com corantes (CHEN, C.-W. et al., 2012), cristais líquidos dispersos em polímero e dopados com corante (LEE, C.-R. et al., 2010).

#### 2.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EM ÓPTICA NÃO LINEAR E LASER ALEATÓRIO

Quando um feixe de luz, com baixas intensidades, incide em meios contendo NPs metálicas, estas, por sua vez, apresentam resposta óptica que varia linearmente com a intensidade do campo incidente. Por outro lado, quando há um incremento na intensidade do feixe incidente, conseqüentemente ocorrerá uma mudança nas propriedades ópticas do material que desviará sua resposta óptica linear para o regime não linear, isto é, dependendo das intensidades maiores do campo incidente.

Com o avanço da nanotecnologia, tornou-se possível fabricar uma grande variedade de nanomateriais que apresentam propriedades ópticas não lineares significativas. As NPs metálicas, em especial, têm atraído grande atenção pelas suas propriedades ópticas não lineares promissoras. Entre as NPs metálicas de maior interesse, encontram-se as de ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) devido as bandas de plásmons desses materiais estarem na região visível do espectro eletromagnético (SUN; RIGGS et al., 1999; PHILIP et al., 2000; ANIJA et al., 2003; ZHANG, H. et al., 2001; ISPASOIU et al., 2000; QU et al., 2002; GAO, Yachen et al., 2003; FRANÇOIS et al., 2000; FRANÇOIS et al., 2001; GAO, Y. et al., 2003). No entanto, devido ao forte efeito plasmônico, as NPs de Au e Ag têm recebido maior interesse e apresentado maior número de estudos teóricos e experimentais (SUN; RIGGS et al., 1999; PHILIP et al., 2000; ELIM; YANG et al., 2006). A vantagem desse tipo de material em óptica é a capacidade de poder sintonizar as bandas de plásmon das NPs metálicas em todo o espectro visível, através da manipulação e controle do tamanho e forma das NPs, bem como do meio que a rodeia (estabilizante, solvente,

surfactante, etc.).

As bandas de plásmon das NPs metálicas podem conduzir a muitas propriedades ópticas não lineares interessantes. Um exemplo são as NPs metálicas que apresentam absorção óptica não linear ultrarrápida ocasionando a diminuição da propagação da luz intensa no meio, esse comportamento das NPs as torna promissora para aplicações como limitadores ópticos, memórias ópticas, espectroscopia não linear, entre outros.

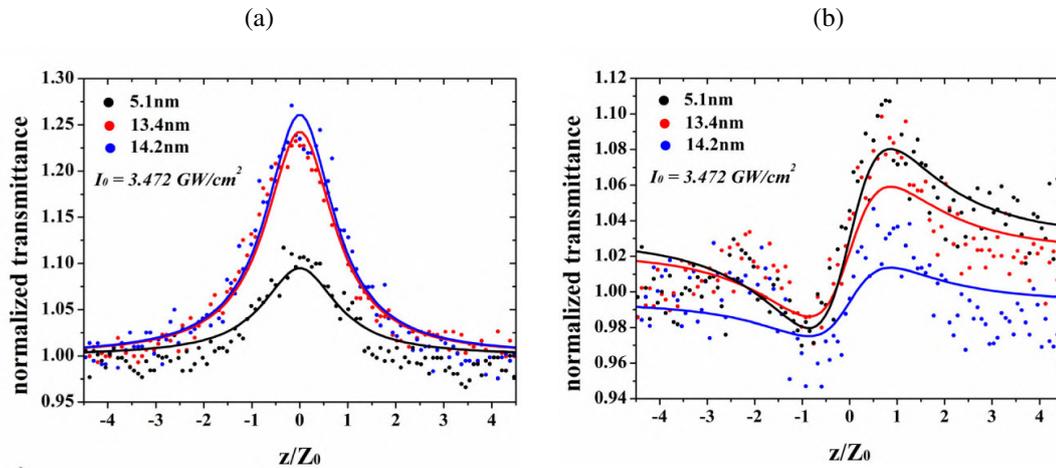
Em muitos estudos, nanocompósitos contendo NPs metálicas são sintetizados e suas características ópticas não lineares são investigadas usando lasers que operam em frequências correspondentes a faixa espectral do LSP. No entanto, é crescente a procura por novos materiais contendo NPs metálicas incorporadas ou anexadas a superfícies de materiais dielétricos, vidros, moléculas químicas, etc., com a finalidade de investigar, sistematicamente, a contribuição dessas NPs metálicas nos efeitos ópticos não lineares. Por exemplo, a não linearidade de terceira ordem do vidro calcogeneto com íons de prata incorporado em diferentes concentrações  $72\text{GeS}_2-18\text{Ga}_2\text{S}_3-10\text{CdS}$  foi analisado. As propriedades ópticas não lineares de terceira ordem foram investigadas através da técnica de varredura z com laser de femtossegundos. Os resultados mostraram a influência da concentração das NPs bem como a influência do tamanho das NPs na absorção não linear e na refração não linear (M. SONG Q. M. LIU?G. XU CAI, 2015). De acordo com a Ref. (M. SONG Q. M. LIU?G. XU CAI, 2015), a magnitude da susceptibilidade não linear de terceira ordem foi engrandecida significativamente após a implantação de íons de prata na matriz vítrea e este fenômeno foi diretamente associado ao efeito do campo local causado pelas partículas de prata devido aos efeitos plasmônicos que estas, por sua vez, apresentam.

Outro trabalho relatou as propriedades ópticas não lineares de terceira ordem de NPs metálicas isotrópicas de diferentes tamanhos incorporadas em matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (safira) (SÁNCHEZ-DENA et al., 2013). Essas amostras foram analisadas através da técnica de varredura z e os resultados para absorção não linear e refração não linear estão exibidos nas Figuras 30(a) e 30(b), respectivamente.

De acordo com a Ref. (SÁNCHEZ-DENA et al., 2013), o resultado de absorção não linear na Figura 30(a) apresenta sempre um valor negativo e aumenta em magnitude à medida que o tamanho da partícula aumenta. Por outro lado, o resultado de refração não linear na Figura 30(b) apresenta sempre um valor positivo que independe das dimensões das NPs metálicas. No entanto, as curvas mostraram diferentes comportamentos à medida que a dimensão das NPs aumenta.

A resposta óptica não linear de NPs metálicas varia não somente em função de tamanho e concentração, mas também em função da forma da NP metálica. Essa mudança é decorrente das sintonizações das bandas de plásmos causadas pela variação de diâmetro e comprimento nos eixos pertencentes a uma NP anisotrópica. Provavelmente, o mais exótico exemplo prático de NP anisotrópica são as que apresentam geometria em forma de bastões. As NPs em formato de bastões, mais comumente chamadas de nanobastões, são partículas alongadas em um único

Figura 30 – Resposta óptica não linear de nanopartículas isotrópicas de diferentes tamanhos incorporadas em matriz de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a) Absorção não linear em função do tamanho de partículas de ouro isotrópicas. (b) Refração não linear em função do tamanho de partículas de ouro isotrópicas.



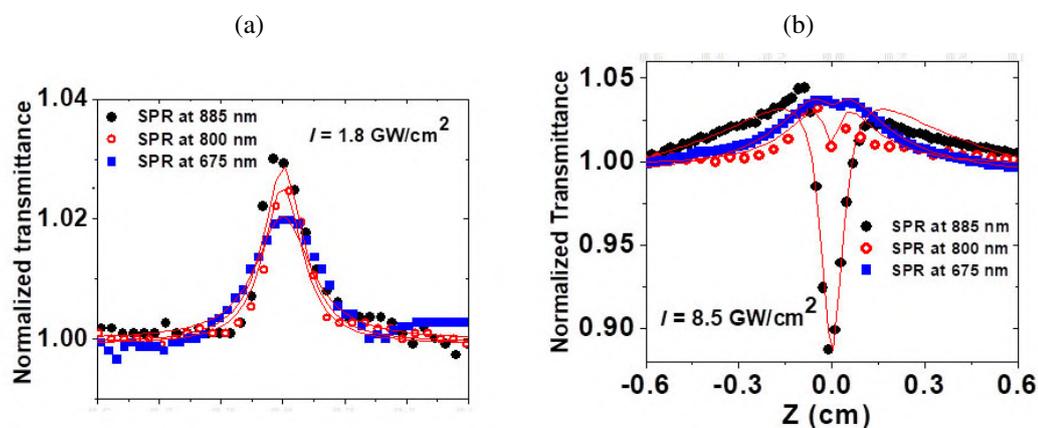
Fonte: (SÁNCHEZ-DENA et al., 2013)

eixo, o eixo longitudinal. Como comentado anteriormente na Figura 12, a presença de um eixo curto e um eixo alongado nos nanobastões causa oscilação dos elétrons de condução em duas diferentes direções, transversal e longitudinal, dependendo se a oscilação ocorre ao longo do eixo menor ou maior da NP. Diferentes soluções coloidais contendo NBs metálicos com diferentes comprimentos apresentarão diferentes respostas ópticas não lineares quando expostas a fontes de luz de altas intensidades. Esse fenômeno pode ser evidenciado em Ref. (ELIM; JI et al., 2018), no qual três diferentes soluções coloidais contendo NBs com razões de aspecto de  $RA=2.7$ ,  $RA=3.8$  e  $RA=3.95$ , respectivamente, foram caracterizados a partir da técnica de varredura Z, com laser de femtossegundos bombeando em comprimentos de onda próximos as posições do pico máximo das bandas longitudinais dos NBs. Os resultados obtidos para fenda aberta é apresentado na Figura 31(a) para baixas intensidades de feixe incidente e 31(b) para altas intensidades de feixe incidente.

De acordo com Ref. (ELIM; JI et al., 2018), em baixas intensidades do laser incidente, as três curvas exibem uma característica predominante de não linearidades absorptivas de sinal negativo. Esse sinal negativo foi atribuído ao processo de AS. No entanto, à medida que a intensidade do feixe incidente aumenta (acima de  $I=7.0 \text{ GW/cm}^2$ ) o comportamento da curva demonstra um comportamento de ASR que acontece devido à absorção de estados excitados e espalhamento não linear. Embora os processos de AS e ASR tenham acontecido em todos os coloides com baixa intensidade incidente e alta intensidade incidente, também é possível observar a dependência da RA dos NBs nas respostas ópticas não lineares apresentadas nas Figuras 31(a) e 31(b). É evidente que, em baixas intensidades, a AS aumenta em magnitude à medida que a RA aumenta. Da mesma forma, em altas intensidades, a ASR também aumenta em magnitude com o incremento da RA dos NBs.

Por outro lado, no tópico de laser aleatório, NPs metálicas também são bastante promisso-

Figura 31 – Resposta óptica não linear de nanopartículas anisotrópicas com diferentes razões de aspecto. (a) Absorção não linear de nanobastões de ouro em função da razão de aspectos ( $I = 1.8 \text{ GW/cm}^2$ ). (b) Absorção não linear de nanobastões de ouro em função da razão de aspectos ( $I = 8.5 \text{ GW/cm}^2$ ). As curvas sólidas são provenientes do ajuste teórico.



Fonte: (ELIM; JI et al., 2018)

ras. A otimização dos fenômenos de lasers aleatórios devido a influência de efeitos plasmônicos vem sendo amplamente estudado por incorporar NPs metálicas, como as de ouro e prata, por exemplo, em sistemas constituídos por partículas espalhadoras organizadas aleatoriamente (YE et al., 2016; POPOV; ZILBERSHTEIN; DAVIDOV, 2006; MENG; FUJITA; MURAI; MATOBA et al., 2011; MENG; FUJITA; MURAI; TANAKA, 2009).

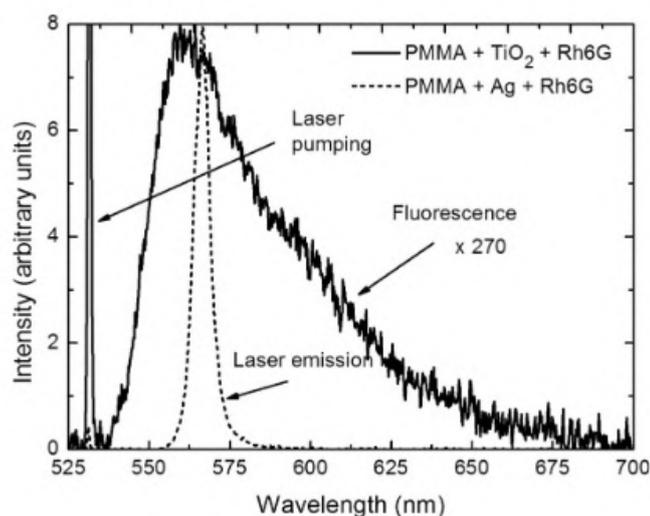
Embora as NPs metálicas, devido ao tamanho nanométrico, não sejam consideradas meios espalhadores tão eficientes quanto as NPs de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ , estas, por sua vez, melhoram a eficiência de lasers aleatórios pois além de contribuir com o efeito de espalhamento múltiplo também produzem aumento do campo local na vizinhança das NPs, quando expostas a um feixe de luz. A intensificação do campo elétrico local pode melhorar significativamente os processos de absorção de fótons pelo meio de ganho, e conseqüentemente induzir uma amplificação maior nos processos de emissão estimulada (WAN; AN; DENG, 2017; MOCK et al., 2002).

Nas Ref. (DICE; ELEZZABI, 2007; DICE; CHAU; ELEZZABI, 2006), por exemplo, foi relatada uma investigação do papel da prata metálica na performance do laser aleatório de uma solução de corante com partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em suspensão (híbrido  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nestes trabalhos, as nanopartículas de prata foram utilizadas devido suas características de plásmons superficiais, que contribuem com a intensificação da emissão de laser aleatório, enquanto as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fornecem os múltiplos espalhamentos. De acordo com as Ref. (DICE; ELEZZABI, 2007; DICE; CHAU; ELEZZABI, 2006), a inclusão de uma pequena concentração de nanopartículas de prata proporcionou aumento do campo eletromagnético tanto para o bombeamento quanto para os fótons emitidos espontaneamente, sem afetar as características de dispersão do meio. Além disso, foi observado que o incremento de 2% de nanopartículas de prata resultou no aumento de três vezes na intensidade do pico de emissão, exibindo um estreitamento considerável da largura de banda e uma diminuição na fluência da energia de

bombeamento se comparado aos lasers aleatórios apenas constituídos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (DICE; ELEZZABI, 2007; DICE; CHAU; ELEZZABI, 2006).

Na Ref. (DOMINGUEZ et al., 2011), foi realizado um estudo comparativo de dois lasers aleatórios, um utilizando filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) contendo Rh 6G e NPs de prata; e outro utilizando filmes de polimetilmetacrilato (PMMA) com NPs de  $\text{TiO}_2$  e Rh 6G, ambas com a mesma densidade ( $2.9 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ ). A proposta do experimento se baseia na avaliação da influência das NPs metálicas na performance dos lasers aleatórios. A Figura 32 exibe o resultado da comparação das duas amostras.

Figura 32 – Espectro emitido por dois filmes de PMMA contendo a mesma densidade de  $2.9 \times 10^{12} \text{cm}^{-3}$ : NPs de  $\text{TiO}_2$ , linha sólida; NPs de Ag, linha tracejada. A amostra contendo NPs de  $\text{TiO}_2$  mostra apenas um amplo espectro e baixa emissão; por outro lado, a emissão da amostra com NPs de Ag exibe um aumento de 270 vezes e largura de linha mais estreita do que a amostra com  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: (DOMINGUEZ et al., 2011)

Através do resultado apresentado na Figura 32, é possível evidenciar que a amostra de  $\text{TiO}_2$  apresentou baixa energia de emissão com largura de banda de aproximadamente 55 nm, que é semelhante à largura de linha de fluorescência do corante sem NPs. No entanto, uma dramática diferença é observada na amostra contendo NPs de prata. A amostra contendo NPs de prata apresentou uma intensidade de emissão 270 vezes maior e uma largura de linha 5 vezes mais estreita se comparada à amostra contendo NPs de  $\text{TiO}_2$ . De acordo com a Ref. (DOMINGUEZ et al., 2011), esse resultado deve-se principalmente ao confinamento do campo elétrico nas proximidades das NPs metálicas, o que modifica fortemente as propriedades de emissão das moléculas do corante rodamina.

Devido a este efeito de campo local nas proximidades das NPs metálicas, quando estas são expostas a fontes de luz, muitos estudos de lasers aleatórios vêm sendo desenvolvidos por adicionar NPs metálicas de diferentes geometrias e tamanhos em sistemas espalhadores. Neste trabalho, por exemplo, NPs metálicas de ouro de diferentes razões de aspecto foram analisadas para esse estudo. Além disso, nanopartículas esféricas de ouro foram anexadas em superfície

de nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  com o bjetivo de melhorar a eficiência do laser aleatório em função do efeito de campo local causado pelas nanoesferas de ouro presentes na superfície da sílica. Esses resultados serão apresentados nos próximos capítulos desta tese.

### 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS NÃO LINEARES DE NANOBASTÕES DE OURO

#### 3.1 INTRODUÇÃO

A história da síntese de nanopartículas de ouro remonta há mais de um século (CAO; SUN; GRATAN, 2014). Um dos métodos mais comumente utilizados para sintetizar nanoesferas de ouro é a síntese de redução por citrato (citrato de sódio-  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). Nesta, o citrato é adicionado a uma solução de sal de ouro (ácido cloroáurico-  $\text{HAuCl}_4$ ) em ebulição, permitindo o ajuste do tamanho das partículas esféricas a partir das diferentes proporções dos reagentes (DANIEL; ASTRUC, 2004). A fabricação de NBs de ouro requer um maior controle sobre os parâmetros físicos e químicos da reação do que a síntese de nanoesferas de ouro, se o objetivo da síntese for a obtenção de uma solução com alto rendimento, morfologia e tamanhos bem definidos. Para isto, o avanço da nanotecnologia tem permitido desenvolver novos métodos de síntese, confiáveis e bem sucedidos, para alcançar as características das nanopartículas desejadas. Em particular, para a fabricação de NBs de ouro, vários métodos de síntese foram desenvolvidos, entre eles: o método eletroquímico, fotoquímico, de litografia por feixe de elétrons e método de crescimento mediado por sementes.

Entre os métodos citados anteriormente, o método mediado por sementes é o mais amplamente utilizado para a fabricação de nanopartículas anisotrópicas. A preferência por este método está diretamente relacionado com a facilidade do procedimento de síntese, alto rendimento de NBs, alta qualidade e facilidade em controlar tamanho e modificações estruturais. Tal rota de síntese foi primeiramente introduzida por Jana *et al.* em 2001 (JANA; GEARHEART; MURPHY, 2001). O método consiste de duas etapas principais: na primeira, prepara-se uma solução coloidal de sementes de ouro a partir da redução do reagente precursor ( $\text{HAuCl}_4$ ) com o uso de um agente redutor forte ( $\text{NaBH}_4$ ), na presença de um estabilizante (citrato de sódio). Na segunda etapa, a solução de crescimento dos NBs consta de uma mistura de soluções de  $\text{HAuCl}_4$ , Brometo de Cetiltrimetilamônio ( $\text{C}_{16}\text{TAB}$ ) que atua como estabilizante, ácido ascórbico como agente redutor fraco e, por fim, as sementes, preparadas na primeira etapa, como catalisadoras da reação. Como resultado deste processo de síntese, NBs de ouro com diferentes razões de aspecto são formados através do uso de diferentes volumes da solução contendo as sementes. No entanto, uma desvantagem desse procedimento é que além dos NBs de ouro, subprodutos, tais como: nanoesferas de ouro, bem como nanopartículas com outras morfologias são formadas. A formação de subprodutos resulta em uma influência negativa nas bandas de plásmom, e conseqüentemente nas propriedades ópticas dos coloides metálicos.

Nikoobakht e El-Sayed (2003) (NIKOBAKHT; EL-SAYED, 2003) desenvolveram um aprimoramento significativo para o método de Jana *et al.* Duas modificações foram realizadas no processo de síntese: a substituição de citrato de sódio por  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ , na solução das sementes, e a introdução de sal de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), com diferentes volumes, para controlar a razão de as-

pecto dos NBs. O método aprimorado apresentou um rendimento significativo de NBs de ouro, de até 99%, e o ajuste de concentração de íons de prata contribuiu positivamente para um aumento e controle na razão de aspecto dos nanobastões. Devido ao sucesso alcançado, o método proposto por Nikoobakht e El-Sayed é considerado um dos mais utilizados para obtenção de NBs, sendo o método de síntese utilizado neste capítulo da tese.

Um dos grandes interesses em aprimorar os métodos de síntese de NPs metálicas é garantir que o produto final tenha morfologia e tamanho bem definido, garantindo que suas propriedades químicas e físicas sejam rigorosamente preservadas. Em particular, os NBs tem atraído a atenção de muitos pesquisadores devido a elevada possibilidade de sintonização de plásmons, alterando significativamente sua resposta óptica linear e não linear. Os NBs apresentam duas bandas de plásmon, denominadas de transversal e longitudinal. As bandas de plásmons transversais são menos dependentes da razão de aspecto da partícula, no entanto, as bandas de plásmons longitudinais são altamente sensíveis à mudanças do índice de refração do meio, que é dependente da razão de aspecto. Dessa forma, ao modificar o comprimento dos NBs, mudanças nas suas propriedades ópticas podem ser observadas uma vez que sua banda de plásmon longitudinal pode ser sintonizável do visível ao infravermelho próximo. Tal sintonização possibilita a otimização das propriedades ópticas para aplicações diversas, tais como biosensores, terapia fotodinâmica, entrega de fármacos, agentes de contraste óptico, sensoriamento, detecção, entre outros.

Neste capítulo, reportamos a síntese de NBs de ouro, com diferentes razões de aspecto, e investigamos suas propriedades ópticas não lineares, de refração e extinção, através da técnica de z scan. O espalhamento elástico não linear também foi investigado. Respostas ópticas não lineares, de diferentes ordens, são observadas através da variação nas dimensões dos nanobastões de ouro.

### 3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE NANOBASTÕES DE OURO

**Reagentes utilizados na síntese:** Os reagentes utilizados para a preparação das amostras foram: Ácido cloroáurico -  $\text{HAuCl}_4$  (99,99%), Borohidreto de Sódio -  $\text{NaBH}_4$  (99,99%), Nitrato de Prata -  $\text{AgNO}_3$  (99,98%), Brometo de Hexadeciltrimetilamônio -  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ , Ácido Ascórbico -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  e água deionizada ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ). Todas as vidrarias utilizadas no processo de preparação foram primeiramente lavadas com água régia (preparadas a partir de uma mistura 3:1 de  $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ ) e em seguida foram lavadas rapidamente em solução de ácido fluorídrico -  $\text{HF}$  a 10% e abundante água destilada.

**Preparação das sementes (Etapa 1):** Inicialmente, uma solução de partículas esféricas de ouro foi preparada ao misturar 5 mL de  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  (200 mM) com 5 mL de  $\text{HAuCl}_4$  (0,5 mM), sob agitação moderada (300 rpm), a temperatura ambiente. O agitador magnético utilizado para todas as sínteses foi um Ika modelo RCT basic. Em seguida, 0,600 mL de uma solução gelada ( $6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de  $\text{NaBH}_4$  (10 mM) foi adicionada sob agitação vigorosa (600 rpm) por 2 minutos,

resultando em uma mudança da cor da solução de amarelo claro para amarelo acastanhado. Como resultado, nanopartículas esféricas de ouro (Figura 33) foram obtidas com diâmetro entre 2 nm e 4 nm.

Figura 33 – Solução coloidal contendo nanoesferas de ouro (sementes)



Fonte: A autora (2021).

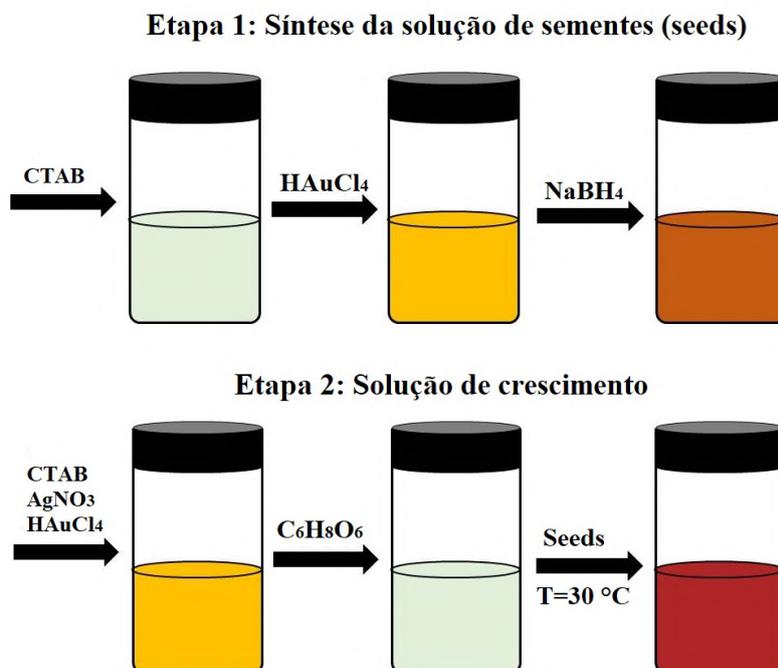
**Preparação da solução de crescimento (Etapa 2):** Nesta etapa, foram feitas três diferentes soluções coloidais contendo nanobastões de ouro. A única diferença entre as três soluções está no volume de nitrato de prata utilizado, visto que este sal foi utilizado como aditivo químico para contribuir com o controle da razão de aspecto desejada. O coloide A, contendo nanobastões de ouro com maior razão de aspecto, foi obtido misturando os reagentes na seguinte sequência: 5 mL de  $C_{16}TAB$  (200 mM); 0,150 mL de  $AgNO_3$  (4 mM); 5 mL de  $HAuCl_4$  (1 mM); 70  $\mu L$  de ácido ascórbico (78.8 mM). Após a adição de cada reagente, a solução foi agitada gentilmente. Desde que a cor da solução, em cada passo da síntese, brinda informação importante sobre o processo de redução, nucleação e crescimento das nanopartículas, é importante mencionar que ao adicionar os 5 mL de  $HAuCl_4$  notou-se a mudança de coloração da solução de incolor para amarelada. Posteriormente, com a adição de 70  $\mu L$  do ácido ascórbico a solução voltou a ser incolor. Por fim, 12  $\mu L$  da solução coloidal de sementes preparada na etapa 1 foi adicionada à mistura, mantendo-se a temperatura da mistura em 30°C por 24 horas. Todas as etapas da síntese foram realizadas com uma baixa exposição da luz ambiente.

A preparação das amostras B e C foi realizada utilizando a mesma metodologia descrita acima, mudando apenas o volume do nitrato de prata ( $AgNO_3$ ): 0,100 mL, para a amostra B e 0,050 mL, para a amostra C. À medida que o volume de nitrato de prata foi aumentado, o comprimento do bastão também aumentou, como discutido segundo o mecanismo de crescimento descrito abaixo. A Figura 34 exhibe uma representação do método de síntese mediado por sementes.

**Processo de purificação dos coloides:** O processo de purificação dos coloides foi realizado através de três ciclos de centrifugações a 10.000 rpm durante 30 minutos. A centrifugadora usada corresponde ao modelo 5430 fabricada pela Eppendorf. Após cada centrifugação o sobrenadante foi retirado e o precipitado, contendo os nanobastões de ouro, foram redispersos

em água deionizada. A purificação foi realizada para remover os subprodutos que não eram de interesse, bem como para remover o excesso de  $C_{16}TAB$ .

Figura 34 – Esquema representativo do método de crescimento mediado por sementes.



Fonte: A autora (2021).

Como mencionado anteriormente, cada reagente utilizado nas etapas da síntese, bem como os parâmetros físicos e químicos externos (rotação, temperatura, pH), apresentam uma importância relevante na fabricação de nanopartículas. Por tanto, conhecer a atuação de cada um deles facilita a compreensão dos mecanismos de redução, nucleação e crescimento, conduzindo a um adequado controle do rendimento, morfologia e tamanho das nanopartículas, além da homogeneidade do coloide.

Na subseção 2.1.1, foi citado que uma importante estratégia para controlar a geometria de nanopartículas metálicas, principalmente as anisotrópicas (como os nanobastões), é através de nucleações heterogêneas, sendo este o mecanismo predominante no método de crescimento mediado por sementes. Na nucleação heterogênea, a preparação de sementes se faz obrigatoriamente necessária, pois estas, por sua vez, atuarão como superfícies preferenciais pré-existentes na solução de crescimento das partículas anisotrópicas. Com isto, para que a solução de crescimento, na etapa 2, apresente nanopartículas anisotrópicas monodispersas, a solução de sementes, na etapa 1, também deve apresentar monodispersividade. Na prática, a monodispersividade das sementes se faz através da adição rápida de um agente redutor forte em excesso (o borohidreto de sódio) sob vigorosa agitação. A rápida adição do agente redutor forte garante a produção simultânea de núcleos, homogeneamente distribuídos em toda a solução coloidal.

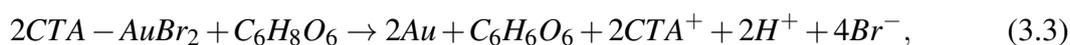
Vale ressaltar que o  $\text{NaBH}_4$  é um agente redutor forte higroscópico, isto é, reage com a água contida no ar atmosférico; portanto, é importante pesá-lo o mais rápido possível e prepará-lo no exato momento em que será adicionado à reação. Na nossa síntese, o  $\text{NaBH}_4$  foi dissolvido em água gelada ( $6\text{ }^\circ\text{C}$ ) para retardar a rápida e violenta reação com a água em temperatura ambiente, garantindo a ação redutora deste reagente.

O surfactante usado na síntese também é de grande importância para a distribuição homogênea das sementes na solução (estabilidade), bem como para definir a morfologia das nanopartículas anisotrópicas. De acordo com a Teoria dos Campos Ligantes (*Ligand Field Theory*), a força de complexação de  $\text{Au}^{3+}$  com íons haleto segue a seguinte ordem:  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ . Assim, na interação entre  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  e  $\text{HAuCl}_4$  em solução aquosa, os íons  $\text{Cl}^-$  são substituídos por íons  $\text{Br}^-$ , resultando na formação de  $[\text{CTA}] - [\text{AuBr}_4]$ . Esse sal orgânico é solubilizado pelas micelas do surfactante para produzir “metalomicelas”, como mostra a reação 3.1:



Na primeira etapa da síntese, com a formação do complexo  $\text{AuBr}_4^-$  e subsequente adição do agente redutor forte ( $\text{NaBH}_4$ ), os íons de  $\text{Au}^{3+}$ , serão rapidamente reduzidos a  $\text{Au}^0$  (metálico), dando origem as sementes. Devido a interação eletrostática entre o grupo de cabeça catiônico do  $\text{C}_{16}\text{TAB}$  e a superfície aniônica da nanopartícula, as sementes apresentarão moléculas de surfactante anexadas a toda superfície.

Na solução de crescimento, três diferentes estados de oxidação se fazem presentes:  $\text{Au}^{3+}$  do precursor e formação do complexo  $\text{AuBr}_4^-$ ;  $\text{Au}^+$  como intermediário e  $\text{Au}^0$  correspondente às nanopartículas. Um dos pontos principais no método de crescimento mediado por sementes é o uso de um agente redutor fraco, como o ácido ascórbico. Os processos de redução dos íons  $\text{Au}$  por ácido ascórbico podem ser descritos como primeira redução ( $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^{1+}$ ) e segunda redução ( $\text{Au}^{1+} \rightarrow \text{Au}^0$ ) e são mostrados de forma detalhada como segue nas reações 3.2 e 3.3, respectivamente:



Inicialmente, após a adição de ácido ascórbico em uma solução de crescimento, contendo uma mistura de  $\text{HAuCl}_4$  e  $\text{C}_{16}\text{TAB}$ , a redução de  $\text{Au}^{3+}$  para  $\text{Au}^+$  ocorre. Isso é evidenciado pela mudança na coloração do meio de alaranjado para incolor após uma agitação suave. É importante observar que com a adição do ácido ascórbico na reação 3.2 não há formação de  $\text{Au}$  metálico. Isso é explicado pelo fato do complexo  $\text{CTA} - \text{AuBr}_4$  apresentar baixo potencial de redução padrão,  $\Delta E^\circ = +0,805\text{V}$ . Dessa forma como o ácido ascórbico é considerado um

agente redutor fraco ele não consegue reduzir o complexo  $CTA - [AuBr_4]$  para átomos de  $Au^0$ . O ácido ascórbico apenas consegue reduzir  $CTA - [AuBr_4]$  na metalomicela para  $CTA - AuBr_2$ . Portanto, a nucleação pode ser evitada até a solução de sementes ser adicionada à solução de crescimento. Ao adicionar as sementes de ouro, preparadas na primeira etapa, a ação do ácido ascórbico muda drasticamente, pois as nanopartículas esféricas atuam como catalisadoras acelerando o processo de formação do ouro metálico, como mostra a reação 3.3. Resumidamente, o íon  $Au^+$ , na metalomicela  $CTA - AuBr_2$ , agora é reduzido para  $Au^0$ .

Baseado neste processos, a reação geral de formação do Au metálico é dado por:



Nas reações descritas até agora, nenhum íon metálico foi utilizado como aditivo químico para auxiliar ao crescimento dos nanobastões de ouro. No entanto, na proposta de Nikoobakht (NIKOBAKHT; EL-SAYED, 2003), a qual foi utilizada nesta tese, íons de prata foram adicionados para aprimorar o rendimento, tamanho e a homogeneidade das nanopartículas com formato de bastão. O papel dos íons de prata no mecanismo de crescimento ainda não é totalmente compreendido. Na literatura, existem muitos trabalhos reportando diferentes modelos para explicar a atuação da prata na formação dos nanobastões, entre as mais citadas temos: (i) a deposição de uma submonocamada de metal nas faces longitudinais do nanobastão (*silver under-potential deposition*, UPD), (ii) formação de um complexo Ag [BrCTA] que atua como um agente de revestimento específico das facetas laterais do cristal no crescimento, e (iii) prata agindo com o brometo e CTAB para alterar a forma das micelas de esféricas para cilíndricas (*soft template*) (MURPHY; THOMPSON et al., 2010; ALMORA-BARRIOS et al., 2014; HUBERT; TESTARD; SPALLA, 2008). O modelo UPD, baseia-se na adsorção e deposição de átomos de um metal menos nobre, Ag, na superfície de um determinado material composto por Au. O sistema formado pelos átomos de prata adicionados e a superfície de ouro permite controlar o comportamento de crescimento e das estruturas resultantes, em função da cobertura da superfície. Essa deposição de prata através do modelo UPD ocorre nas diferentes facetas do cristal de ouro, levando a uma quebra da simetria e conseqüente formação do bastão. O modelo do complexo Ag [BrCTA] afirma que este complexo liga-se, preferencialmente, a algumas facetas do cristal de ouro. De acordo com este modelo o íon brometo ( $Br^-$ ), presente na molécula de  $C_{16}TAB$  forma um complexo juntamente com o íon de prata ( $Ag^+$ ). Na solução de crescimento, o complexo Ag-Br- $C_{16}TA$  e Au livre coexistem e apresentam afinidades diferentes para cada faceta da partícula cristalina. O complexo Ag-Br- $C_{16}TA$  tem preferência a ligar-se nas facetas  $\{110\}$  e  $\{100\}$  presentes na lateral do cristal enquanto que o Au livre tem preferência nas facetas  $\{111\}$  presentes nas duas extremidades do cristal. A taxa de deposição de Au livre nas extremidades do cristal  $\{111\}$  é cineticamente mais rápida que a taxa de deposição de Au nas facetas  $\{110\}$  e  $\{100\}$  resultando no alongamento das facetas  $\{111\}$ . Por outro lado, o modelo de *soft template* afirma que a molécula de CTAB atua como um agente de revestimento.

No entanto, o AgBr atua diminuindo a densidade de carga do CTAB adsorvida nas facetas do cristal de Au e, portanto, a repulsão entre os grupos de cabeça do CTAB diminuem, resultando na deformação do molde de CTAB de esférico para cilíndrico.

Embora os modelos apresentem abordagens diferentes para o mecanismo de crescimento, é um consenso que a prata encontra-se depositada ou anexada como íons metálicos,  $\text{Ag}^+$ , ao invés de  $\text{Ag}^0$ . No nosso caso, isto pode ser entendido a partir da impossibilidade da  $\text{Ag}^+$  ser reduzida à  $\text{Ag}^0$ , uma vez que o ácido ascórbico não tem potencial padrão de redução considerável para reduzir os íons de prata, em baixo pH (JANA; GEARHEART; OBARE et al., 2002). Recentemente, Jackson *et al.* reportaram uma evidência experimental para a posição da prata no crescimento de nanobastões, através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução acoplada a um microscópio eletrônico de varredura com EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) (JACKSON et al., 2014). Os resultados forneceram informação de que os íons de prata estão localizados ao longo de toda a superfície do nanobastão de ouro. Esse resultado sugere que a prata não apresenta uma ligação preferencial a uma faceta do cristal, dando um maior suporte ao mecanismo de crescimento conhecido como "*soft template*", o qual não depende de deposição de espécies de Ag em faceta específica. No entanto, a definição do mecanismo de crescimento de nanobastões de ouro ainda é tópico de ampla investigação.

### 3.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, COMPOSICIONAIS E MORFOLÓGICAS

#### 3.3.1 Espectroscopia de absorção óptica linear

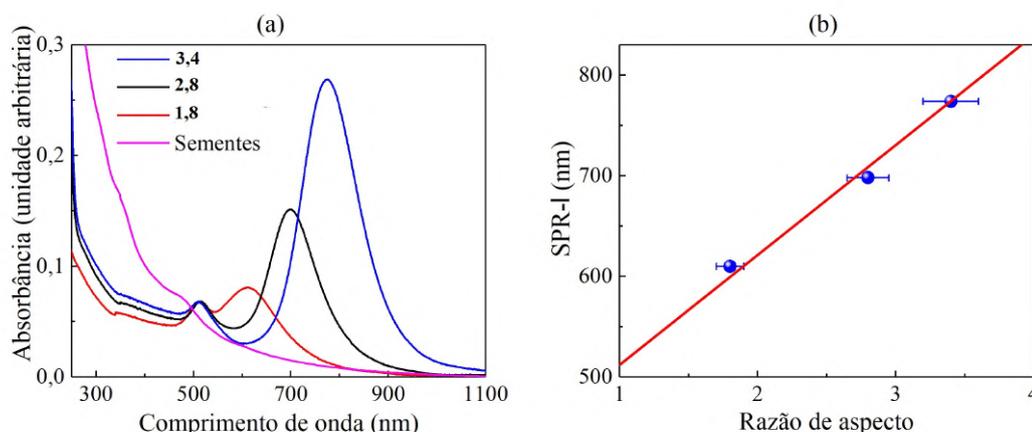
O espectro de extinção foi realizado usando um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-visível) de 200 a 1500 nm. O equipamento Cary 5000 - Agilent Technology fica localizado no laboratório de química do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

A Figura 35(a) mostra o espectro de extinção linear da solução de sementes e colóides contendo os nanobastões de ouro. De acordo com Hussain *et al.* (HUSSAIN et al., 2005) nanopartículas esféricas de diâmetros muito pequenos ( $\leq 5$  nm) não apresentam uma banda de absorção de plásmon intensa. Isso revela que as sementes obtidas na etapa 1 da síntese tem um diâmetro menor que 4 nm (linha rosa).

Para o caso dos nanobastões de ouro, as três amostras exibiram dois picos de extinção, como esperado para partículas anisotrópicas com morfologia de bastão, sendo o menor comprimento de onda ( $\approx 512$  nm) correspondente à ressonância LSP- $t$  e a ressonância LSP- $\ell$  centrada em 610 nm, 698 nm e 774 nm correspondente às amostras C, B e A, as quais apresentam RA de 1,8; 2,8 e 3,4, respectivamente. A intensidade da banda LSP- $\ell$  exibe uma dependência linear com a razão de aspecto como mostra a Figura 35(b).

É importante salientar que embora o método de síntese utilize  $\text{AgNO}_3$  como aditivo químico, nenhuma banda de plásmon é observada em  $\sim 400$  nm, região do espectro em que as NPs de prata apresentam banda de ressonância. Isso corrobora com o que foi publicado pelas Refs. (JANA; GEARHEART; OBARE et al., 2002; JACKSON et al., 2014), mencionado no final da

Figura 35 – (a) Espectro de extinção linear da solução de sementes e dispersões coloidais de nanobastões de ouro, com diferentes razões de aspecto, medidas em células de quartzo com espessura de 5 mm e 1 mm, respectivamente. (b) Dependência linear do LSP-  $\ell$  em função da razão de aspecto.



Fonte: A autora (2021).

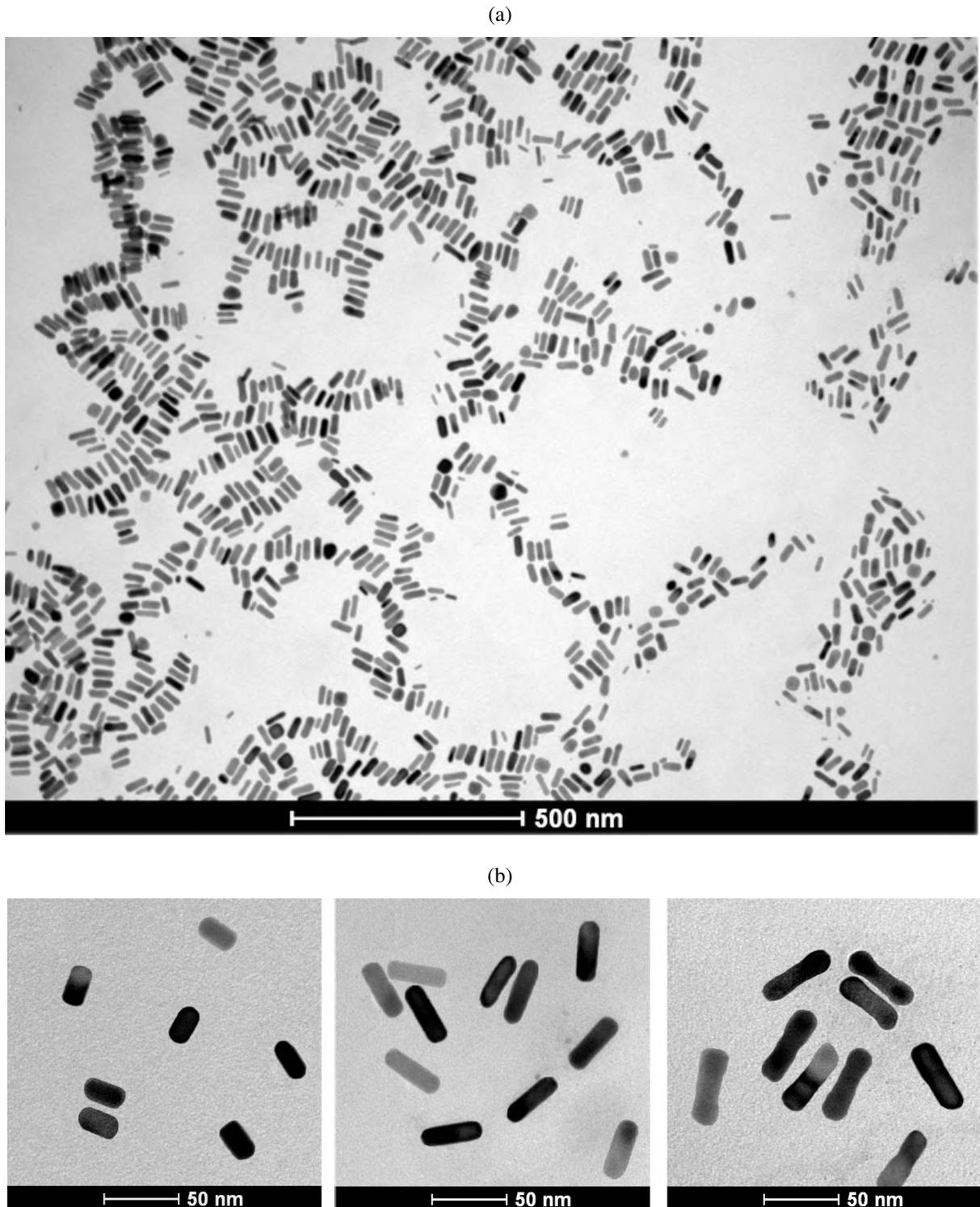
seção 3.2, o qual afirma que não há evidências de prata metálica, mas sim de íons de prata que auxiliam no crescimento da partícula anisotrópica.

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A morfologia e o tamanho das nanopartículas foram caracterizadas usando um microscópio eletrônico de transmissão, modelo Tecnai Spirit Biotwin G2, (tensão de operação: 120 kV). As imagens foram feitas no Instituto Aggeu Magalhães da UFPE. Os coloides foram inicialmente diluídos dez vezes em água deionizada e depois foram depositados em grades de cobre com membrana de carbono (grades *Holey Carbon 200 mesh*). As amostras foram colocadas em um dessecador por um período mínimo de 12 horas. As imagens de MET na Figura 36 corroboram os resultados obtidos nos espectros de extinção. Os nanobastões apresentam monodispersividade e alto rendimento alcançados devido à adição de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) na solução de crescimento. De acordo com Pérez-Just *et al.* (PEREZJUSTE *et al.*, 2005), os íons de prata são responsáveis pela homogeneidade das partículas com geometrias de bastões.

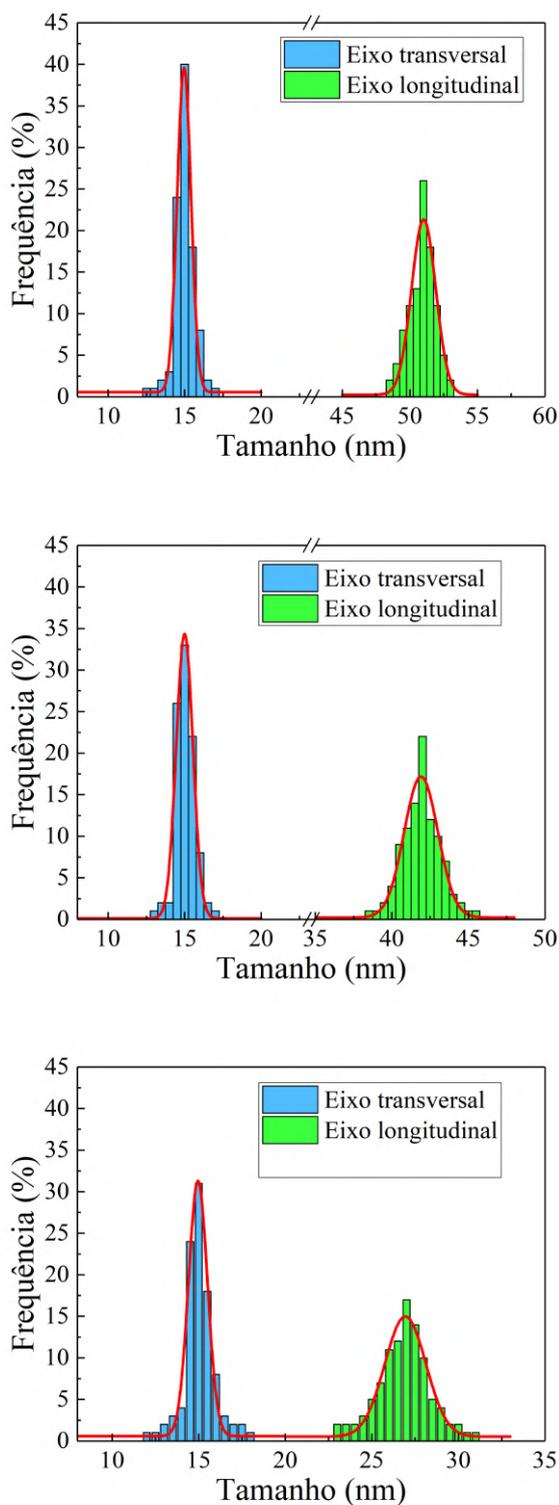
A Figura 36 exibe imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de NBs de ouro com diâmetro transversal médio de  $15 \pm 0,6$  nm e razões de aspecto iguais a 3,4; 2,8 e 1,8, rotuladas como amostras A, B e C, respectivamente. As razões de aspecto foram determinadas através de análises de micrografias utilizando o programa *Image J*, no qual foram analisados os respectivos comprimentos e diâmetros dos três coloides. Os histogramas referentes a esta análise são exibidos na Figura 37.

Figura 36 – (a) Imagens de MET do coloide A exibindo alto rendimento de nanobastões de ouro (b) coloides diluídos mostrando alguns nanobastões correspondentes a amostra C ( $RA_C$ : 1.8); amostra B ( $RA_B$ : 2.8) e amostra A ( $RA_A$ : 3.4), respectivamente.



Fonte: A autora (2021).

Figura 37 – Histogramas de tamanhos de partículas para os coloides contendo nanobastões de ouro. (a) nanobastões de RA: 3,4; (b) nanobastões de RA: 2,8 e (c) nanobastões de RA: 1,8 .



Fonte: A autora (2021).

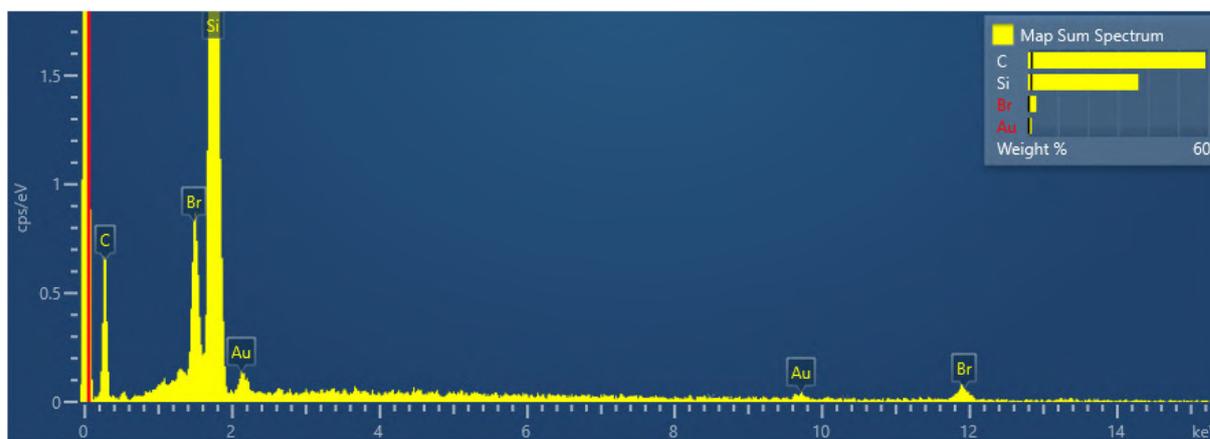
Nós atribuímos a formação de partículas com formato de bastão ao uso de um *soft template* composto por um sistema de surfactante ( $C_{16}TAB$ ) e íons de Ag, que em altas concentrações apresentam um formato alongado ao invés de esférico, como descrito na Ref (OZA, Goldie et

al., 2012). A partir das imagens do MET, é possível observar que o diâmetro dos nanobastões é cerca de cinco vezes maior que o das sementes (2-4 nm), indicando que as sementes crescem simultaneamente em todas as direções, porém a diferente taxas. Assim, as dimensões do template flexível, que determinam as dimensões do nanobastão, podem ser controladas ajustando a concentração de surfactante e a força iônica da solução, isto é, a concentração de íons prata (OZA, Goldie et al., 2012).

### 3.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Para confirmar a composição química dos NBs, foi realizada uma análise composicional utilizando a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A medida foi feita na Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho -UACSA/UFRPE utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) VEGA3 da Tescan, com fonte de elétrons de filamento de Tungstênio, integrado à técnica de EDS. Através da análise (ver Figura 38) foram encontradas linhas de emissão de ouro referentes as camadas  $M_{\alpha}$ , em 2,123 keV, e  $L_{\alpha}$ , em 9,713 keV. Linhas de emissão de bromo, presentes na molécula do surfactante, foram encontradas em  $L_{\alpha}$  1,481 keV e  $K_{\alpha}$  11,924 keV. A presença dos elementos carbono e sílcio identificados em  $K_{\alpha}$  0,277 keV e  $K_{\alpha}$  1,740 keV é devido ao uso do CTAB (e a fita de carbono) e o substrato de sílcio, respectivamente.

Figura 38 – Espectro de EDS das amostras contendo nanobastões de ouro depositadas em substrato de sílcio.



Fonte: A autora (2021).

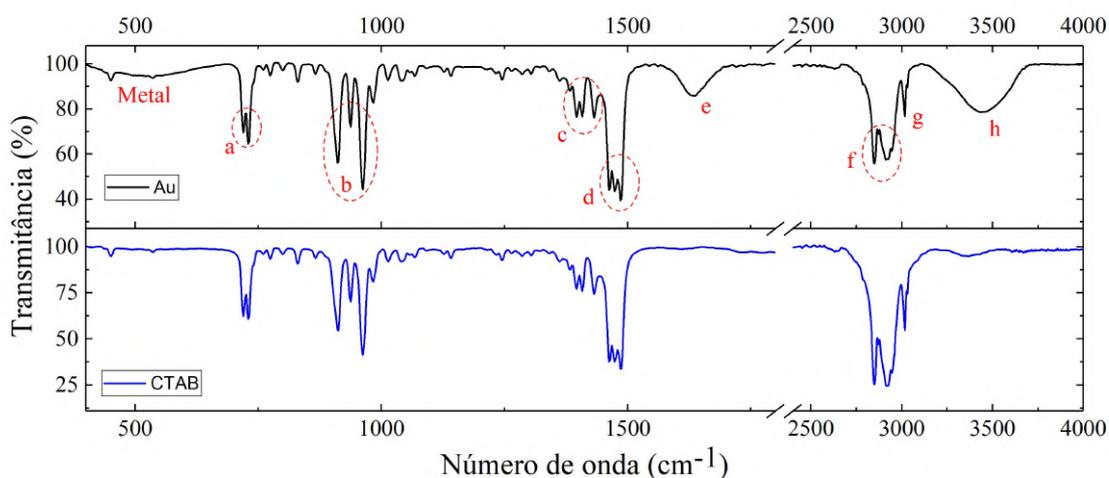
### 3.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Levando em consideração a importância do surfactante para definir a morfologia dos nanobastões, bem como para a estabilidade do coloide, foram realizadas medidas da transmissão de radiação infravermelha para garantir a presença do surfactante na superfície das nanopartículas. A Figura 39 exibe o espectro obtido para o coloide contendo os nanobastões de ouro, em comparação com o espectro do CTAB puro (surfactante).

Os espectros de FTIR (Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier) na faixa de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$  foram adquiridos utilizando um espectro-

fotômetro IR-Tracer-100 da Shimadzu, localizado no Departamento de Física da UFPE. Para a análise, o coloide foi purificado a partir de 1 ciclo de centrifugação (10000 rpm por 15 min) e uma lavagem em água ultrapura. Em seguida, 100  $\mu\text{L}$  do coloide foram depositados em um pó de KBr, previamente macerado. A mistura foi colocada para secagem em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$ , por 30 minutos. Na sequência, foi realizada uma nova maceração da mistura para então ser preparada a pastilha prensada, por exercer uma pressão de 2 toneladas. Para a análise do surfactante puro, a pastilha foi prensada com uma mistura do CTAB em pó e o KBr.

Figura 39 – Espectro FTIR de nanobastões de ouro (preto) e CTAB (azul).



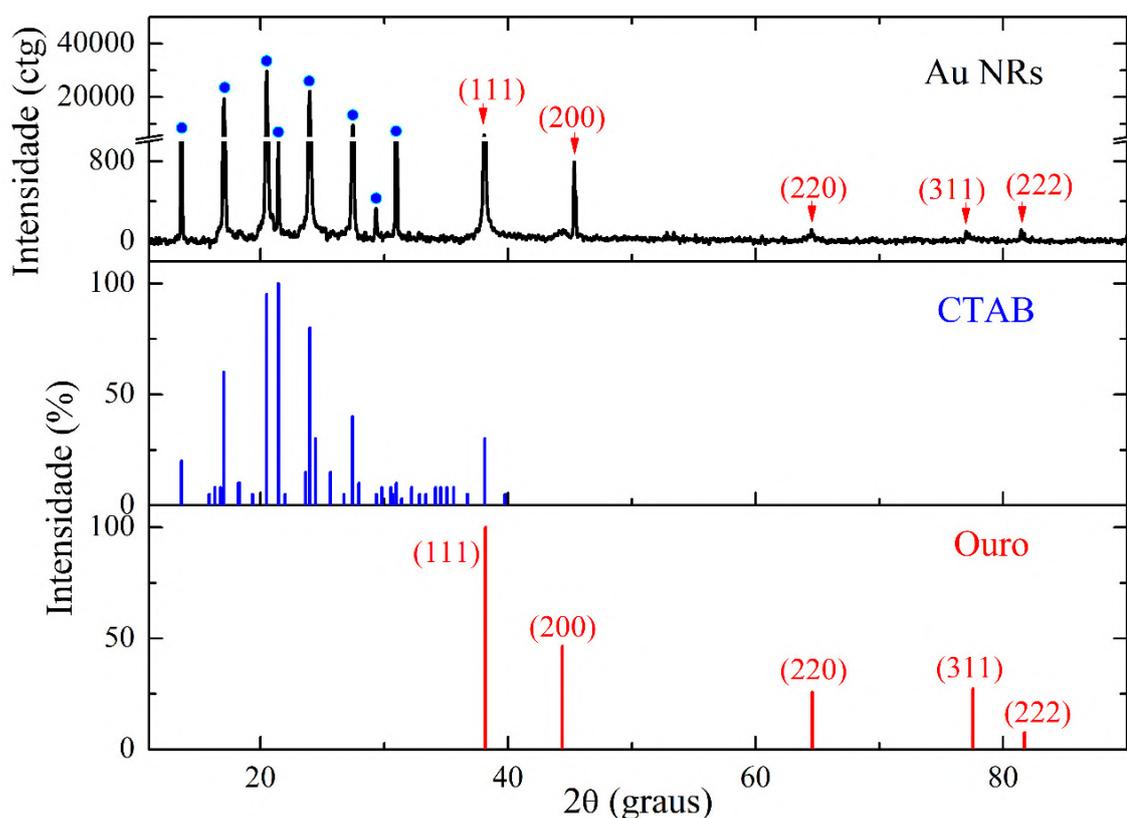
Fonte: A autora (2021).

A Figura 39 mostra na região “a”, bandas entre  $719 - 730 \text{ cm}^{-1}$  que são características de vibrações de estiramento de ligações C-C e C-N da molécula de CTAB (LIN, C. et al., 2015). Na região “b”, bandas entre  $912 - 960 \text{ cm}^{-1}$  são referentes a deformações “wagging” (abanar) das ligações C-N (SHOKUHFAR; AFGHAHI, 2013). As regiões “c” e “d” exibem bandas típicas de estiramento simétrico e assimétrico de ligações C-N, respectivamente (JIANG et al., 2013). Embora as amostras tenham sido secadas para a análise, a presença da água nos coloides ainda pode ser evidenciada nas regiões “e” e “h”, correspondentes as bandas posicionadas em  $1635 \text{ cm}^{-1}$  e  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , as quais são características de vibrações do tipo tesoura (O-H-O) e estiramento (O-H) (MOJET; EBBESEN; LEFFERTS, 2010). Os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H podem ser observadas na região “f”, especificamente em  $2849$  e  $2918 \text{ cm}^{-1}$  (GUIVAR et al., 2015). A ligação  $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  da molécula do CTAB exibe uma banda em  $3017,7 \text{ cm}^{-1}$ , característica de vibração de estiramento da respectiva ligação (GUIVAR et al., 2015). Negligenciando as bandas características da água e banda larga em torno de  $500 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente à presença de um metal de valência zero ( $\text{Au}^0$  para o nosso caso), todos os picos destacados no espectro FTIR dos nanobastões podem ser identificados a partir do espectro FTIR do CTAB puro. Este resultado corrobora a importância do CTAB como soft-template para a fabricação dos nanobastões, como proposto no mecanismo de crescimento descrito acima.

### 3.3.5 Difratomia de raios-X (DRX)

A cristalinidade dos NBs de ouro sintetizados foi investigada através da técnica de difração de raios-X. A medida foi realizada na Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho - UACSA, utilizando um difratômetro de modelo D8 ADVANCE da Bruker. Os parâmetros utilizados para análise foram: janela (ou faixa angular)  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $90^\circ$ , passo de  $0,02$  graus, tempo de aquisição de  $3$  seg/ passo, tempo total de aproximadamente  $3$  horas e  $20$  minutos. O difratograma de raios-X (em preto) correspondente à amostra é exibido na Figura 40. Para realizar a medida, o coloide foi pingado em um substrato de sílcio com dimensão de  $0,5$  cm x  $1$  cm, até observar a deposição de uma camada homogênea em toda a superfície. Antes da deposição o substrato foi lavado com acetona sobre sonicação por  $10$  minutos.

Figura 40 – Difrátograma de raios-X de nanobastões de ouro (preto), bem como dos padrões de CTAB (azul) e ouro (vermelho).



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 40, a amostra contendo NBs apresenta vários picos que podem ser associados à presença de CTAB (padrão em azul) e de ouro metálico (padrão em vermelho). Os picos correspondentes ao surfactante na superfície da partícula (CTAB) foram etiquetados com pontos azuis no difratograma da amostra. Por outro lado, os nanocristais de ouro que constituem os NBs, exibem cinco picos distintos em  $2\theta = 38,1; 44,3; 64,5; 77,7$  e  $81,7$ . Os picos correspondem às reflexões de Bragg dos planos (111), (200), (220), (311) e (222), referentes a rede cristalina cúbica de face centrada (fcc - *face center cubic*). Devido a estrutura cristalina, os NBs de ouro

são considerados materiais que apresentam simetria de inversão (centrossimétricos).

### 3.3.6 Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP- OES)

Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi realizada para determinar a concentração de átomos de Au ( $c_{Au}$ ), nas três soluções preparadas. Estas medidas foram realizadas na central analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo no equipamento de modelo Spectro Arcos com visão radial (SOP). Para isto, as amostras foram misturadas com água régia com o intuito de dissolver as nanopartículas de ouro. A concentração medida de íons de ouro no coloide foi de 12 mM.

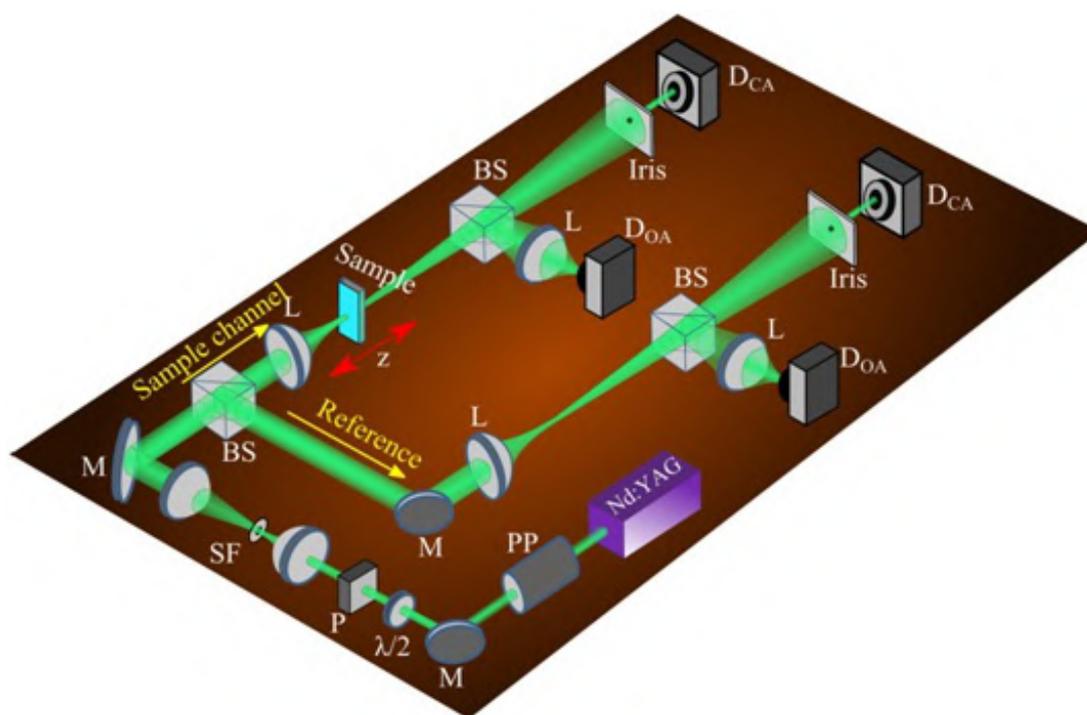
Subsequentemente, medindo as dimensões dos nanobastões, nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível estimar a concentração de ouro nas soluções finais como uma razão entre o número de nanobastões,  $N_{NRs} = \frac{c_{Au}}{n_{Au}^{NR}}$ , e o volume total do coloide (1 mL); onde  $n_{Au}^{NR} = \frac{\rho_{Au} V_{NR}}{M_{Au}}$  representa a quantidade de ouro em um nanobastão,  $V_{NR}$  é o volume de um nanobastão,  $\rho_{Au}$  e  $M_{Au}$  a densidade e a massa molar de ouro, respectivamente. Uma concentração média de  $1,2 \times 10^{13}$  nanobastões por mL foi obtida para a amostra A. Para caracterização das propriedades ópticas não lineares, cada amostra foi diluída para exibir frações volumétricas de  $f = 1 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  e  $3,3 \times 10^{-5}$ , calculadas a partir da multiplicação da concentração de nanobastões por mL e  $V_{NR}$ .

## 3.4 RESULTADOS UTILIZANDO A TÉCNICA DE VARREDURA Z

Como mencionado na seção 2.2, a técnica de varredura z (SHEIK-BAHAE et al., 1990) foi utilizada nesta tese para medir o índice de refração não linear e o coeficiente de extinção não linear dos coloides contendo nanobastões de ouro. A Figura 41 exibe o aparato experimental.

A fonte de luz usada neste experimento corresponde ao segundo harmônico (532 nm) de um laser de Nd:YAG (operando em 1064 nm), que trabalha no modo *Q-switched* e *mode-locked*, emitindo pulsos de 100 ps, taxa de repetição de 4 Hz e energia de pulso máximo de 10 mJ. Pulsos únicos a 4 Hz foram selecionados usando um seletor de pulsos, com razão de extinção de 500:1, para prevenir a influência de efeitos térmicos nas amostras durante as medidas experimentais. O controle da potência óptica incidente foi alcançado através do uso de uma placa de  $\lambda/2$  seguida por um polarizador assegurando que o feixe incidente na amostra é linearmente polarizado. Um filtro espacial foi inserido no caminho do laser para obter um feixe com um perfil espacial aproximadamente gaussiano apresentando fator de qualidade  $M^2 = 1.1$ . O feixe de laser foi focalizado por uma lente de distância focal de 5 cm (cintura de feixe: 20  $\mu\text{m}$ ) na face de entrada de uma célula de quartzo fundido (espessura de 1 mm) preenchida com a suspensão coloidal de nanobastões de ouro. Fotodetectores colocados na região do campo distante, com e sem aberturas na frente, foram usados para medir a intensidade do feixe transmitida através das amostras, correspondendo aos esquemas de varredura z de fenda fechada (CA) e fenda aberta (OA), respectivamente. Os sinais de varredura z foram processados por um computador. A fim

Figura 41 – Aparato experimental para medidas de varredura z. (PP) Seletor de pulsos, (P) Polarizador, (M) Espelhos, (SF) Filtro Espacial, (L) Lentes, (BS) Divisor de Feixe e detectores para a fenda fechada ( $D_{CA}$ ) e fenda aberta ( $D_{OA}$ ).



Fonte: A autora (2021).

de melhorar a razão sinal-ruído nas medições, principalmente influenciada pelas flutuações da intensidade do laser e pela instabilidade direcional do feixe, um canal de referência foi adicionado à configuração da varredura z como em (REYNA; ARAÚJO, 2014a; ARAÚJO; GOMES; BOUDEBS, 2016). Resumidamente, durante toda a medida os detectores no braço principal da técnica, medem a influência dos efeitos não lineares sobre a transmitância de luz, junto as flutuações do laser; enquanto os detectores do braço de referência (caminho sem amostra) medem apenas as flutuações do laser. Assim, a divisão  $\frac{D_{CA} principal}{D_{CA} referência}$  procura eliminar as flutuações de intensidade do laser.

Dissulfeto de carbono líquido ( $CS_2$ ) com índice de refração não linear igual a  $3,1 \times 10^{-14} cm^2/W$  foi o padrão de referência para medições de calibração, em intensidades moderadas ( $1-3 GW/cm^2$ ) (REICHERT et al., 2014).

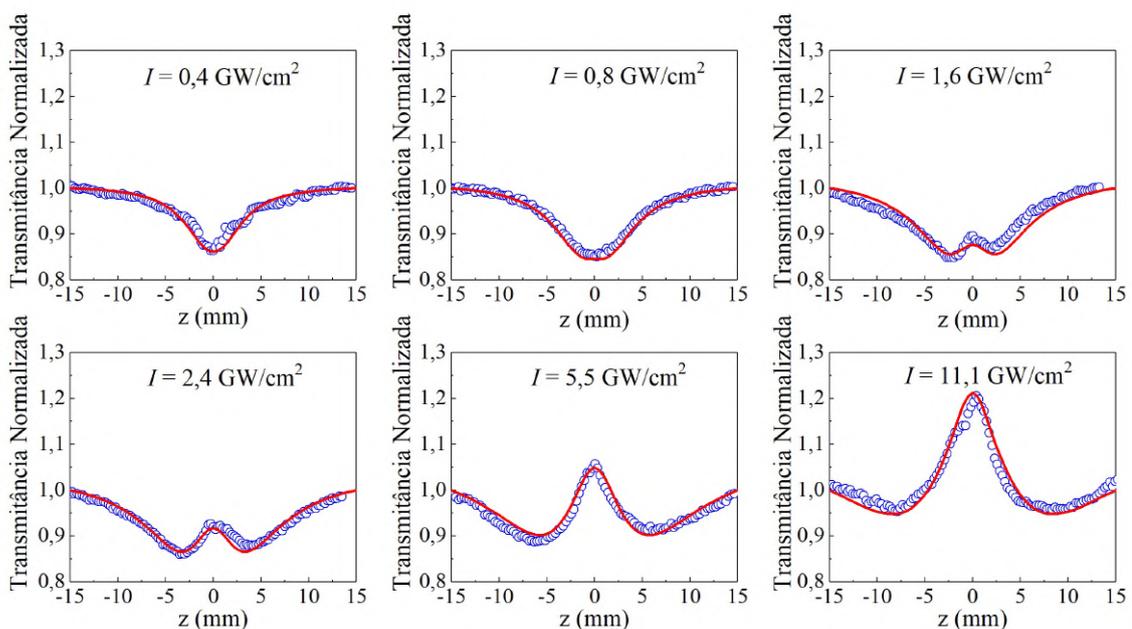
### 3.4.1 Absorção óptica não linear

O esquema de varredura z com fenda aberta foi usado para medir o coeficiente de absorção efetivo não linear dos três coloides. Tipicamente, curvas de z-scan com OA exibem um vale na posição do foco ( $Z=0$ ), mostrando que a absorção da amostra aumenta com o aumento da intensidade do laser. Este comportamento é comumente atribuído à absorção multifotônica (SHEIK-BAHAE et al., 1990) quando o espalhamento não linear é insignificante. Ao contrário, se os efeitos de absorção diminuem com o aumento da intensidade, observa-se um aumento da

transmitância no plano focal exibindo um pico na curva de z scan com OA, atribuída a absorção saturada (REYNA; ARAÚJO, 2014a; REYNA; RUSSIER-ANTOINE et al., 2018).

A Figura 42 mostra absorção não linear na amostra A, com  $f = 1 \times 10^{-4}$ , quando a intensidade do laser cresce. Numericamente, os pontos experimentais foram ajustados resolvendo a equação  $\frac{dI}{dz} = -\alpha(I)I$ , que descreve a evolução da intensidade da luz em um meio não linear dissipativo fino, onde  $\alpha(I)$  corresponde ao coeficiente de absorção efetivo dependente da intensidade. Para pequenas intensidades ( $I \leq 0,5 \text{ GW/cm}^2$ ) a transmitância normalizada experimental apresenta um vale na região de maior intensidade e a curva de z scan pode ser ajustada usando-se  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha_2 I$  com  $\alpha_0$  sendo o coeficiente de absorção linear (absorção de um fóton – 1AF) e  $\alpha_2$  o coeficiente de absorção de terceira ordem. No entanto, para  $I = 0,8 \text{ GW/cm}^2$ , é possível observar no vale um plano na curva de z scan, bem como um aumento em sua largura, o que pode ser devido à saturação do processo de absorção não linear. Dessa forma, torna-se necessário trocar  $\alpha_2$  por  $\alpha_2 [1 + \frac{I}{I_\alpha}]^{-1}$  onde  $I_\alpha$  representa a intensidade de saturação. Um pico formado no fundo do vale, para  $I = 1,6 \text{ GW/cm}^2$  e  $I = 2,4 \text{ GW/cm}^2$ , foi também atribuído ao processo de saturação quando as intensidades incidentes são maiores que  $I_\alpha$ . No entanto, o crescimento de um novo pico centrado em  $z = 0$ , como observado para  $I > 5 \text{ GW/cm}^2$ , não pode ser modelado considerando apenas saturação de  $\alpha_2$ ; é necessário considerar um processo de saturação de absorção por estados excitados. Assim, seguindo a abordagem de (CESCA et al., 2012), a dependência da intensidade do coeficiente de absorção efetiva que causa os efeitos dissipativos da não linearidade pode ser descrita por:

Figura 42 – Curvas de varredura Z com fenda aberta para amostra A ( $f = 1 \times 10^{-4}$ ) com diferentes intensidades. As linhas vermelhas são os melhores ajustes realizados usando o coeficiente de absorção não linear dado na Eq. 3.5.



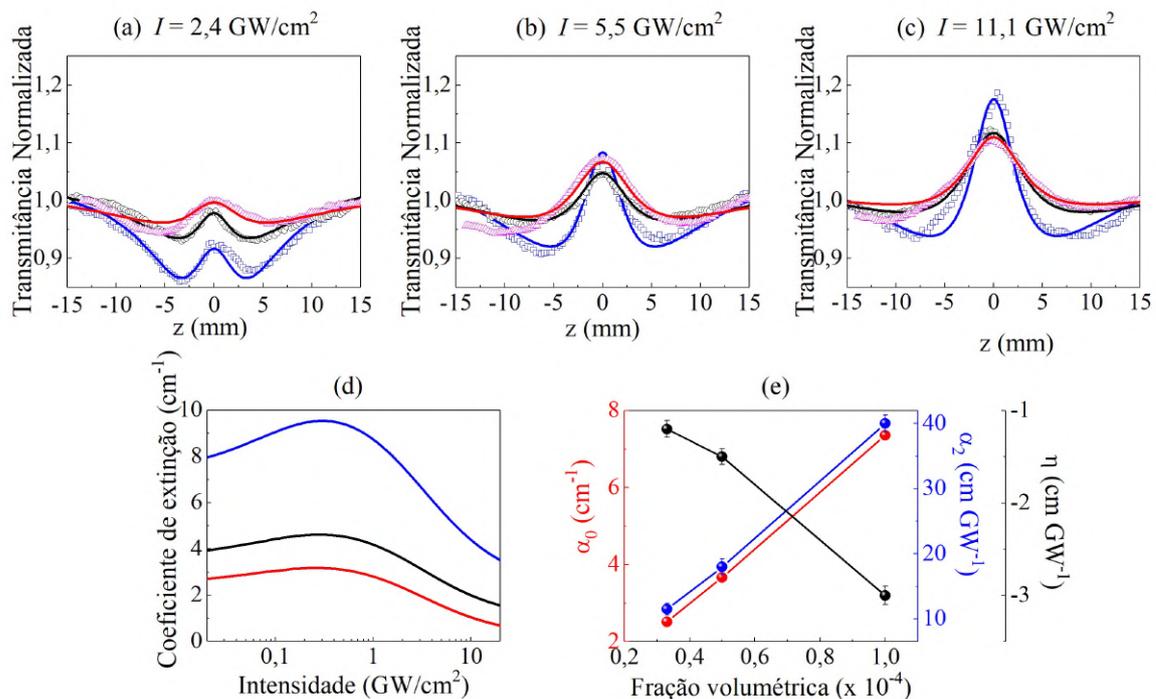
Fonte: A autora (2021).

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha^{NL}(I) = \alpha_0 + \frac{\alpha_2 I}{1 + \frac{I}{I_\alpha}} + \frac{\eta I}{1 + \frac{I}{I_\eta}}, \quad (3.5)$$

onde  $\eta$  e  $I_\eta$  são parâmetros relacionados ao coeficiente de absorção e intensidade de saturação de estados excitados. Com isto, os dados experimentais da Figura 42 foram ajustados com  $\alpha_0 = 7,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 40 \text{ cmGW}^{-1}$ ,  $\eta = -3 \text{ cm/GW}$ ,  $I_\alpha = 0,1 \text{ GWcm}^{-2}$ .

Uma análise semelhante foi realizada para a amostra A com diferentes frações volumétricas, como mostra a Figura 43(a)- 43(c). Os pontos vermelho, preto e azul correspondem às medidas de fenda aberta com  $f = 3,3 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-4}$ , respectivamente. As linhas sólidas foram obtidas ajustando a transmitância normalizada em função da posição da amostra em relação ao foco, usando a Eq. 3.5. Os valores de  $\alpha_0$ , determinados a partir dos espectros de absorbância linear, e  $\eta$ , obtidos a partir do ajuste numérico, bem como o comportamento do coeficiente de absorção efetiva em função da intensidade do laser, para as três concentrações, são mostrados nas Figuras 43(d) e 43(e). Enquanto os coeficientes de absorção linear e não linear variam linearmente com  $f$ , ambas as intensidades de saturação e  $I_\eta$  são independentes da fração volumétrica ocupada pelos NBs de ouro. A boa concordância entre os resultados numéricos e experimentais mostra que a Eq. 3.5 descreve bem a dependência da intensidade dos processos dissipativos nos NBs de ouro, nas condições experimentais descritas aqui.

Figura 43 – (a-c) Traços de varredura Z com fenda aberta normalizados para amostra A obtidos para diferentes frações volumétricas e intensidades de pico do laser. (d) Comportamento do coeficiente de absorção efetiva em função da intensidade incidente dado pela Eq. 3.5. Em (a-d), os pontos/linhas nas cores vermelho, preto e azul correspondem às frações volumétricas de  $f = 3,3 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$  e  $1 \times 10^{-4}$ , respectivamente. (e) Coeficientes de absorção não linear e extinção linear da Eq. 3.5 determinados ajustando as curvas experimentais (a-c).



Fonte: A autora (2021).

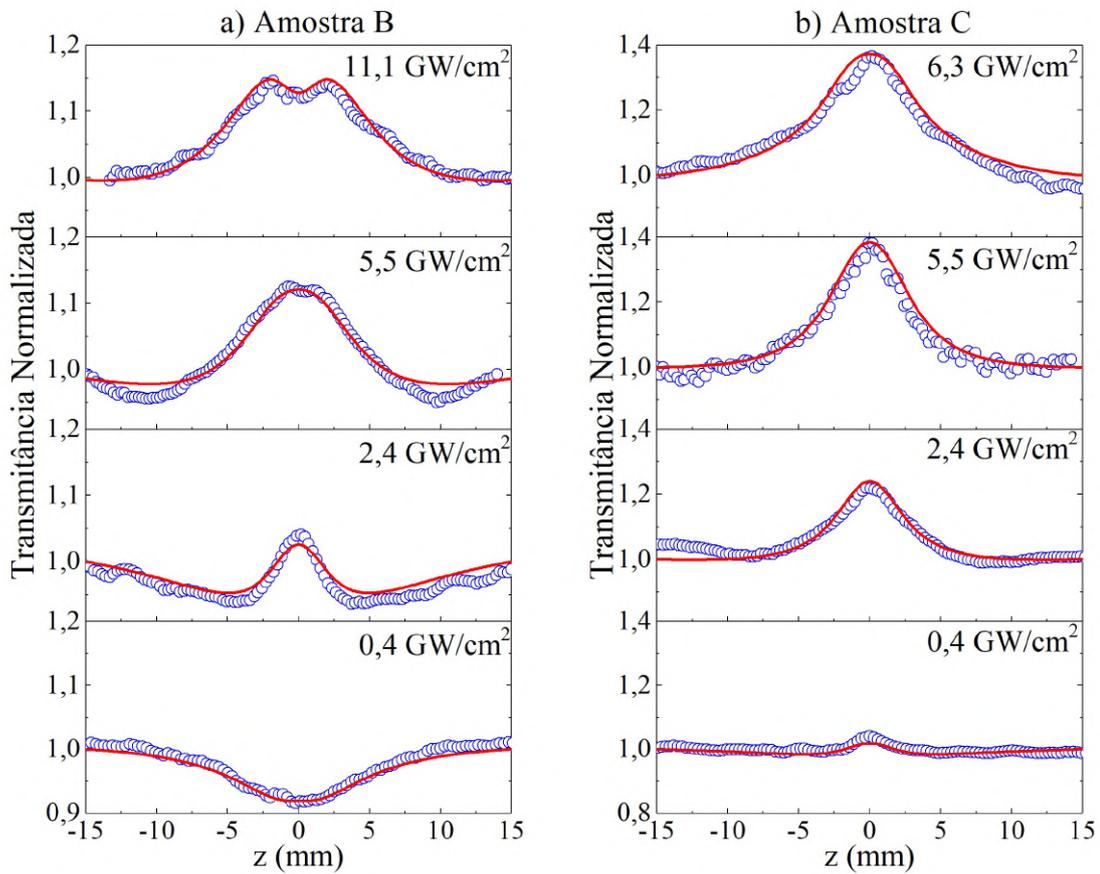
O modelo empírico adotado na Eq. 3.5 pode ser compreendido examinando a estrutura de bandas de energia do ouro (volumar) e considerando o confinamento dielétrico devido às dimensões de NBs de ouro. Tipicamente, NPs esféricas de ouro com diâmetros entre 5 a 100 nm exibem um pico de extinção devido à banda LSP que pode variar de 2,40 eV a 2,16 eV, respectivamente (MAYER; HAFNER, 2011). Para o caso de nossos NBs de ouro, a ressonância de LSP-  $t$  ocorre em 2,42 eV, próximo à energia de fótons do laser (2,33 eV) usada nos experimentos. Além disso, é importante considerar as contribuições das transições eletrônicas interbanda entre os níveis 5d e 6sp, que podem ser excitadas através dos processos de absorção de um e dois fótons (GARCIA, 2011). Em particular, duas transições interbanda são dominantes devido à alta densidade de estados localizados na primeira zona de Brillouin perto dos pontos de simetria X e L, com bandgap de 1,94 eV e 2,45 eV, respectivamente (NGOC et al., 2015). A diminuição da transmitância também foi reportada na Ref. (GURUDAS et al., 2008), onde a absorção NL muda de absorção saturada para absorção saturada reversa devido à absorção transitória dos portadores livres. Além disso, no regime de alta intensidade, o processo interbanda pode promover um grande número de elétrons para estados excitados de maior energia induzindo grande redução dos elétrons do estado fundamental e conseqüentemente uma saturação dos processos de absorção de terceira ordem (PHILIP et al., 2000). Este fenômeno é matematicamente descrito pelo segundo termo do lado direito da Eq. 3.5.

Em intensidades maiores, até mesmo a absorção dos estados excitados de maior energia pode saturar, dando origem a uma maior transmitância no centro da curva de  $z$  scan. O último termo da Eq. 3.5 modela adequadamente esse efeito, uma vez que  $\eta$  é negativo. Um comportamento óptico NL análogo foi sugerido em (DENG et al., 1999) como consequência da transição da absorção saturada reversa para absorção saturada; e experimentalmente observado em nanoclusters de cobre (WANG, Y. et al., 2006) e em nanoplanetas Au:Ag (CESCA et al., 2012).

Outras experiências de caracterização foram realizadas em coloides contendo NBs de ouro com diferentes razões de aspecto. A Figura 44 mostra a evolução dos perfis de  $z$  scan com AO em função da intensidade de entrada, para as amostras B e C, com  $f = 1 \times 10^{-4}$ . É possível observar que a amostra B apresenta comportamento semelhante ao descrito para a amostra A para intensidades menores que  $5,5 \text{ GW}/\text{cm}^2$ . No entanto, para  $I = 11,1 \text{ GW}/\text{cm}^2$ , uma nova característica é identificada na curva de  $Z$  scan com AO, ilustrada como uma queda no pico de transmitância, na região de maior intensidade. Neste caso, o modelo descrito acima não se ajustou aos dados experimentais, a menos que um novo fenômeno NL dissipativo seja considerado. Assim, um novo termo,  $\gamma I^2$ , foi adicionado empiricamente à Eq. 3.5 a fim de ajustar os dados experimentais para toda a região de intensidade estudada. As linhas vermelhas representam o melhor ajuste obtido considerando os parâmetros listados na Tabela . Os traçados experimentais da varredura  $z$  relacionados à amostra C também foram ajustados considerando  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha^{NL}(I) + \gamma I^2$ . Embora  $\gamma$  seja maior do que para a amostra B, a absorção NL em intensidades mais altas é mascarada pela forte AS dos estados de alta energia, como pode ser

observado na Tabela 1.

Figura 44 – Evolução dos perfis de varredura Z com fenda aberta em função da intensidade de entrada, para (a) amostra B e (b) amostra C, com  $f = 1 \times 10^{-4}$ .



Fonte: A autora (2021).

A caracterização NL para diferentes frações volumétricas das amostras B e C também foi realizada exibindo resultados similares, como mostra as Figuras 45 e 46. Os círculos azuis representam os resultados experimentais medidos usando a técnica de varredura z, enquanto as linhas sólidas ilustram o melhor ajuste obtido usando o coeficiente de extinção não linear dado por  $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha^{NL}(I) + \gamma I^2$ .

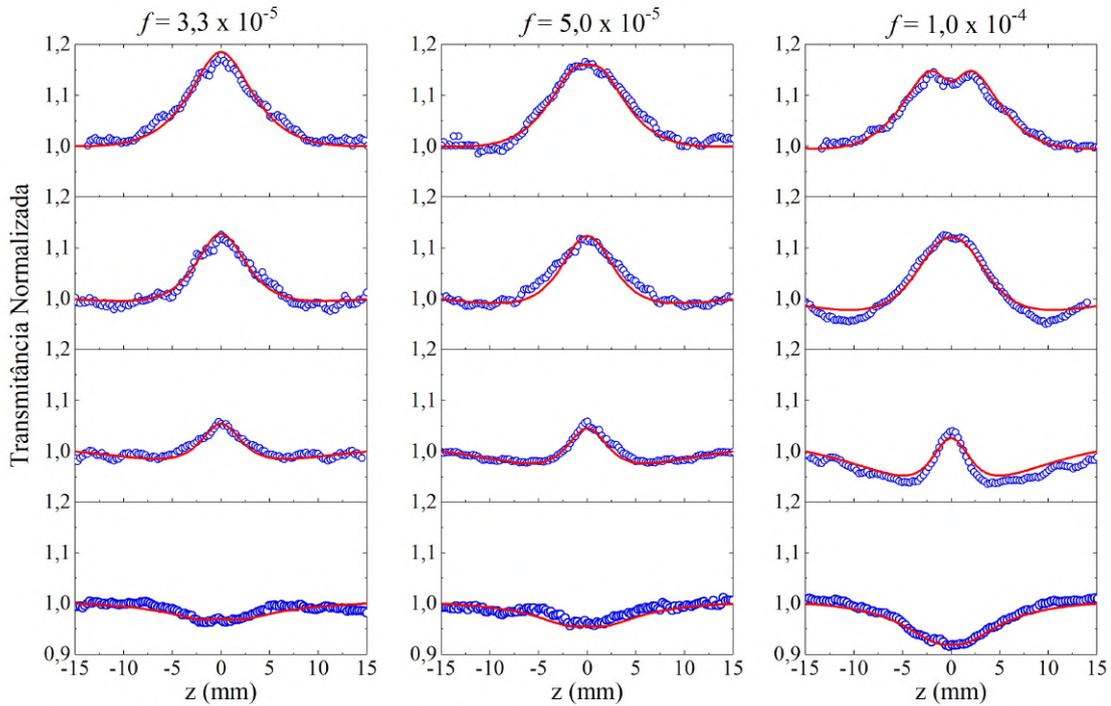
Tabela 1 – Coeficientes de extinção linear e não linear para as amostras A, B e C.

	$\alpha_2$ ( $cm^{-1}$ )	$\alpha_2$ ( $cm/GW$ )	$\eta$ ( $cm/GW$ )	$I_\alpha$ ( $cm/GW^2$ )	$I_\eta$ ( $cm/GW^2$ )	$\gamma$ ( $cm^3/GW^2$ )
Amostra A	7.4	40	-3	0.10	3.0	-
Amostra B	8.1	55	-4.7	0.04	1.3	0.09
Amostra C	9.2	70	-7	0.01	1.0	0.12

Fonte: A autora (2021).

É importante notar que à medida que os nanobastões se aproximam de uma nanoesfera (menor razão de aspecto), as curvas de z scan com fenda aberta mascaram o efeito de ASR,

Figura 45 – Curvas de varredura Z com fenda aberta para a amostra B ( $RA_B = 2,8$ ), com frações volumétricas de  $f = 3,3 \times 10^{-5}$ ,  $5,0 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  e intensidades de 0,4 ; 2,4; 5,5 e 11,1  $GW/cm^2$  (de baixo para cima).



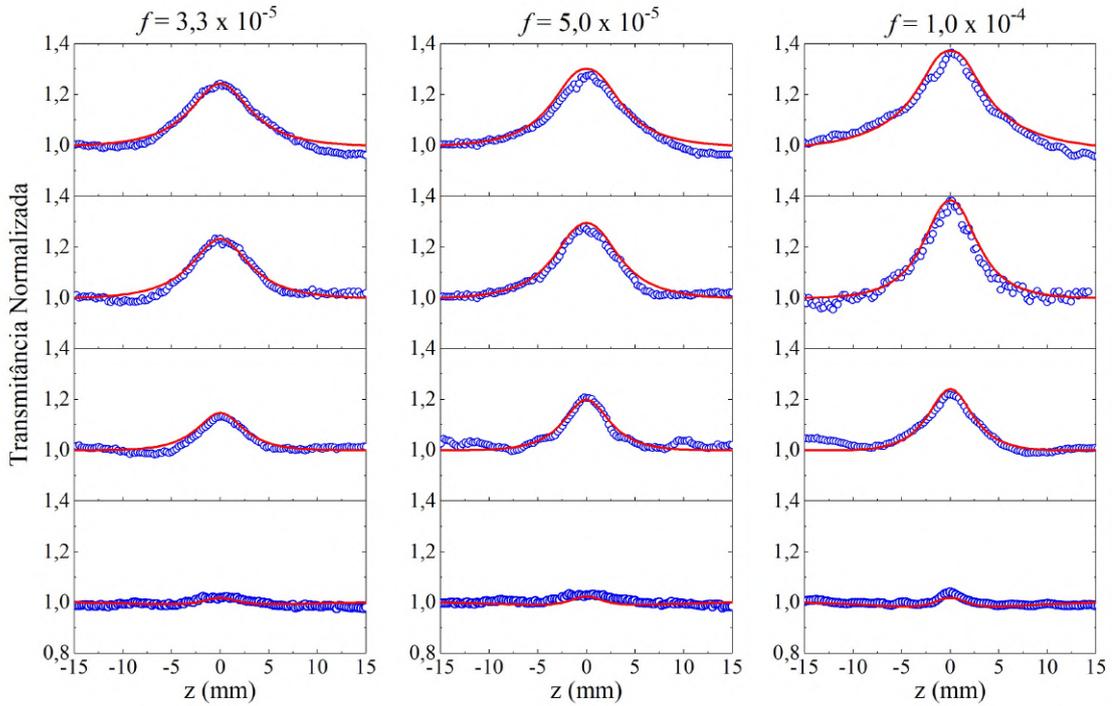
Fonte: A autora (2021).

observado nas intensidades mais baixas, e as curvas de transmitância ilustram um perfil semelhante ao descrito apenas pelos efeitos de AS, como comumente relatado para nanoesferas de ouro no regime de picossegundos.

### 3.4.2 Refração óptica não linear

A refração NL dos NBs de ouro, no regime de picossegundos, foi estudada usando o esquema de fenda fechada de varredura Z. A Figura 47 mostra a razão entre os dados da CA e OA, resultando nos perfis de varredura Z da não linearidade puramente refrativa, para as três amostras. Aqui, a fração volumétrica  $f$ , para todas as amostras, foi mantida constante e a intensidade da entrada aumentou de 0,4 para 4  $GW/cm^2$ . Claramente, para baixas intensidades, as curvas de transmissão da varredura-Z exibem um vale seguido de um pico, correspondendo a perfis típicos de um meio autofocalizador. Os dados experimentais poderiam ser ajustados pela expressão tradicional desenvolvida por Sheik- Bahae *et al.* (SHEIK-BAHAE et al., 1990):  $T(x) = 1 + 4\Delta\Phi_0^{(3)}x[(x^2 + 9)(x^2 + 1)]^{-1}$ , em que  $x = \frac{z}{z_0}$ ,  $z_0$  é o comprimento de Rayleigh e  $\Delta\Phi_0^{(3)} = kn_2IL_{eff}^{(1)}$  é a variação de fase NL com  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $L_{eff}^{(1)} = (1 - \exp[-\alpha_0L])/\alpha_0$ ,  $\lambda$  sendo o comprimento de onda do laser,  $L$  o comprimento da amostra  $\alpha_0$  e  $n_2$  o coeficiente de absorção linear e o índice de refração de terceira ordem, respectivamente. No entanto, para intensidades maiores, observa-se uma configuração de duplo vale-pico, além de uma inversão do perfil da curva de varredura Z, como claramente mostrado na Figura 47. As novas características

Figura 46 – Curvas de z scan com fenda aberta para amostra C ( $RA_C = 1,8$ ), com frações volumétricas de  $f = 3,3 \times 10^{-5}, 5,0 \times 10^{-5}, 1 \times 10^{-4}$  e intensidades de 0,4 ; 2,4; 5,5 e 11,1  $GW/cm^2$  (de baixo para cima).



Fonte: A autora (2021).

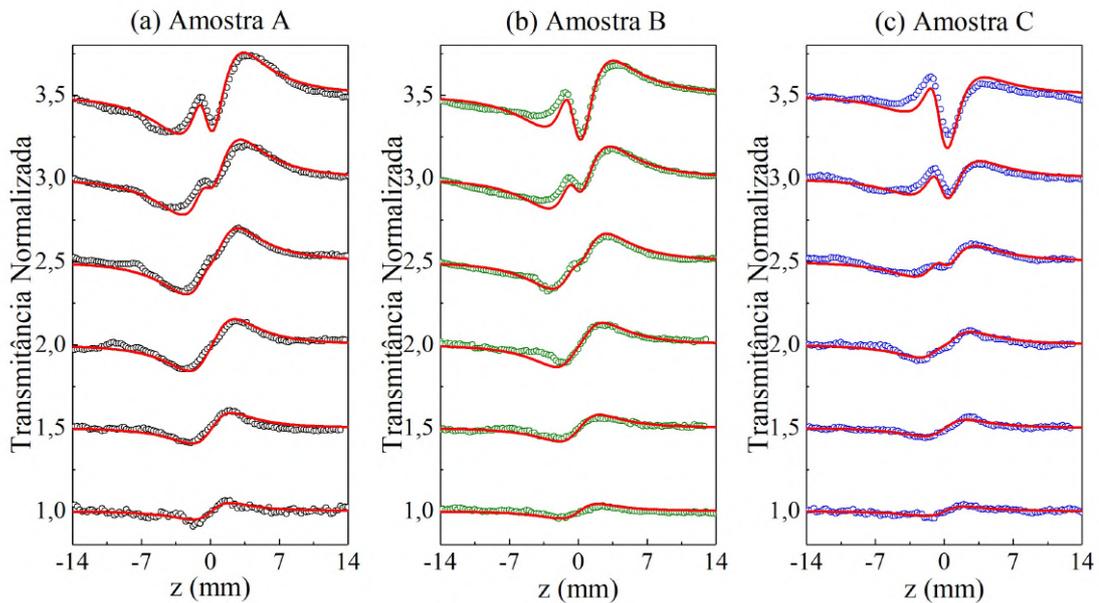
nos perfis das curvas de varredura Z, assim como a mudança do comportamento de autofocalização para autodesfocalização com o aumento da intensidade, indicam que não linearidades de alta ordem estão presentes e suas contribuições são significativas. Desta forma, seguindo o mesmo método de decomposição gaussiano usado por Sheik-Bahae *et al.* (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990), mas desta vez considerando a contribuição simultânea de refração de terceira e quinta ordem, a expressão para a transmitância normalizada é dada por (LEE, H. *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2005):

$$T(x) = \sum_{m,m'}^{N_{opt}} f_{mv} f_{m'v'}^* \frac{x^2 + 1}{[x + i(2B_{mv} + 1)][x - i(2B_{m'v'} + 1)]}, \quad (3.6)$$

em que,  $f_{mv} = \sum_{v=0}^m \frac{(i\Delta\Phi_0^{(3)})^v (i\Delta\Phi_0^{(5)})^{m-v}}{v!(m-v)!} \frac{1}{[1+x^2]^{B_{mv}}}$ ,  $B_{mv} = 2m - v$ ,  $\Delta\Phi_0^{(5)} = kn_4 I^2 L_{eff}^{(2)}$  é a mudança de fase de quinta ordem,  $L_{eff}^{(2)} = (1 - \exp[-2\alpha_0 L])/2\alpha_0$  e  $n_4$  é o índice de refração de quinta ordem. O ajuste numérico dos dados experimentais usando Eq. 3.6, que permite determinar os índices de refração  $n_2$  e  $n_4$ , exige que o limite superior da soma satisfaça o critério:  $\left| \sum_{v=0}^{N_{opt}} \frac{1}{v!(N_{opt}-v)!} [\Delta\Phi_0^{(3)}]^v [\Delta\Phi_0^{(5)}]^{N_{opt}-v} \right| = 0.5$  (GU *et al.*, 2005), a fim de garantir uma alta precisão.

As linhas sólidas na Figura 47 correspondem aos melhores ajustes alcançados usando a

Figura 47 – Curvas de varredura Z de fenda fechada para as três amostras em diferentes intensidades do laser incidente e  $f = 1 \times 10^{-4}$ . De baixo para cima as intensidades são 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2 e 4  $GW/cm^2$ .



Fonte: A autora (2021).

Eq. 3.6. Desta forma, valores de  $n_2 = 8 \times 10^{-14}$ ,  $n_2 = 7 \times 10^{-14}$  e  $n_2 = 5 \times 10^{-14} cm^2/W$  foram obtidos para os índices de refração de terceira ordem das amostras A, B e C, respectivamente; enquanto o índice de refração de quinta ordem permaneceu praticamente constante para todas as três amostras,  $n_4 = -4,6 \times 10^{-23} cm^4/W^2$ . Portanto, para intensidades maiores do que poucos  $GW/cm^2$ , o índice de refração NL efetivo,  $n_{eff}^{NL} = n_2 + n_4 I$ , é dominado pela não linearidade refrativa de quinta ordem.

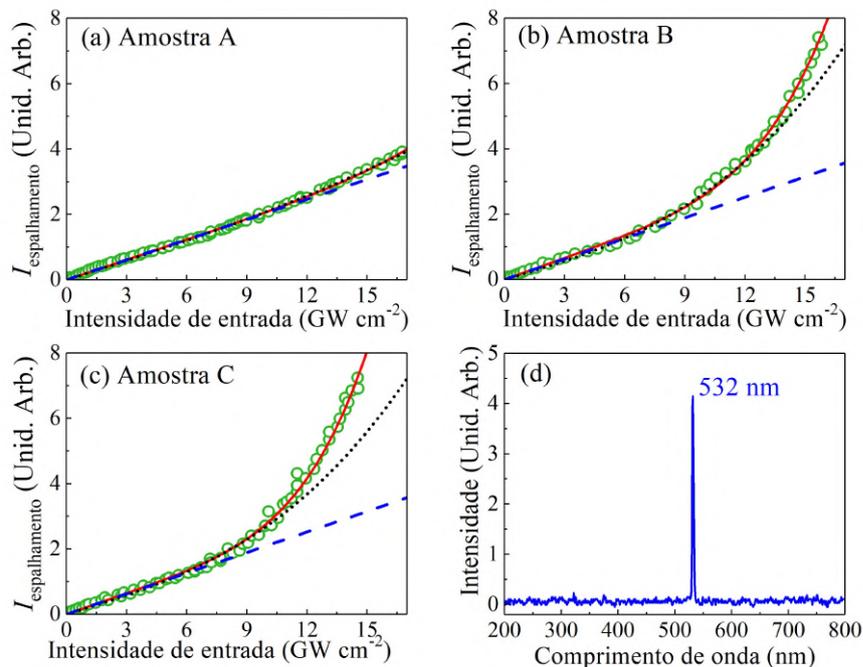
É importante ressaltar que todas as medidas não lineares relatadas neste trabalho foram realizadas com irradiações de excitação menores que o limiar de dano das amostras, que foram monitoradas através da realização de várias repetições de cada medida de varredura z e comparando os espectros de extinção linear e imagens de microscopia de transmissão antes e depois da irradiação com laser.

### 3.4.3 Espalhamento óptico não linear

Para entender a origem do termo  $\gamma I^2$  usado para ajustar os resultados experimentais nas Figuras 44, 45 e 46, foram realizados experimentos para caracterizar o comportamento da intensidade da luz espalhada com o aumento da intensidade do laser para todas as amostras. Nestes experimentos, uma célula com espessura de 2 mm, contendo NBs de ouro, foi localizada no foco de uma lente de 5 cm, idêntica à usada nos experimentos de z scan. A luz espalhada foi coletada, em uma direção perpendicular à direção de propagação do laser incidente, utilizando-se uma objetiva de microscópio e um fotodetector. As Figuras 48 (a) - 48 (c) mostram a dependência da intensidade da luz espalhada versus a intensidade do laser, para todas as amostras. O

espectro de espalhamento da luz exibiu apenas um pico em 532 nm, correspondendo ao espalhamento elástico, como mostrado na 48(d). É importante notar que, para baixas intensidades de laser, a intensidade da luz espalhada apresenta um comportamento linear (linhas tracejadas azuis) versus a intensidade incidente. Para a Figura 48(a), correspondente à amostra A, a dependência linear se estende até as maiores intensidades ( $12\text{GW}/\text{cm}^2$ ). No entanto, as amostras B e C mostram um desvio significativo do comportamento linear para  $I > 7\text{GW}/\text{cm}^2$ . As linhas preta (pontilhada) e vermelha (sólida) representam o ajuste dos dados experimentais usando os modelos NLs de terceira e quinta ordem, respectivamente, como descrito em (LEE, H. et al., 2014; CHEN, Y.-T. et al., 2016). Note que os melhores ajustes, principalmente na região de alta intensidade, são obtidos quando se considera a contribuição do processo de quinta ordem. Portanto, a Figura 48 indica que  $\gamma$  está relacionado ao espalhamento NL e portanto  $\alpha^{NL}(I) + \gamma I^2$  deve ser chamado de coeficiente de extinção NL, uma vez que descreve a absorção NL e o espalhamento NL. Vale a pena mencionar que a contribuição do espalhamento NL para a amostra A é insignificante na gama de intensidades utilizadas nas Figuras e ; portanto, a concordância entre o ajuste numérico, usando a Eq. 3.5 e os dados experimentais foram alcançados sem o termo  $\gamma I^2$ .

Figura 48 – (a-c) Comportamento não linear da intensidade da luz espalhada para as amostras A, B e C versus a intensidade de entrada. As linhas azul (tracejada), preta (pontilhada) e vermelha (sólida) correspondem aos ajustes numéricos usando modelos de espalhamento linear, de terceira e quinta ordem. (d) Espectro da luz espalhada.



Fonte: A autora (2021).

Os resultados obtidos nos levam a concluir que a sintonização na RA de NBs de ouro não influencia apenas as propriedades ópticas associadas à banda LSP longitudinal, mas também permite gerenciar as propriedades ópticas não lineares (de absorção, refração e espalhamento) induzidas próximo à banda LSP transversal.

## 4 INFLUÊNCIA DA NÃO LINEARIDADE DE NANOESFERAS E NANOBASTÕES DE OURO PARA LASER ALEATÓRIO

### 4.1 INTRODUÇÃO

Desde o primeiro artigo experimental da ação laser em um sistema que utiliza um meio espalhador, tais como nanopartículas em suspensão, em lugar de uma cavidade (ou ressonador) óptica (LAWANDY et al., 1994), muitos estudos têm sido dedicados à compreensão dos fenômenos físicos que governam o comportamento dessa nova geração de fontes de luz versáteis, conhecidas como lasers aleatórios (*Random Lasers* - RLs). Do ponto de vista fundamental, o espalhamento de luz é um processo físico muito importante em RLs, devido à retroalimentação óptica alcançada a partir dos múltiplos espalhamentos de luz induzidos por nano ou micropartículas presentes em um meio de ganho óptico (WIERSMA, 2008). Na literatura, vários trabalhos que demonstram o funcionamento eficiente de RLs têm sido relatados para diferentes meios contendo partículas espalhadoras com grandes seções de choque de espalhamento, produzidos a partir da diferença do índice de refração linear entre os espalhadores e o meio de ganho (hospedeiro). Por exemplo, RLs com centros espalhadores como NPs plasmônicas e/ou NPs semicondutores suspensas em soluções de corantes inorgânicos, ou incorporados em uma matriz orgânica flexível, foram relatados (ZIEGLER et al., 2016; DICE; MUJUMDAR; ELEZZABI, 2005; LUAN et al., 2015; NOGINOV, 2005; SILVA-NETO et al., 2019; MENG; FUJITA; MURAI; MATOBA et al., 2011). Como esperado, devido ao uso de feixes de laser de alta intensidade para bombear RLs, vários fenômenos ópticos não lineares podem estar presentes no processo de emissão de RL. Tais fenômenos, associados à resposta NL dos espalhamentos das NPs e do meio de ganho óptico, podem ser descritos pela polarização induzida como uma série de potências dos campos ópticos, como descrito na seção 2.2. Em RLs, fenômenos como geração de segundo harmônico e geração de soma de frequências, associada a  $\chi^{(2)}$ , foram relatados devido a processos auto-induzidos de mistura de onda (MOURA et al., 2015). Além disso, as variações na frequência e localização espacial dos modos do RL, bem como as flutuações de intensidade, são atribuídas à não linearidade de terceira ordem (LIU, B. et al., 2003; ANDREASEN; SEBBAH; VANNESTE, 2011).

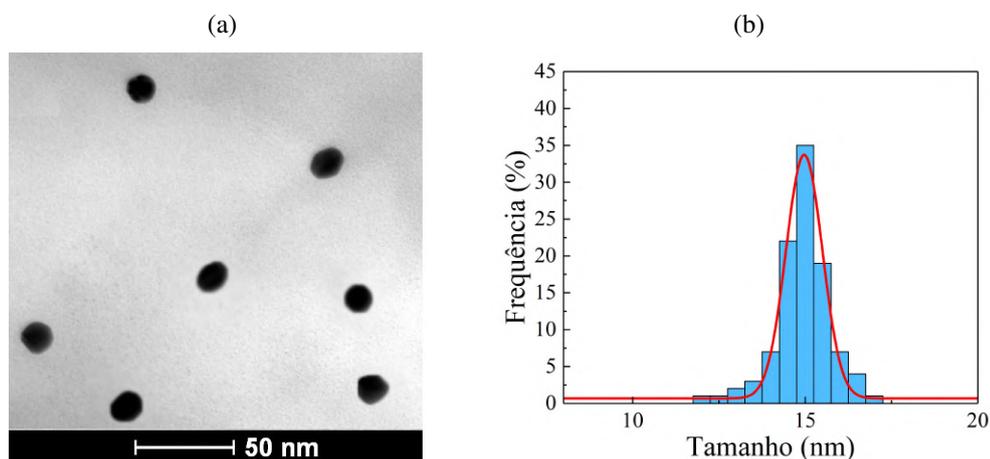
A expansão em série de potência da polarização contempla, além das não linearidades de segunda e terceira ordem, não linearidades de altas ordens (HONs) que podem ter contribuições significativas para a resposta NL do meio espalhador, em altas intensidades. Particularmente, em meios centrossimétricos, como as nanopartículas de ouro, todas as susceptibilidades de ordem par são nulas. Desta forma, HON como as de quinta, sétima e nona ordem têm sido identificadas em vários sistemas físicos (REYNA; ARAÚJO, 2017; BAI; HUANG, 2016; KONG et al., 2009; WEERAWARNE et al., 2015). Em altas intensidades, as HON ímpares podem competir com os efeitos NL associados às não linearidades de ordem inferior, porque eles dependem de altas potências do campo incidente. Embora as HONs tenham sido relatadas para partículas

usadas como centros espalhadores em RLs (por exemplo, NPs metálicas), nenhum relato experimental caracterizando a influência das HONs em RLs foi reportado até o momento. Neste capítulo, relatamos as evidências experimentais da influência da não linearidade de quinta ordem, a qual foi caracterizada no capítulo 3, no desempenho de RLs baseados em NBs de ouro, usados como centros espalhadores, suspensos numa solução etanólica de Rodamina 6G (Rh 6G), que atua como o meio de ganho.

## 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas nos experimentos de RLs foram sintetizadas de acordo com o procedimento experimental da seção 3.2. Foram utilizadas três soluções coloidais, sendo duas de NBs de ouro com  $RA_C = 1,8$  e  $RA_A = 3,4$  [ver Figura 36(b)] e uma solução coloidal contendo nanoesferas de ouro ( $RA = 1,0$ ). A preparação das nanoesferas de ouro foi realizada utilizando a mesma metodologia descrita na seção 3.2, mudando apenas o volume do nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) para 0,025 mL, sendo a metade do volume utilizado na amostra contendo nanobastões com menor razão de aspecto. A microscopia eletrônica de transmissão das nanoesferas de ouro, obtida com o mesmo microscópio descrito na seção 3.3.2, é exibida na Figura 49(a). A Figura 49(b) mostra o histograma obtido a partir das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, no qual as nanoesferas apresentaram um tamanho médio de  $15 \pm 0,6$  nm.

Figura 49 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão de nanoesferas de ouro. (b) Histograma de nanoesferas de ouro obtido a partir da análise de imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

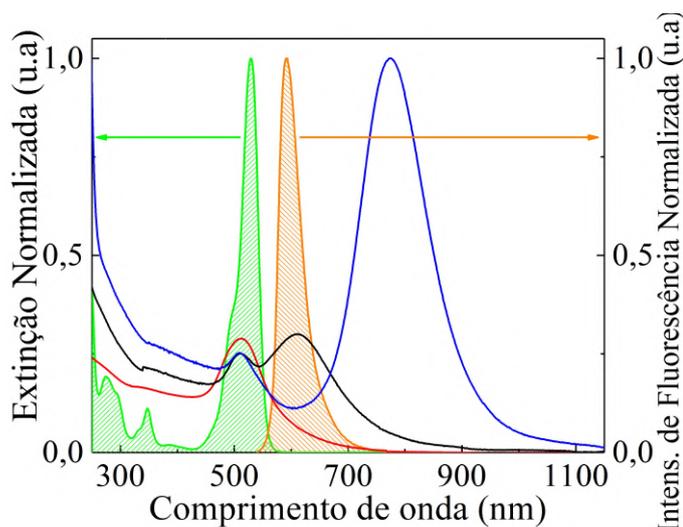


Fonte: A autora (2021).

Uma vez que as propriedades ópticas do meio espalhador são fortemente dependentes das dimensões das NPs, as medidas dos espectros de extinção linear foram realizadas para identificar as ressonâncias de plásmon localizados na superfície (LSP). A Figura 50 exhibe o espectro de extinção típico para nanoesferas de ouro, em torno de 512 nm (espectro em vermelho). Analogamente ao resultado da Figura 35, dois picos de extinção correspondentes às oscilações dos elétrons no eixo maior, modo longitudinal ( $LSP-\ell$ ), e menor, modo transversal ( $LSP-t$ ), dos NBs

de ouro são observados (espectros em preto e azul). Os espectros sombreados em verde e laranja na Figura 50, representam as bandas de absorção e emissão (fluorescência) do corante Rodamina 6G, usado como meio de ganho. Os espectros foram medidos utilizando um fluorímetro Fluoromax Horiba.

Figura 50 – Espectros de extinção linear normalizados de dispersões coloidais de nanoesferas de ouro (linha vermelha) e nanobastões de ouro com  $RA_C = 1,8$  (linha preta) e  $RA_A = 3,4$  (linha azul). As áreas sombreadas representam os espectros de extinção normalizados e fluorescência da Rh 6G, respectivamente. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.

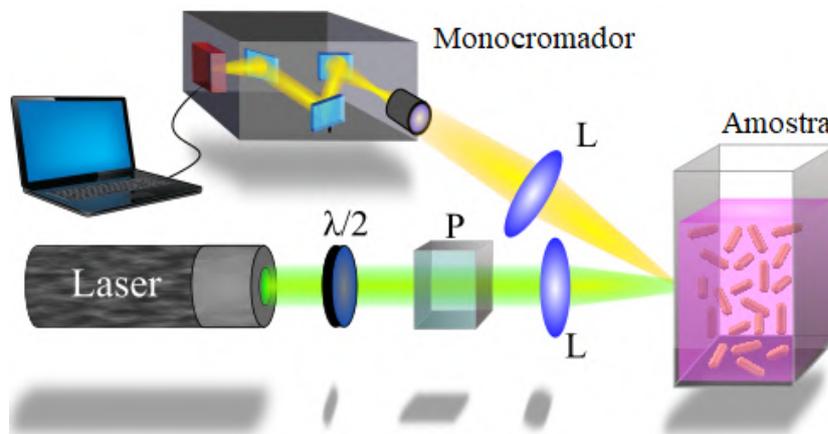


Fonte: A autora (2021).

Para o experimento de RL, 350  $\mu\text{L}$  de NPs de ouro (nanoesfera ou nanobastões) em água, com fração volumétrica de  $10^{-4}$ , foram diluídos numa solução etanólica de Rh 6G a 0,5 mM. O aparato experimental usado para estudar a influência das HONs no comportamento de RL é ilustrado na Figura 51. Com a finalidade de otimizar o sinal de fluorescência da Rh 6G as amostras foram excitadas com um comprimento de onda de excitação próximo ao pico máximo de absorção da Rh 6G, que encontra-se em 529 nm (ver Figura 50). Desta forma, um feixe de segundo harmônico em 532 nm foi usado como fonte de bombeamento, obtido a partir de um laser de Nd:YAG, que trabalha nos modos *Q-switched* e *mode-locked*, fornecendo pulsos únicos de 100 ps. Baixa taxa de repetição (4 Hz) foi usada para prevenir a influência dos efeitos térmicos cumulativos e fotofragmentação das partículas. O controle da potência do feixe incidente e da polarização linear foi fornecido por uma placa de meia onda ( $\lambda/2$ ), seguida por um polarizador. O feixe de bombeamento foi focalizado em uma célula de quartzo, contendo a solução etanólica de Rh 6G com os NBs, por uma lente de comprimento focal de 2,5 cm. A luz emitida pelas amostras foi coletada por uma lente de 5 cm em um ângulo de  $60^\circ$  em relação à direção de propagação do feixe incidente. Os espectros de saída foram adquiridos com um monocromador (resolução de 0,5 nm) acoplado a um fotodetector.

É importante notar que embora a ressonância LSP- $\ell$  dos NBs de ouro seja mais intensa e sensível às mudanças na razão de aspecto, a condição de bombeamento escolhida para induzir

Figura 51 – Aparato experimental para laser aleatório com nanobastões de ouro suspensos em uma solução etanólica de Rh 6G. P: Polarizador, L: Lentes.



Fonte: A autora (2021).

o fenômeno de RL foi próximo da ressonância LSP- $t$  (532 nm). Tal escolha foi proposital para induzir uma vantagem nas propriedades ópticas lineares e não lineares das nanoesferas de ouro. Essa condição é de grande relevância para comparar as vantagens do uso de NBs em relação às nanoesferas para induzir o fenômeno de RL.

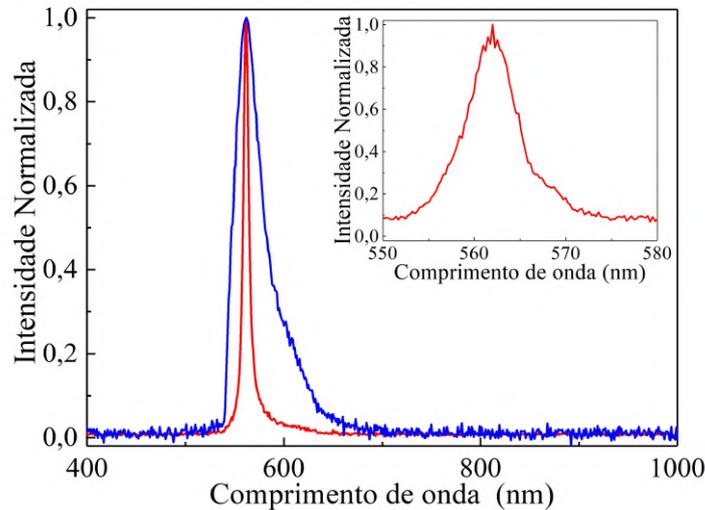
#### 4.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No capítulo 3 foram abordados importantes resultados que envolvem as respostas ópticas NL de coloides contendo NBs de ouro com diferentes RA. Foi demonstrado que, sob condições de excitação próximo a banda LSP- $t$  (ou seja, em 532 nm), a sintonização na RA além de modificar os efeitos de campo local na banda LSP- $l$ , também nos permite gerenciar as não linearidades de soluções coloidais contendo NBs, na região próxima à banda transversal.

A Figura 52 ilustra o comportamento espectral da luz emitida por uma amostra contendo NBs de ouro, com  $RA_C = 1,8$  suspensos em solução etanólica de Rh 6G. Os espectros foram coletados integrando o sinal que chega ao fotodetector a cada 2 segundos, o que corresponde a 8 pulsos de laser de 100 ps, com intervalos de 250 ms (4 Hz). O estreitamento da largura de banda, de  $\sim 38$  nm para  $\sim 6$  nm, com um pico de emissão máximo em 562 nm, é observado quando a energia do pulso de excitação aumenta de  $1\mu\text{J}$  (linha azul) para  $10\mu\text{J}$  (linha vermelha), revelando a emissão do RL. Além disso, para analisar os detalhes dos espectros de emissão, as medições de pulso a pulso foram feitas por mudar o sistema monocromador-fotodetector por um espectrômetro de alta resolução Ocean Optics HR4000 (resolução: 0,27 nm). Picos espectrais estreitos (*spikes*) foram observados para altas energias de pulso [inserção da Figura 52], o que corresponde a uma assinatura típica de um RL. Espectros semelhantes foram obtidos para amostras coloidais contendo nanoesferas de ouro e NBs de ouro com  $RA = 3,4$ .

A Figura 53 mostra a largura à meia altura (*full width at half maximum* - FWHM) da linha de emissão e a intensidade do sinal em função da energia do pulso de excitação, para três

Figura 52 – Medições de único e múltiplo [inserção] disparo de espectros de emissão de comprimento de onda de nanobastões de ouro  $RA = 1,8$  suspensos em Rh 6G, para intensidades abaixo (linha azul:  $1\mu\text{J}$ ) e acima (linhas vermelhas:  $10\mu\text{J}$ ) do limiar do laser.



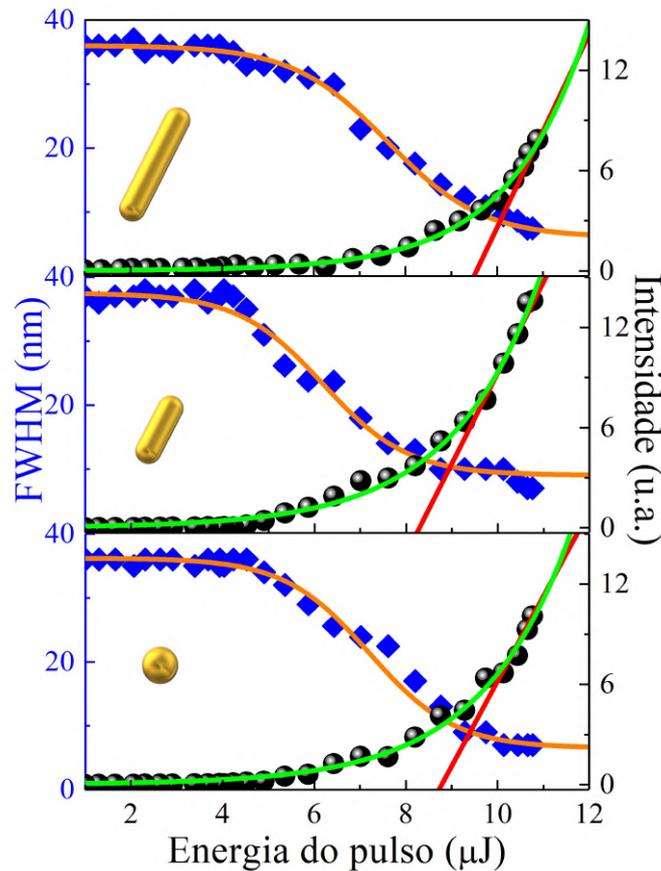
Fonte: A autora (2021).

amostras. Para o regime de excitação utilizado neste trabalho, a intensidade de emissão tem uma dependência não linear com a energia do pulso de bombeamento (linhas verdes), com um limiar de laser aleatório que foi estimado pela interseção da linha vermelha (ajuste linear, para maiores energias de bombeamento) com o eixo horizontal. Observe que, variando a razão de aspecto dos NBs de ouro, é possível notar mudanças no limiar do RL, bem como na intensidade de emissão do RL. Por exemplo, o RL com  $RA = 1,8$  exibe um baixo limiar de intensidade, de  $\sim 8,2 \mu\text{J} / \text{pulso}$ , seguido pelo RL com nanoesferas de ouro, com  $\sim 8,8 \mu\text{J} / \text{pulso}$ , e finalmente o RL com  $RA = 3,4$ , cuja intensidade do limiar é  $\sim 9,6 \mu\text{J} / \text{pulso}$ . A função sigmóide invertida, ajustada à FWHM (linhas laranja), mostra que a intensidade do limiar de RL está de acordo com a região onde a largura de banda de emissão atinge seu valor mínimo. Em relação à intensidade de emissão de RL, a Figura 53 mostra que coloides contendo NPs esféricas e NBs com  $RA = 3,4$  alcançam uma potência 25% e 47% menor que a dos NBs com  $RA = 1,8$ , calculado a partir de ajustes não lineares (linhas verde).

#### 4.4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS A PARTIR DA NÃO LINEARIDADE DE QUINTA ORDEM

A fim de compreender a influência dos NBs de ouro no desempenho dos RLs, ilustrado na figura 53, destacamos que a resposta óptica dos nanocompósitos metal-dielétricos é influenciada pelo aumento do campo elétrico local nas vizinhanças das NPs (REYNA; ARAÚJO, 2017). Desta forma, um parâmetro de comparação das respostas ópticas de diferentes tipos de NPs metálicas é o fator de intensificação do campo elétrico ( $\eta$ ), expressado como a razão entre o campo elétrico local e o incidente,  $\eta = \left| \frac{E}{E_0} \right| = \frac{|\epsilon_{NP}|^2}{|\epsilon_h + (\epsilon_{NP} - \epsilon_h)L|^2}$ , no qual  $\epsilon_h(\epsilon_{NP})$  é a função

Figura 53 – Intensidade de emissão e FWHM em função da energia de pulso de excitação para RL representado por dispersões coloidais de nanoesferas de ouro e nanobastões de ouro com  $RA = 1,8$  e  $RA = 3,4$  suspensas em solução etanólica de Rh 6G. As linhas verdes e laranjas correspondem a ajustes quase-exponenciais e sigmóides dos dados experimentais. A intersecção da linha reta vermelha com o eixo horizontal indica o limiar do laser. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

dielétrica do hospedeiro (NP metálica) e  $L$  é um fator geométrico que depende da morfologia das NPs. Quando as NPs são alongadas, como os NBs de ouro,  $L = \frac{1}{2} - \frac{1-e^2}{2e^2} \left[ \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right]$ , com  $e = \sqrt{1 - RA^{-2}}$ . Para NPs esféricas,  $L = \frac{1}{3}$ . Se analisarmos os valores de  $\eta$ , para as NPs esféricas e NBs de ouro, no comprimento de excitação (532 nm) próximo à banda  $LSP-t$ , notamos que usando os valores das funções dielétricas dadas na referência (JOHNSON; CHRISTY, 1972), a contribuição de  $\eta$  é maior para as nanoesferas, como mostrado na tabela 2. Com base nesta análise, seria esperado que os RLs com nanoesferas de ouro como partículas espalhadoras, deveriam apresentar melhor eficiência de RL em comparação aos NBs de ouro, porém isso não é observado na Figura 53. No entanto, nós demonstramos no capítulo 3 que a resposta óptica NL dos NBs de ouro pode ser fortemente influenciada pela RA, mesmo na regiões próximas as banda LSP transversal. Por exemplo, a Figura 54 mostra uma comparação da intensidade da luz espalhada (espalhamento elástico) como uma função da energia do pulso incidente para

coloides aquosos contendo nanoesferas de ouro e NBs com RA de 1,8 e 3,4, respectivamente.<sup>1</sup>

Tabela 2 – Fator de intensificação do campo elétrico ( $\eta$ ), em 532 nm, como uma função da razão de aspecto de nanopartículas de ouro.

Razão de aspecto (RA)	$\eta$
1,0	21,1
1,8	10,5
3,4	7,6

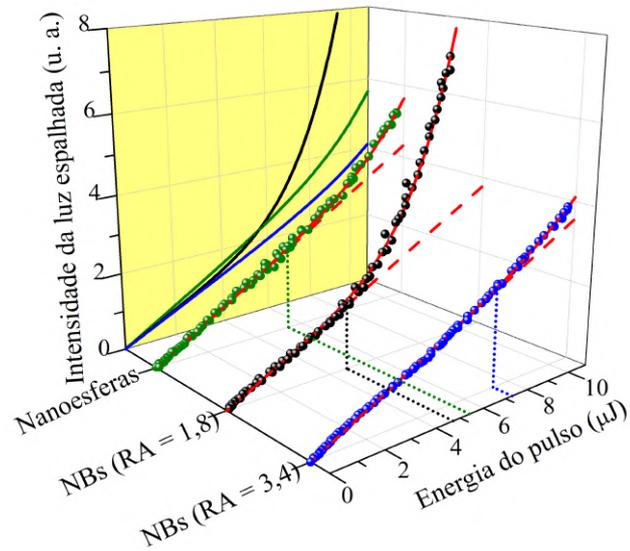
Fonte: A autora (2021).

O desvio dos dados de intensidade de espalhamento do comportamento linear (representado pelas linhas tracejadas na Figura 54 ) é explicado considerando o processo de espalhamento de quinta ordem (CHEN, Y.-T. et al., 2016), como discutido no capítulo 3, para o qual o comportamento é representado pelas linhas sólidas na Figura 54. A partir do ajuste, foi possível identificar a energia do pulso necessária para que a não linearidade de quinta ordem desempenhe um papel importante no comportamento de espalhamento, que acontece quando a linha sólida se separa da linha tracejada (comportamento de espalhamento linear). Este resultado não viola a série de potências do campo óptico da polarização não linear, pois a susceptibilidade NL de um composto é determinada pelas contribuições NLs dos constituintes (NPs metálicas e meio hospedeiro). Então, o cancelamento de uma determinada ordem NL (como a terceira ordem) é possível, uma vez que as susceptibilidades das NPs e do hospedeiro podem ter sinais opostos (REYNA; ARAÚJO, 2017, 2014a,b). Portanto, podemos observar que a análise combinada da Figura 53 e Figura 54 revela que as amostras com RA = 1,8 têm o menor limiar de RL e maior eficiência de espalhamento NL de quinta ordem, seguidas pelas nanoesferas e, finalmente, os NBs com RA = 3,4. Observa-se, além disso, que o limiar de RL é maior do que a energia de pulso crítica de espalhamento NL provavelmente devido à reabsorção de luz pelas moléculas de Rh 6G.

Em resumo, os resultados aqui apresentados mostram, pela primeira vez, a importante influência da não linearidade de quinta ordem no desempenho de lasers aleatórios com nanopartículas metálicas como centros espalhadores de luz. Para demonstrar esse comportamento, um procedimento de gestão da não linearidade que consiste em manipular a razão de aspecto de NBs foi desenvolvido para controlar o fenômeno de espalhamento de quinta ordem, que intensifica o campo local em torno das nanopartículas e, conseqüentemente, otimiza a eficiência do RL e ajusta o limiar do laser aleatório. É importante destacar que, embora as mudanças no limiar de intensidade sejam modestas ( $\sim 15\%$ ), tais variações foram induzidas por um efeito NL de alta ordem, que geralmente é considerada uma perturbação desprezível da resposta linear. Além disso, os resultados aqui apresentados mostram que, embora as nanopartículas metálicas contribuam com perdas de intensidade devido a processos de absorção de luz linear e não linear,

<sup>1</sup>Os resultados da intensidade de luz espalhada em função da energia do pulso incidente para os NBs de ouro com RA de 1,8 e 3,4 são os mesmos mostrados na figura 48.

Figura 54 – Comportamento da intensidade da luz espalhada em função da energia de pulso incidente, para nanocolóides aquosos de ouro constituídos por nanoesferas e NBs com RA= 1,8 e RA= 3,4. As linhas tracejadas e sólidas correspondem a um ajuste numérico usando modelos de espalhamento linear e de quinta-ordem (OLIVEIRA, N. T. C. et al., 2019). As linhas pontilhadas são guias para identificar os limiares de energia para o processo de espalhamento de quinta ordem em todas as amostras. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

um controle adequado de não linearidades de alta ordem permite que as nanopartículas de metal sejam usadas em aplicações que exigem um melhoramento na eficiência do RL.

## 5 NANOCASCAS POROSAS DE OURO EM LASER ALEATÓRIO BOMBEADOS COM LUZ DESORDENADA

### 5.1 INTRODUÇÃO

Desordem é um fenômeno inerente em sistemas ópticos e fotônicos, embora sua contribuição nem sempre seja desejada. Seu comportamento imprevisível é a principal razão pela qual a desordem tem sido considerada um fator limitante para o estudo de alguns fenômenos que envolve a interação da luz com a matéria, além de limitar o desempenho de dispositivos ópticos e fotônicos (HUGHES et al., 2005). Em particular, o espalhamento da luz é um dos fenômenos ópticos mais típicos induzidos pela desordem intrínseca de sistemas fotônicos que interagem com campos eletromagnéticos. As vantagens (ou desvantagens) do fenômeno de espalhamento dependem do tipo de aplicação a ser explorada. Por exemplo, quando o espalhamento da luz é causado por poeira ou imperfeições do sistema, sua contribuição é indesejada, tornando-se extremamente prejudicial para várias aplicações, como sistemas de comunicação e imagem (MAZUMDER; LOGUNOV; RAGHAVAN, 2004; EGGEBRECHT et al., 2014). No entanto, compreender as propriedades físicas que podem ser controladas através do grau de desordem em um sistema permite que suas contribuições, assim como os fenômenos induzidos, sejam desejadas e necessárias (BRAVO-ABAD, 2015; JANG et al., 2018; REDDING; LIEW et al., 2013).

Lasers aleatórios (RLs) são sistemas fotônicos que mais têm usufruído do estudo da desordem. Ao contrário dos lasers convencionais que usam cavidades ópticas (ou ressonadores) para capturar e amplificar a luz, os RLs foram concebidos para obter sua retroalimentação óptica a partir de múltiplos espalhamentos de luz, produzidos por nano ou micropartículas suspensas aleatoriamente em um meio de ganho (WIERSMA, 2008). A aleatoriedade dessas fontes de luz versáteis, que originalmente é atribuída à distribuição espacial desordenada das partículas espalhadoras, permite que os RLs tenham a capacidade de emitir simultaneamente um grande número de modos com fases não correlacionadas (WIERSMA, 2008). Como resultado, características originais, tais como: densidade espectral moderada, baixa coerência espacial, emissão angular ampla e complexa são comumente obtidas em RLs e gerenciadas a partir das condições do meio ativo (ou passivo) e da fonte de bombeamento. Em especial, o grau de desordem do meio espalhador é um dos parâmetros mais utilizados para controlar o desempenho de RL. Por exemplo, tem sido reportado que quando elementos espalhadores, com diferentes concentrações e arranjos espaciais, são incorporados em um meio laser ativo, é possível controlar o comprimento de onda de emissão RL bem como o número e o tamanho dos modos laser (LEE, M. et al., 2019). Também tem sido demonstrado na literatura que diferentes configurações de desordem podem levar a transições entre o RL de regime difusivo e localizado (SPERLING et al., 2012), resultando em um controle sobre a coerência e a direcionalidade da luz emitida (ABAIE et al., 2017; LIU, J. et al., 2014).

Dentre as diversas aplicações propostas e estudadas para RLs, estes por sua vez, tem atingido seu maior potencial no desenvolvimento de modernos sistemas de imagem, que requerem alta sensibilidade e resolução espacial (REDDING; CHOMA; CAO, 2012). Sua principal vantagem sobre os lasers convencionais está na baixa coerência espacial, causada devido a retroalimentação óptica ser fornecida pelo espalhamento induzido por desordem. O mecanismo de retroalimentação aleatória reduz os processos de interferência de fótons mutuamente coerentes, que sofreram atrasos de fase aleatória devido à interação com uma superfície rugosa. Portanto, a desordem em RLs é responsável por suprimir a formação de artefatos de interferência na imagem, como *o speckle*, gerando imagens de alta qualidade. Porém, a eficiência de um sistema de imagem a laser exige que a fonte de luz, além de ter uma baixa coerência espacial, emita um grande número de fótons por volume de coerência. Esta última condição nem sempre é alcançada em RLs, principalmente aqueles que são bombeados por laser externo com baixa energia e baixa taxa de repetição. Neste capítulo, demonstramos que embora a desordem correspondente à distribuição espacial das partículas espalhadoras não seja suficiente para otimizar ambas as condições (baixa coerência e alta intensidade), um novo parâmetro de aleatoriedade, introduzido por padrões de luz desordenados que bombeiam o meio laser, é capaz de otimizar a performance de RL, consolidando seu potencial de aplicação em sistemas de imagem muito sensíveis. Os resultados da nova metodologia para excitar RL foram obtidos em meios coloidais que utilizam NPs dielétricas ( $\text{SiO}_2$ ) e plasmônicas (nanocascas de ouro) como centros espalhadores. A síntese química, mecanismos de nucleação e crescimento, bem como as caracterizações morfológicas, composicionais, estruturais e ópticas são discutidas.

## 5.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA E NANOCASCAS POROSAS DE OURO

A fabricação controlada de nanocompósitos plasmônicos (NCPs) de Au têm atraído grande atenção devido suas excelentes propriedades químicas e ópticas que proporcionam amplas aplicações em campos diversos, como catálise (KIM; KO; NAM, 2016), entrega de fármacos (SILVA et al., 2016), terapia fototérmica de câncer (ZHAROV, 2011), sensores (ZHANG, X. et al., 2016), e espalhamento Raman engrandecido por interação com a superfície (SERS) (WANG, C. et al., 2016). No entanto, tais propriedades são fortemente dependentes das dimensões das nanopartículas que compõem os NCPs. Por exemplo, NCPs com partículas de dimensões maiores a 100 nm, são bastante interessantes para explorar o fenômeno de espalhamento, correspondente ao tópico de interesse deste trabalho. Partículas com estruturas do tipo nanocascas ou multicascas, provenientes de uma mistura de materiais dielétricos e metálicos, são uma boa alternativa para conseguir NCPs com forte comportamento espalhador devido a apresentar dimensões submicrométricas.

Em sistemas bicamadas (nanocascas) ou multicascas, partículas de  $\text{SiO}_2$  são consideradas núcleos ideais devido sua alta estabilidade, fácil preparação, formato esférico uniforme e grande

faixa de tamanhos que podem ser fabricadas. Nos últimos anos, muitos métodos de síntese têm sido explorados para a fabricação de NPs núcleo-casca (*core-shell*), usando NPs de sílica revestidas com casca metálica ( $\text{SiO}_2@ \text{Metal}$ ), usualmente conhecidas como nanocascas metálicas. Entre as várias partículas núcleo-casca, as nanoestruturas do tipo  $\text{SiO}_2@ \text{Au}$  são as mais populares e tem sido intensivamente estudadas, principalmente pelas suas propriedades ópticas. O fator chave na fabricação de nanocascas é a química superficial das partículas que constituem o núcleo, isto é as NPs de sílica. As propriedades de superfície das NPs de  $\text{SiO}_2$  geralmente são ajustadas substituindo-se os silanóis disponíveis por ligantes orgânicos, como grupos aminopropil ou mercaptopropil, os quais podem atrair espécies de metal e facilitar a ancoragem e formação da nanocasca metálica. Tal processo é comumente conhecido como funcionalização de superfície. A correta funcionalização dos núcleos de  $\text{SiO}_2$  permite que as espécies (átomos, núcleos ou NPs) de ouro sejam reduzidas (ou anexadas) na sua superfície e, conseqüentemente, convertidas em nanocascas ou nanocamadas contínuas de Au, dependendo da quantidade de espécies de ouro depositadas.

De modo geral, partículas núcleo-casca de  $\text{SiO}_2@ \text{Au}$  podem ser preparadas em três etapas: (i) a síntese de NPs de sílica, que desempenham o papel de núcleos das nanocascas resultantes; (ii) o tratamento químico da superfície dos núcleos de sílica (modificação/funcionalização) com organossilanos funcionais; e (iii) a deposição (direta ou indireta) de NPs de Au, na superfície dos núcleos de  $\text{SiO}_2$  previamente funcionalizados. Na primeira etapa, a síntese das NPs de  $\text{SiO}_2$  são geralmente fabricadas usando o método sol-gel, que envolve a hidrólise e a condensação subsequente de precursores de alcóxido por meio de catálise ácida ou básica. Um dos métodos mais utilizados para a preparação dessas NPs de  $\text{SiO}_2$  é o método de Stöber (STÖBER; FINK; BOHN, 1968). Tal método, descrito pela primeira vez na década de 1960, envolve a hidrólise e condensação de um precursor de alcóxido de sílica, tipicamente o TEOS, em álcool como solvente e hidróxido de amônio como catalisador. Neste processo, o tamanho da partícula resultante depende da concentração de hidróxido de amônio no meio reacional. Uma grande vantagem desse método é a simplicidade na execução, podendo produzir partículas na faixa de 50 nm a 2  $\mu\text{m}$ . Além disso, permite o controle adequado de características das NPs (tamanho, porosidade, estabilidade) a partir do controle de parâmetros de síntese (concentração, tempo, temperatura, outros.).

Para fabricação de nanocascas  $\text{SiO}_2@ \text{Au}$ , existem, na literatura, dois métodos eficientes de anexar esferas de ouro à superfície da  $\text{SiO}_2$  funcionalizada, sendo eles através de processos de deposição indireta e direta. No primeiro caso, uma solução coloidal de NPs esféricas de ouro é preparada e posteriormente misturada com o coloide contendo as NPs de  $\text{SiO}_2$  funcionalizada, sob sucessivas agitações magnéticas, para favorecer a anexação das NPs de ouro. O processo de anexação indireta exige um período de tempo muito prolongado, uma vez que 5 ciclos de agitação magnética (2 horas por ciclo) são necessárias para saturar a superfície do núcleo dielétrico com nanoesferas de ouro (BRITO-SILVA et al., 2013). Além disso, a cada ciclo, o coloide deve ser centrifugado e o precipitado deve ser misturado com uma nova solução coloidal de

nanoesferas de ouro, acarretando em um gasto considerável de NPs de ouro. O segundo método consiste em misturar a solução de NPs de SiO<sub>2</sub> funcionalizada com o precursor do ouro que é, então, submetido à redução química, transformando-se em esferas de ouro que são diretamente ancoradas à superfície do núcleo dando origem as nanocascas de ouro. Neste caso, o método de redução química direta exige um tempo de anexação de no máximo 4 minutos (PARK; JANG, 2018).

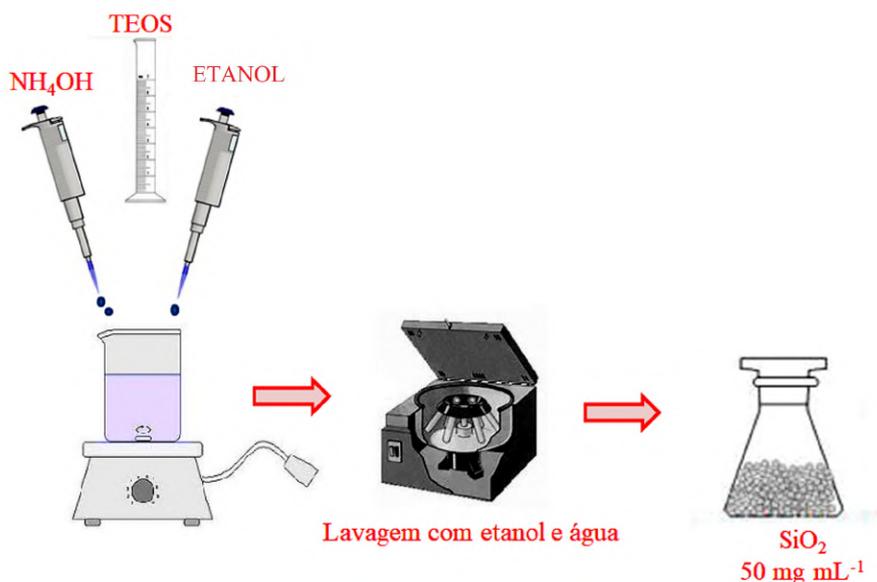
Nesta tese, utilizamos o método de Stöber para fabricação das NPs de SiO<sub>2</sub> e o método de redução química direta para fabricar as nanocascas de ouro com núcleo dielétrico. Os reagentes e etapas da síntese são descritos a seguir.

**Reagentes utilizados na síntese:** Os reagentes utilizados para a preparação das amostras foram: Ácido cloroáurico - H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>(99,99%), Borohidreto de Sódio - NaBH<sub>4</sub> (99,99%), Tetraetilortosilicato-TEOS (99,99%), (3-aminopropil) trietoxissilano - APTES (99,99%), polivinilpirrolidona - PVP (MM=55000), Ácido Ascórbico – C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (99,99%), Hidróxido de sódio - NaOH (99,99%), Hidróxido de amônio -NH<sub>4</sub>OH (25-28%), Etanol (99,9%) e água deionizada (18 MΩ cm). Todas as vidrarias utilizadas no processo de preparação foram primeiramente lavadas com água régia e em seguida foram lavadas rapidamente em solução de ácido fluorídrico – HF a 10%.

**Preparação das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>:** As NPs de SiO<sub>2</sub> foram fabricadas de acordo com o método de Stöber. Inicialmente, uma solução coloidal contendo nanopartículas de sílica foi preparada ao misturar 24 mL de solução etanólica contendo 6,72 mmol de TEOS, 0,8 mL de água e 1 mL de NH<sub>4</sub>OH sob agitação vigorosa por 24 horas à temperatura ambiente. Após esse tempo, a solução foi centrifugada (10000 rpm por 15 minutos) e o precipitado foi lavado duas vezes em etanol e água, respectivamente. Após as lavagens o precipitado foi redisperso em 5,25 mL de água para atingir a concentração de 50 mg mL<sup>-1</sup>. A figura 55 exibe uma representação esquemática da síntese de SiO<sub>2</sub>.

**Funcionalização das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> com APTES:** A superfície das NPs de SiO<sub>2</sub> foi modificada com grupo amina usando APTES. Para isso, foram misturados 5 mL da solução coloidal de SiO<sub>2</sub>, 10 mL de água e 30 mL de etanol. A mistura foi submetida a agitação moderada (400 rpm) e aquecida até atingir 70 °C. Após atingir a temperatura, foram adicionados 50 μL de APTES e a mistura permaneceu por mais 2 horas sob agitação a 70 °C. Por fim, as NPs de SiO<sub>2</sub> funcionalizadas foram lavadas três vezes em água para remover o APTES que não reagiu e foram redispersadas em 25 mL de água para atingir a concentração de 10 mg mL<sup>-1</sup>. A figura 56 exibe uma representação esquemática da funcionalização da superfície da SiO<sub>2</sub>.

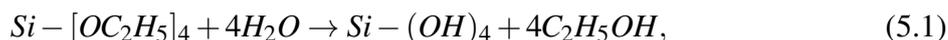
**Preparação das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>@Au (nanocascas de ouro porosas):** Para o crescimento das NPs de ouro na superfície das NPs de SiO<sub>2</sub> funcionalizadas, foram misturados 70 μL de coloide contendo SiO<sub>2</sub> funcionalizada, 1,5 mL de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> a 10 mM e 8 mL de água, sob agitação magnética vigorosa (600 rpm). Logo após, 60 μL de NaBH<sub>4</sub> a 20 mM foi adicionado gota a gota (a uma taxa de 20 μL/segundo).

Figura 55 – Esquema ilustrativo da síntese de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>.

Fonte: A autora (2021).

Nesta etapa, a mistura passou de amarelo claro para marrom translúcido. A mistura foi mantida em agitação por mais 60 segundos, e logo após foram adicionados 1 mL de solução aquosa contendo 30 mg de PVP, 0,10 mL de NaOH (1 M) e 0,40 mL de ácido ascórbico (0,10 M). A mistura rapidamente apresentou uma mudança na coloração para violeta azulado, indicando a formação das nanocascas SiO<sub>2</sub>@Au. O coloide resultante foi centrifugado três vezes e lavado em água e, por fim, foi redispersado em 2 mL de água. A figura 57 exibe uma representação esquemática da síntese da nanocasca porosa de SiO<sub>2</sub>@Au.

A fabricação das NPs de SiO<sub>2</sub> pode ser discutida a partir de três reações que são geralmente utilizadas para descrever o processo sol-gel: hidrólise, condensação de álcool e condensação de água. Na etapa de hidrólise, os íons hidroxila reagem com o tetraetilortosilicato através de uma reação nucleofílica produzindo um intermediário parcialmente hidrolizado. Etapas de hidrólise subsequentes são responsáveis pela formação do ácido silícico ( $Si - (OH)_4$ ), como mostra a reação 5.1:



A reação de condensação também é catalisada em um meio básico. Nesta etapa, as espécies de silanol desprotonado reagem com outros grupos silanóis através de substituição nucleofílica. Essas reações subsequentes envolvendo grupos silanol, geram ligações do tipo siloxano (Si-O-Si), além de subprodutos alcoólicos (ROH) ou água, como mostram as reações 5.2 e 5.3, respectivamente:

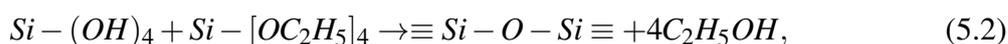
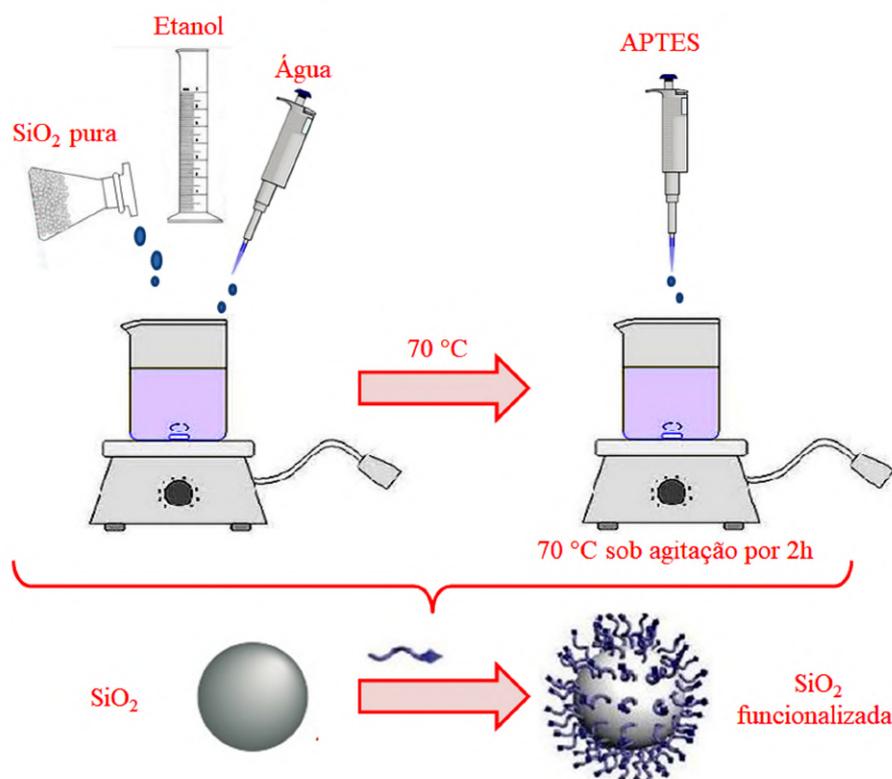
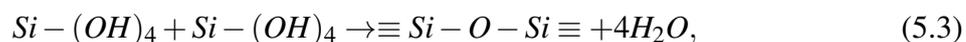


Figura 56 – Esquema ilustrativo da modificação de superfície das nanopartículas de SiO<sub>2</sub> com APTES.



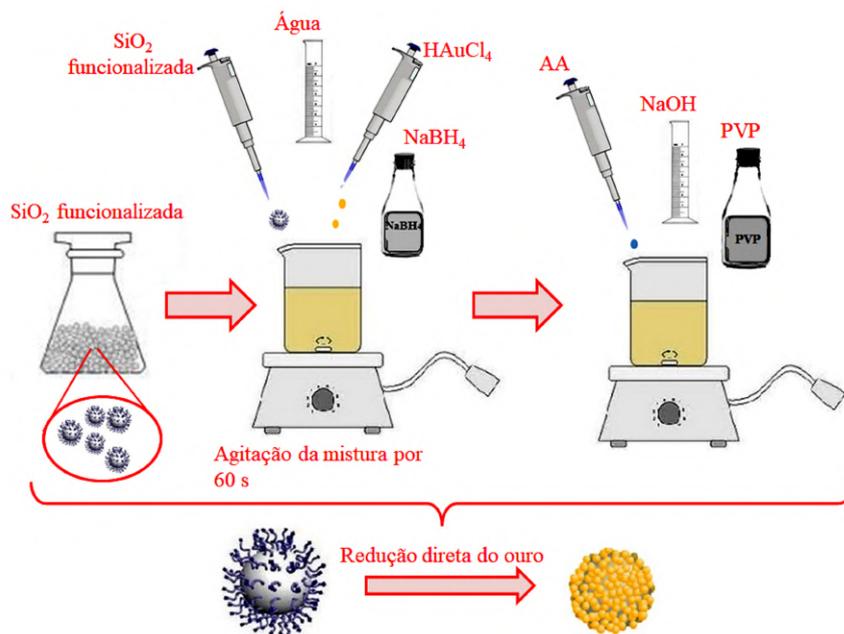
Fonte: A autora (2021).



É importante salientar que as reações de condensação acontecem antes da hidrólise atingir o equilíbrio, ou seja, hidrólise e condensação ocorrem consecutivamente. Quando uma supersaturação crítica dos produtos de condensação é alcançada, a nucleação das partículas primárias começa a acontecer dando origem aos primeiros núcleos e subsequentes *clusters*. Nesse ponto, as estruturas poliméricas atingem um tamanho e grau de reticulação, onde se tornam insolúveis; a atração intramolecular supera as forças de solvatação e as moléculas entram em colapso. À medida que a reação se processa, espécies condensadas de sílica se ligam aos *clusters* dando origem as nanopartículas de sílica. Essas nanopartículas, quando formadas, são constituídas por agregados de polímeros inorgânicos em sua estrutura interior, os grupos siloxanos (Si-O-Si), e na sua superfície apresentam grupos silanóis ( $\equiv Si-OH$ ), os quais garantem a sua estabilidade.

Para a formação da nanopartícula núcleo-casca, nanopartículas de ouro devem ser anexadas à superfície do núcleo dielétrico (SiO<sub>2</sub>), no entanto, antes disso, deve ser realizado um procedimento de modificação de superfície da sílica. Tal procedimento é caracterizado por ligar moléculas específicas que atuarão como âncora entre o núcleo de sílica e as nanopartículas de ouro. Diferentes moléculas com diferentes grupos funcionais podem ser utilizadas, assim diversos materiais podem ser imobilizados sobre os núcleos dielétricos. Como mencionado

Figura 57 – Esquema ilustrativo do crescimento das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>@Au nanoporosas.



Fonte: A autora (2021).

anteriormente, a superfície das NPs de sílica apresentam grupamentos silanóis. Desta forma, uma das alternativas mais empregadas para a modificação da superfície da NP de SiO<sub>2</sub> consiste no uso de um organossilano amino como o (3-aminopropil)trimetoxissilano (APTMS) ou o (3-aminopropil)triethoxissilano (APTES). Neste caso, a extremidade da molécula com o organossilano terá maior afinidade química com a superfície da sílica, enquanto a extremidade -NH<sub>2</sub> ficará disponível para receber as NPs de ouro. Neste trabalho, utilizamos APTES como agente funcionalizante. De modo geral, a funcionalização é necessária porque a superfície da sílica apresenta carga negativa devido a presença dos grupos silanóis, enquanto as esferas de ouro também apresentam carga negativa em sua superfície, então, as forças repulsivas entre as cargas torna o recobrimento da nanocasca difícil de acontecer. Quando ocorre a funcionalização, os grupos silanóis são substituídos pelos grupos amina que apresentam um par de elétrons não ligantes, esses por sua vez, quando em meio aquoso, atraem os prótons da molécula de água transformando o grupo -NH<sub>2</sub> em -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e, por este motivo, se ligam às superfícies da partícula de ouro através das diferentes cargas que apresentam.

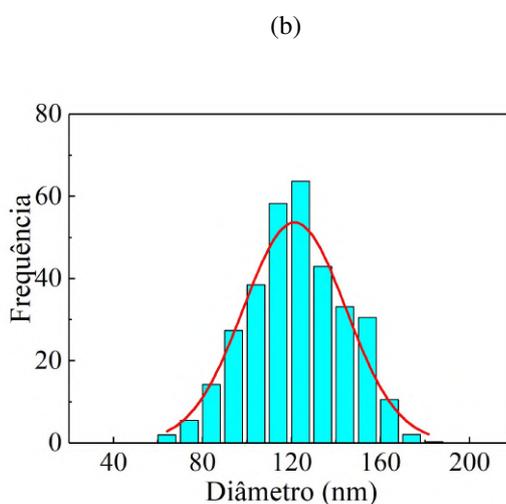
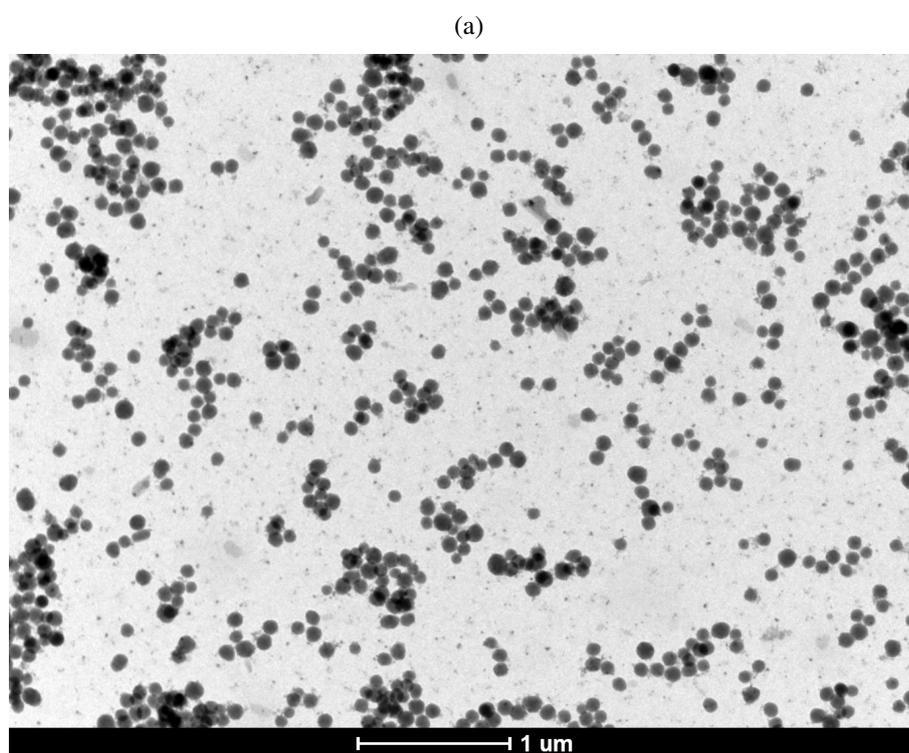
Com a modificação da superfície das NPs de SiO<sub>2</sub>, a redução química e ancoragem das NPs de ouro sobre os núcleos pode ocorrer de forma simultânea, dando então origem a nanocasca porosa de SiO<sub>2</sub>@Au. Esse processo é comumente conhecido como redução química em núcleos funcionalizados, ou precipitação química, e tem sido considerada uma rota muito atrativa para formar camadas cristalinas ou amorfas em partículas que atuam como núcleos. Neste caso, a superfície das partículas, que agem como núcleos, é utilizada para nucleação heterogênea da fase sólida que constitui a casca.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLÓGICAS

#### 5.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As NPs de sílica contidas na suspensão coloidal apresentaram uma morfologia esférica com distribuição uniforme, como pode ser observado nas imagens de TEM [ver figura 58(a)]. O histograma da figura 58(b), mostra que o tamanho médio das nanopartículas de sílica pura é de 120 nm.

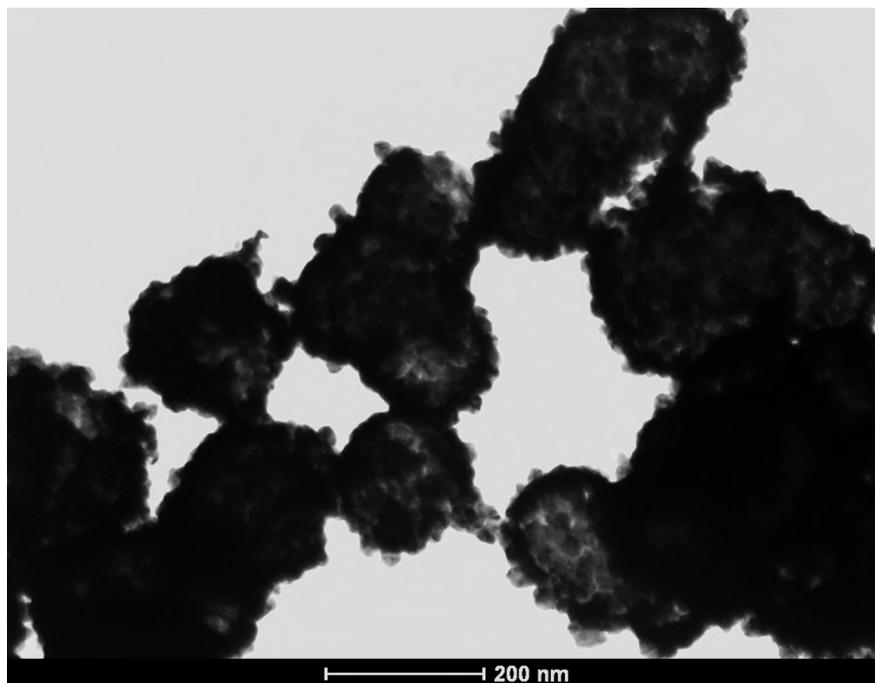
Figura 58 – (a) Microscopia eletrônica de transmissão da sílica pura (barra de escala: 1  $\mu\text{m}$ ), (b) histograma de tamanho de partícula para o coloide contendo nanopartículas de sílica.



Fonte: A autora (2021).

A Figura 59 mostra que as nanopartículas de sílica, previamente sintetizadas, foram adequadamente recobertas com esferas de ouro de aproximadamente 20 nm. Este recobrimento dá como resultado a formação de NCs de ouro porosas.

Figura 59 – Microscopia eletrônica de transmissão das nanocascas porosas (SiO<sub>2</sub>@Au).



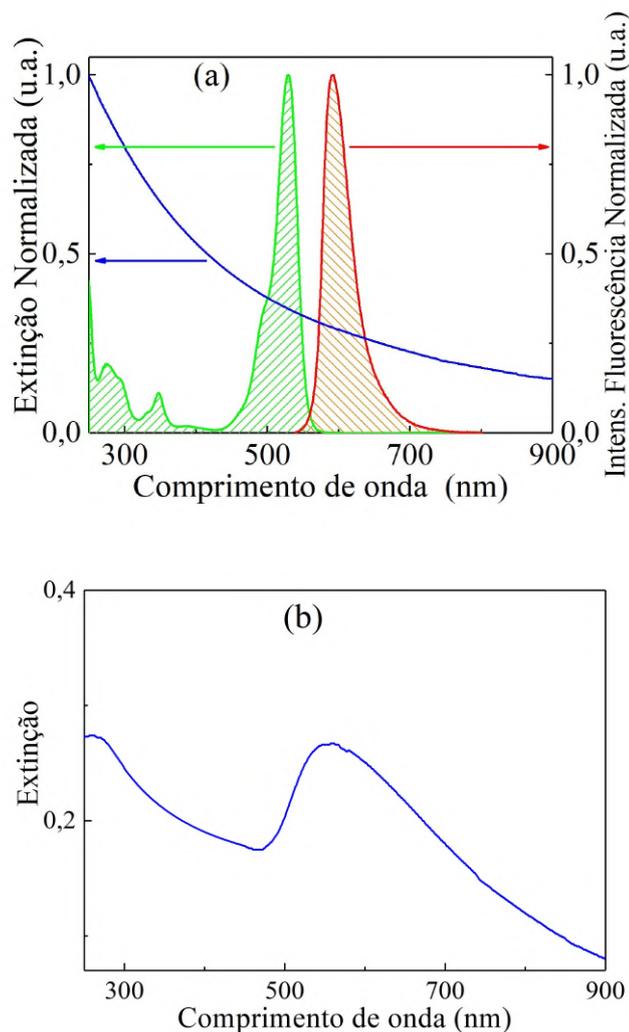
Fonte: A autora (2021).

### 5.3.2 Espectroscopia de absorção óptica linear

Medidas de extinção óptica linear das NPs de sílica pura e das NCs de ouro porosas foram realizadas para identificar a resposta óptica dos centros espalhadores usados para estudos de RLs. O espectro de extinção da sílica pura, ilustrado na figura 60(a), indica um forte comportamento de espalhamento Rayleigh nas regiões do UV-visível, devido a intensidade de luz transmitida depender de  $\frac{1}{\lambda^4}$ , no qual  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente. Este espalhamento é ideal para induzir a retroalimentação óptica dos fótons emitidos pelo meio de ganho (Rodamina 6G), a partir do fenômeno de espalhamento múltiplo de luz.

Para os experimentos de RL, uma solução coloidal contendo nanopartículas esféricas de sílica, com tamanho médio de 120 nm, suspensas em uma solução etanólica de rodamina 6G (2mM), na concentração de  $4,4 \times 10^{12}$  partículas / mL, foram utilizadas como um típico meio espalhador com ganho. Nessas amostras, o livre caminho médio de espalhamento foi de aproximadamente 450  $\mu\text{m}$ , estimado através da equação  $\ell = \frac{1}{N\sigma_{ext}}$ , com  $N$  sendo o número de partículas espalhadoras por unidade de volume e  $\sigma_{ext}$  sendo a seção de choque de extinção efetiva da partícula, calculada a partir do espectro de extinção. As amostras preparadas foram inseridas em uma cubeta de quartzo de  $L = 10$  mm de espessura. Desta forma, temos que  $L > \ell > \lambda$ , indicando um regime de espalhamento difusivo, como descrito na seção 2.3.

Figura 60 – (a) Extinção normalizada de rodamina 6G (banda verde) e nanopartículas de sílica (linha azul), bem como emissão de fluorescência de rodamina 6G (banda vermelha) e (b) espectro de extinção das nanocascas de ouro porosas (Si@Au). (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

O espectro de extinção das NCs de ouro porosas é mostrado na figura 60(b). Nesse sistema, o efeito plasmônico das nanopartículas de ouro dá origem a uma banda de plásmom de superfície localizada (LSP), em 555 nm, sobreposta no espectro de extinção das nanopartículas de sílica. A banda de LSP torna possível intensificar os efeitos de campo local em torno das nanopartículas espalhadoras responsáveis por fornecer a retroalimentação óptica do RL.

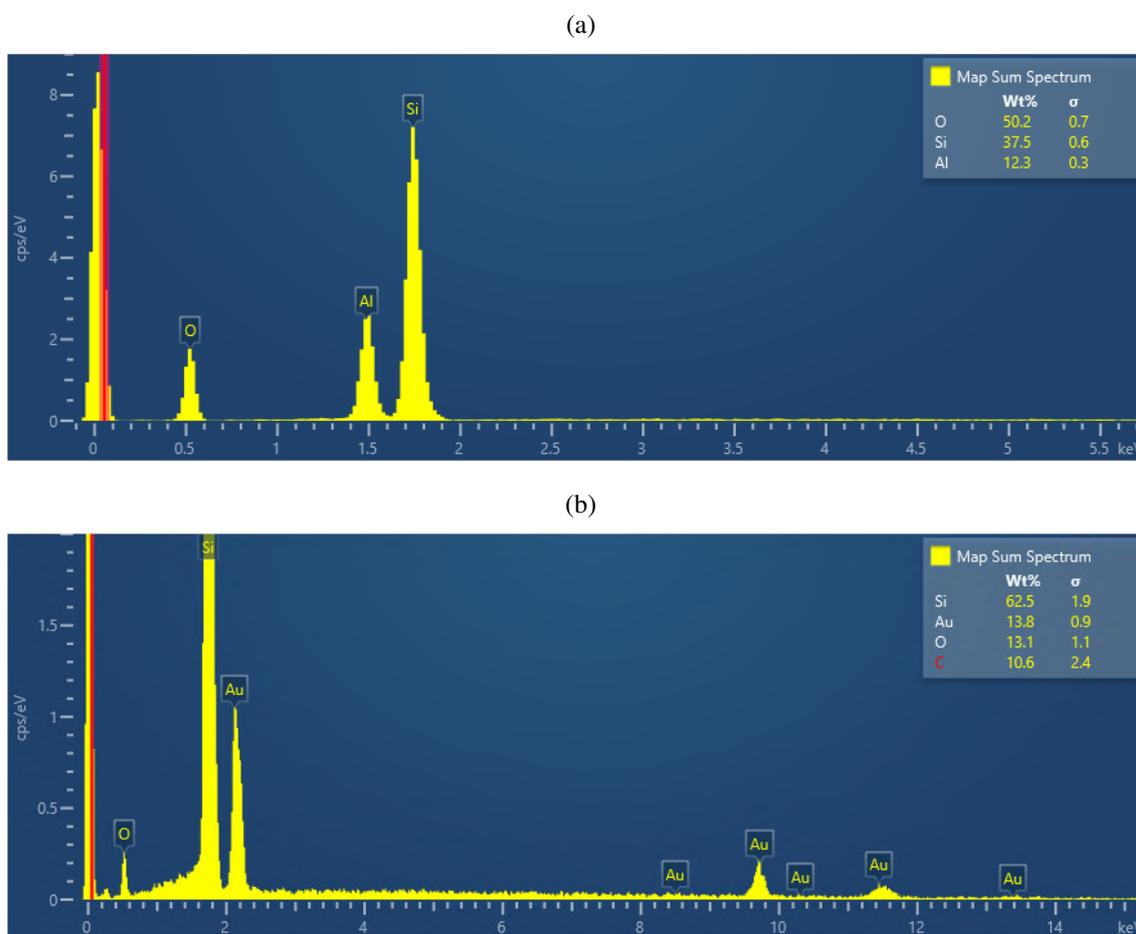
### 5.3.3 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Com a finalidade de investigar a composição química do material sintetizado, foi realizada uma análise composicional das NPs de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2@Au$ , através da técnica EDS, como mostrado na figura 61. A partir do resultado obtido é possível observar linhas de emissão na camada  $K_\alpha$  1,740 keV, referente ao elemento químico silício (Si), presente nas NPs de  $\text{SiO}_2$  e no núcleo dielétrico das nanocascas de ouro porosas. Uma única linha de emissão do elemento químico

oxigênio (O) é encontrado no espectro de EDS, referente à camada  $K_{\alpha}$  0,526 keV, ao qual foi atribuída aos oxigênios dos grupos silanóis e/ou siloxanos que compõem o núcleo dielétrico. Isto é, parte da emissão da linha do Si em junção à linha do O é referente a presença das NPs de  $\text{SiO}_2$ . Nas figuras 61(a) e 61(b) a linha do alumínio, bem como parte do sinal coletado na linha do silício correspondem aos substratos utilizados para deposição das amostras de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2@Au$ , respectivamente.

Para as nanocascas de  $\text{SiO}_2@Au$ , além das linhas do silício e oxigênio, várias linhas de emissão são encontradas para o elemento químico ouro (Au), especificamente as linhas referentes as camadas  $M_{\alpha}$  2,123 keV,  $L_{\alpha}$  9,713 keV e  $L_{\beta}$  11,44 keV.

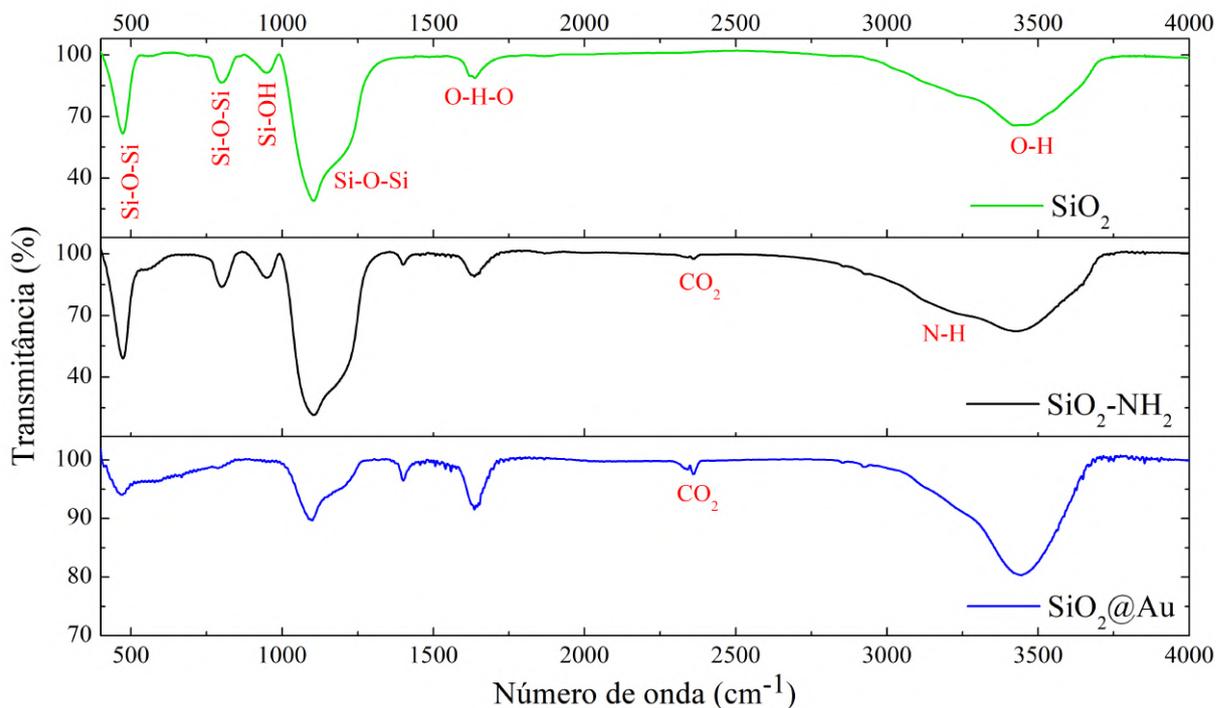
Figura 61 – Espectro de EDS da amostra contendo (a) NPs de  $\text{SiO}_2$  e (b) nanocasca de ouro porosa.



Fonte: A autora (2021).

### 5.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de espectroscopia no infravermelho foram realizadas para a sílica pura, sílica funcionalizada com APTES e NCs de ouro porosa, com a finalidade de investigar a superfície das partículas para o processo de recobrimento do núcleo dielétrico com átomos de ouro. A figura 62 exibe três espectros obtidos para os coloides contendo sílica pura (linha verde), sílica com APTES (linha preta) e NCs de ouro porosa (linha azul).

Figura 62 – Espectro FTIR de SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-funcionalizada e SiO<sub>2</sub>@Au.

Fonte: A autora (2021).

Os espectros de FTIR das três NPs indicam claramente a presença de sílica nas amostras sintetizadas. As bandas de absorção em 470 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup> e 946 cm<sup>-1</sup> correspondem a vibrações *rocking* (balanço) de Si-O-Si, vibrações *bending* de Si-O-Si e vibrações *bending* de Si-OH, respectivamente (SAKTHISABARIMOORTHI et al., 2016). Especificamente a banda de absorção em 946 cm<sup>-1</sup>, indica a presença dos grupos silanóis, presentes na superfície da NP de sílica, enquanto as bandas 470 cm<sup>-1</sup> e 800 cm<sup>-1</sup> indicam a presença de partículas de sílica, que são constituídas por siloxanos. As bandas em 1100 cm<sup>-1</sup> e em 1200 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à vibrações assimétricas para Si – O – Si. As bandas posicionadas em 1632 cm<sup>-1</sup> e 3500 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com a presença de água no meio, essas bandas estão atribuídas as vibrações do tipo tesoura ( O-H-O) e estiramento (O-H) da molécula da água (MOJET; EBBESEN; LEFFERTS, 2010).

Fazendo um comparativo entre o FTIR da sílica pura e funcionalizada na faixa entre 3000 cm<sup>-1</sup> e 3700 cm<sup>-1</sup>, é evidente um alargamento na banda após o processo de funcionalização da partícula de sílica. Esse alargamento está diretamente relacionado com a presença de ligações N-H, presentes na molécula de APTES. Este grupamento amino (N-H) é responsável por favorecer a ligação de partículas de ouro à superfície da partícula de SiO<sub>2</sub>. As vibrações do grupo amino, especificamente entre 3250 e 3350 cm<sup>-1</sup>, apresentam bandas com baixa intensidade devido a seus momentos de dipolo serem fracos.

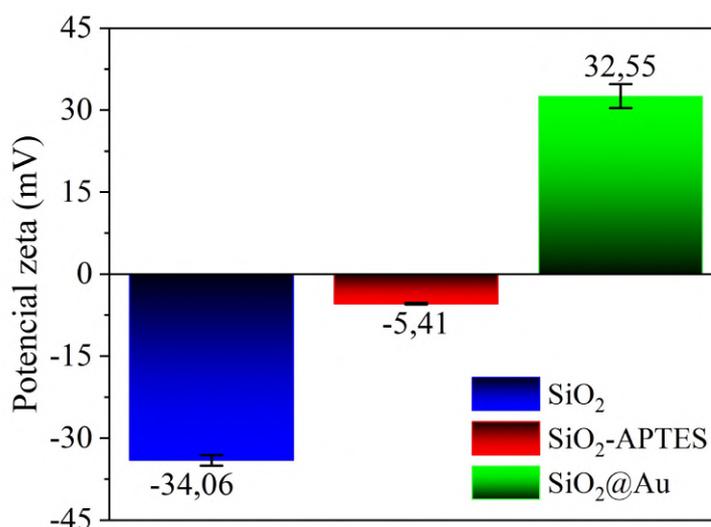
Depois de revestir a partícula de SiO<sub>2</sub> com as NPs de ouro, observa-se uma diminuição significativa na intensidade das bandas referentes a Si – O – Si (siloxanos) e Si – OH (silanóis). Isso indica que as NPs de ouro foram anexadas ao núcleo dielétrico constituindo a nanocasca

de ouro porosa. É importante salientar que nos últimos dois espectros, pode-se observar duas bandas em  $2359\text{ cm}^{-1}$  e  $2335\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas a vibrações de moléculas de  $\text{CO}_2$  que estão presentes no ar atmosférico.

### 5.3.5 Medida de potencial zeta

Medidas de potencial zeta foram realizadas para investigar a estabilidade das NPs de  $\text{SiO}_2$  pura, funcionalizada e com casca porosa de ouro. As medidas foram feitas utilizando o equipamento Nanobrook 90PlusZeta da Brookhaven Instruments, localizado no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os valores de potencial zeta de todas as NPs suspensas em água deionizada estão apresentadas na figura 63. Pode-se observar que as NPs de sílica pura apresentam uma carga superficial negativa ( $-34,06 \pm 0,97\text{ mV}$ ), que foi atribuída a presença dos grupos silanóis na superfície do núcleo dielétrico (RUIZ-CAÑAS et al., 2020).

Figura 63 – Potencial zeta para  $\text{SiO}_2$  (azul),  $\text{SiO}_2$ -APTES (vermelho) e  $\text{SiO}_2$ @Au (verde).



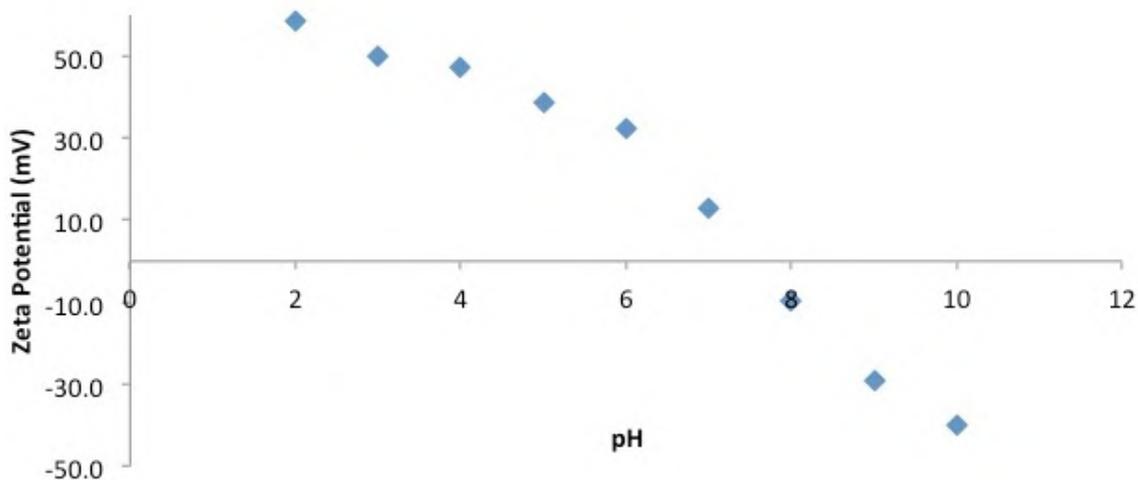
Fonte: A autora (2021).

Levando em consideração que tem sido reportado que NPs de ouro fabricadas a partir de  $\text{NaBH}_4$  apresentam carga superficial negativa (RODRIGUES et al., 2019), as forças de repulsão coulombianas dificultam sua ancoragem direta à superfície do núcleo de  $\text{SiO}_2$ . Como o ponto isoelétrico das NPs de  $\text{SiO}_2$  é baixo ( $\text{pH} = 2$ ) (NANOCOMPOSIX, 2020), uma estratégia para favorecer o processo de ancoragem de NPs de ouro à NPs de  $\text{SiO}_2$ , consiste na funcionalização com moléculas de APTES, que possui um ponto isoelétrico maior ( $\text{pH} = 7,5$ ) (NANOCOMPOSIX, 2020). De fato, a figura 63, correspondente a partículas com tamanhos de 120 nm, mostra que como resultado da funcionalização das NPs de  $\text{SiO}_2$ , um aumento na carga superficial de  $(-34,06 \pm 0,97)\text{ mV}$  para  $(-5,41 \pm 0,14)\text{ mV}$  é evidenciado. Porém a funcionalização com APTES não foi suficiente para tornar a superfície da partícula positiva. Entretanto, sabe-se que a carga superficial de NPs de  $\text{SiO}_2$  funcionalizada é altamente dependente do pH do meio, da concentração de APTES e do tamanho das nanopartículas. Neste trabalho, o coloide contendo

as NPs de SiO<sub>2</sub> funcionalizada apresentou um pH = 8 (meio básico), acima do ponto isoelétrico mostrado na figura 64, no qual o potencial zeta ainda é negativo. A figura 64 mostra que cargas superficiais positivas são alcançadas para pH < 7,5.

Na síntese descrita na seção 5.2, na etapa de preparação das nanopartículas de SiO<sub>2</sub>@Au, entende-se que a superfície do núcleo dielétrico atingiu uma carga positiva, ao adicionar uma solução de HAuCl<sub>4</sub>, água e uma solução aquosa de NaBH<sub>4</sub>, apresentando um valor final de pH = 3. Esta condição permitiu que os primeiros núcleos de ouro fossem formados na superfície da SiO<sub>2</sub> funcionalizada, agora carregada positivamente. Após o crescimento da casca de ouro porosa, as partículas finais apresentaram uma carga superficial de  $(32,55 \pm 2,18)$  mV, como mostra a figura 63. O valor de potencial zeta acima de 30 mV, é considerado um sinal da boa estabilidade do coloide.

Figura 64 – Potencial zeta de NPs de SiO<sub>2</sub> funcionalizada com APTES em função do pH.



Fonte: (NANOCOMPOSIX, 2020)

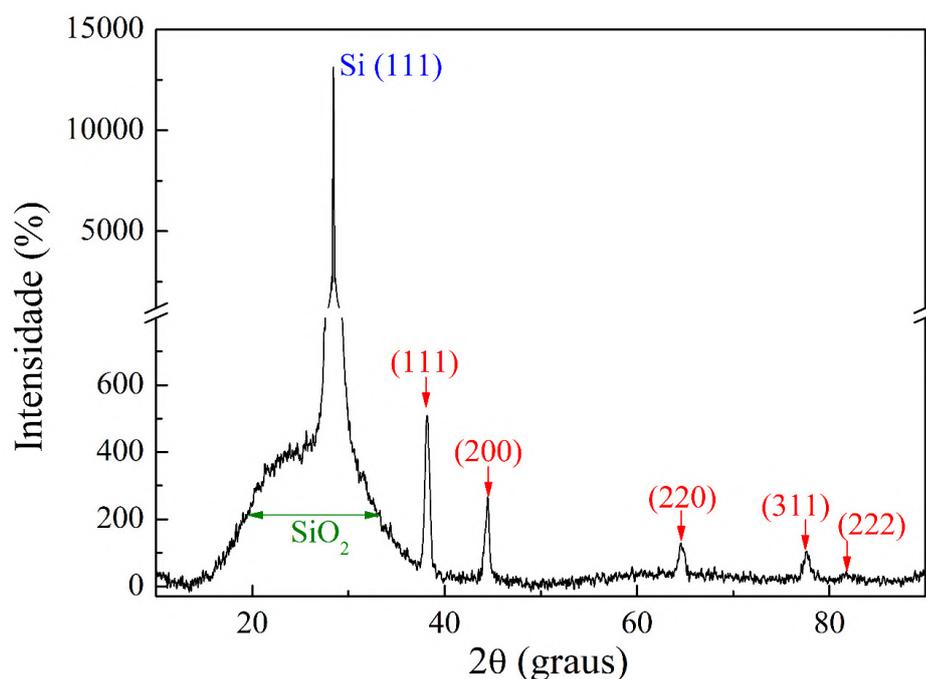
### 5.3.6 Difratometria de raios-X (DRX)

O difratograma de raios-X foi obtido para as NCs de ouro porosa. Na figura 65, o material analisado apresenta um pico, em aproximadamente  $2\theta = 30^\circ$ , correspondente ao silício cristalino (111), utilizado como substrato para depositar o coloide. Além disso, cinco picos de difração de Bragg são observados em  $2\theta = 38,1^\circ$ ;  $44,3^\circ$ ;  $64,5^\circ$ ;  $77,7^\circ$  e  $81,7^\circ$ , referentes a casca de ouro na superfície do núcleo dielétrico. Tais picos são correspondentes a estrutura cristalina cúbica de face centrada das NPs de ouro. Por outro lado, a região entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $2\theta = 35^\circ$  exibe um resultado típico de uma estrutura amorfa, ao qual foi atribuído à presença da sílica (SiO<sub>2</sub>) que compõe o núcleo dielétrico.

## 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES DOS EXPERIMENTOS DE RL

Nos experimentos de RL, além da desordem atribuída à distribuição espacial das NPs de SiO<sub>2</sub> um grau de aleatoriedade também foi inserido na distribuição transversal de intensidade do

Figura 65 – Difratoograma de raios-X de nanocascas de ouro porosa.



Fonte: A autora (2021).

feixe de bombeamento. Para isso, um feixe de laser Gaussiano passou por diferentes difusores modeladores de luz, gerando um padrão *speckle*, constituído de pontos intensos de luz (*hotspots*) com diferentes distribuições (tamanhos e posições) espaciais, conforme representado na figura 66(a). Quatro difusores, com diferentes ângulos de difusão foram usados para variar o grau de aleatoriedade da fonte de luz que será usada para bombear o RL. As imagens dos perfis transversais de intensidade no plano de incidência das amostras, capturadas por uma câmera CCD, com e sem a presença dos difusores, são apresentadas nas figuras 66(b) - (f).

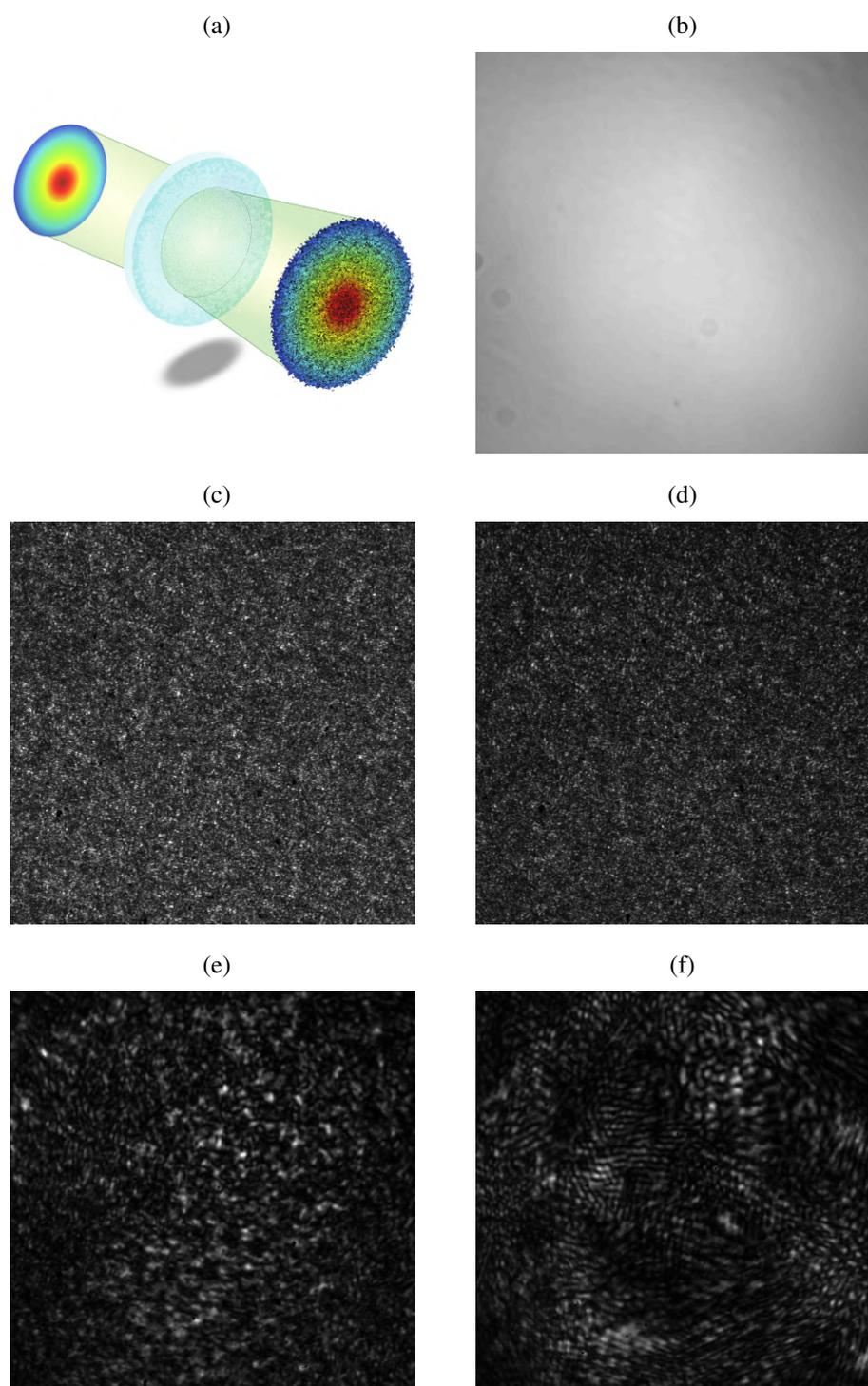
Medidas do contraste de intensidade dos feixes incidentes foram realizadas para todos os casos. O contraste dos feixes representa a razão em intensidade entre os pontos mais brilhantes (os *speckle*) e os pontos com menor intensidade de luz (regiões escuras). O contraste em intensidade para os cinco feixes usados para bombear o RL foram calculados usando a expressão  $C = \frac{\sigma_I}{\langle I \rangle}$ , na qual  $\sigma_I$  representa o desvio padrão em intensidade e  $\langle I \rangle$  é a intensidade média dos padrões de *speckle*. Os valores de contraste de intensidade são especificados na Tabela 3.

Tabela 3 – Contraste de intensidade para os padrões de *speckle* gerados por diferentes difusores.

Ângulo de Difusão (difusor)	Contraste
Sem difusor	0,08
10 °	0,15
5 °	0,18
1 °	0,37
0,5 °	0,55

Fonte: A autora (2021).

Figura 66 – (a) Esquema experimental para geração de padrões de *speckle* e (b-f) perfis de intensidade transversal, na face de entrada da amostra, para: (b) feixe Gaussiano e padrões de *speckle* com ângulos de difusão de (c)  $10^\circ$ , (d)  $5^\circ$ , (e)  $1^\circ$  e (f)  $0,5^\circ$ .



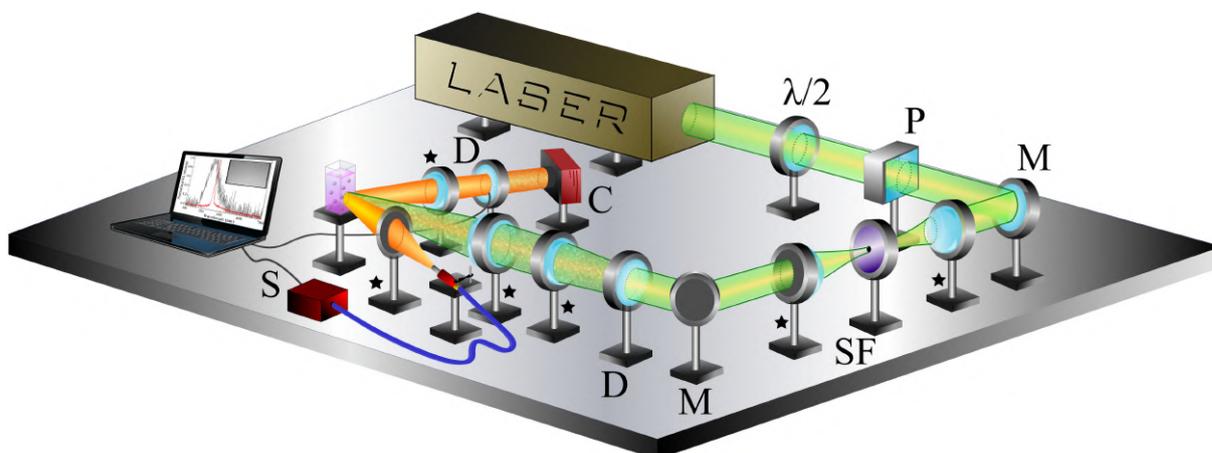
Fonte: A autora (2021).

O baixo valor do contraste obtido na configuração sem difusor ( $C = 0,08$ ), representa o baixo grau de inhomogeneidade na distribuição de intensidade do feixe, isto é um feixe mais uniforme em comparação ao gerado pelos difusores.

A influência da aleatoriedade na luz de bombeamento sobre o desempenho dos RLs foi

avaliada usando a configuração experimental descrita na figura 67. O segundo harmônico de um laser Nd: YAG *Q-switched*, emitindo pulsos de luz de 7 ns, em 532 nm e com taxa de repetição de 10 Hz, foi usado como fonte externa de bombeamento. O controle da potência total e da polarização linear do feixe incidente foi realizado por meio de uma placa de meia onda, seguida de um polarizador. Para obter um perfil de intensidade (Gaussiano) homogêneo, correspondente a um caso típico de excitação de RL, o feixe de laser foi passado por um filtro espacial, dando origem a um padrão de luz com o menor contraste *speckle* ( $C = 0,08$ ), conforme mostrado na figura 66(b). O aumento do contraste, de 0,15 para 0,55, devido à distribuição desordenada da intensidade da luz foi conseguido utilizando quatro difusores (transparentes) modeladores de luz, fabricados pela Newport, com ângulos de difusão de 10°, 5°, 1° e 0,5°, respectivamente. Por fim, para iluminar o meio laser, em todos os experimentos, com um tamanho de feixe de 3 mm, foi montada uma óptica de colimação e focalização, composta por duas lentes com distâncias focais e posições escolhidas para compensar os diferentes ângulos de difusão dos padrões de *speckle*. Essa condição é essencial para comparar o comportamento dos RLs com a desordem da luz, mantendo constante o volume de excitação das amostras, ou seja, sem variação no número de partículas espalhadoras que contribuem para o fenômeno de RL.

Figura 67 – Aparato experimental para o estudo de RLs bombeados com padrões de luz desordenados, com componentes: polarizador (P); espelho (M); filtro espacial (SF); difusor de modelagem de luz (D), câmera CCD (C) e espectrômetro (S). Todos os componentes marcados com uma estrela representam lentes esféricas.



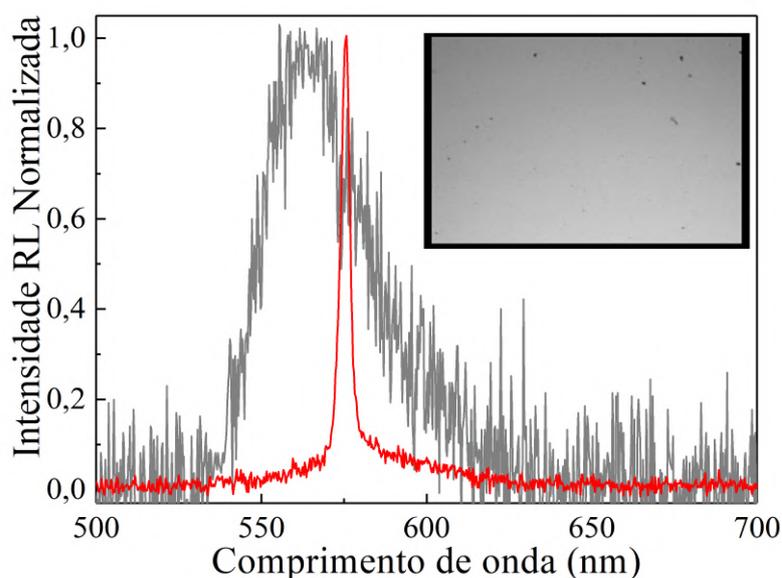
Fonte: A autora (2021).

A luz emitida pelo RL foi coletada, em um ângulo de 45° em relação ao feixe incidente, com dois sistemas de detecção, conforme esquematizado na Figura 67. O primeiro sistema é responsável por medir a densidade (intensidade de luz) e largura espectral por meio de um espectrômetro de alta resolução (0,27 nm). Simultaneamente, o segundo sistema contém uma câmera CCD para analisar a formação de padrões de *speckle*, conforme descrito em (REDDING; CHOMA; CAO, 2012).

A Figura 68 mostra o resultado dos dois sistemas de detecção quando o meio laser é bombeado por uma distribuição desordenada de intensidade de luz, com o maior contraste de *speckle*,  $C = 0,55$ . Na análise espectral, observa-se uma transição típica do fenômeno de luminescência

para ação laser com o aumento da fluência ( $F$ ) do bombeamento, caracterizada pelo estreitamento do espectro de emissão de  $\sim 37$  nm para  $\sim 3$  nm. No qual, a fluência corresponde a energia dos pulsos laser dividido pela área.

Figura 68 – Espectros de emissão normalizados e bombeados com fluências abaixo (linha cinza:  $0,1 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) e acima (linha vermelha:  $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) do limiar de RL, bombeado por um padrão de luz desordenada com  $C = 0,55$ . Inset: imagem livre de *speckle* obtida a partir da emissão de RL.



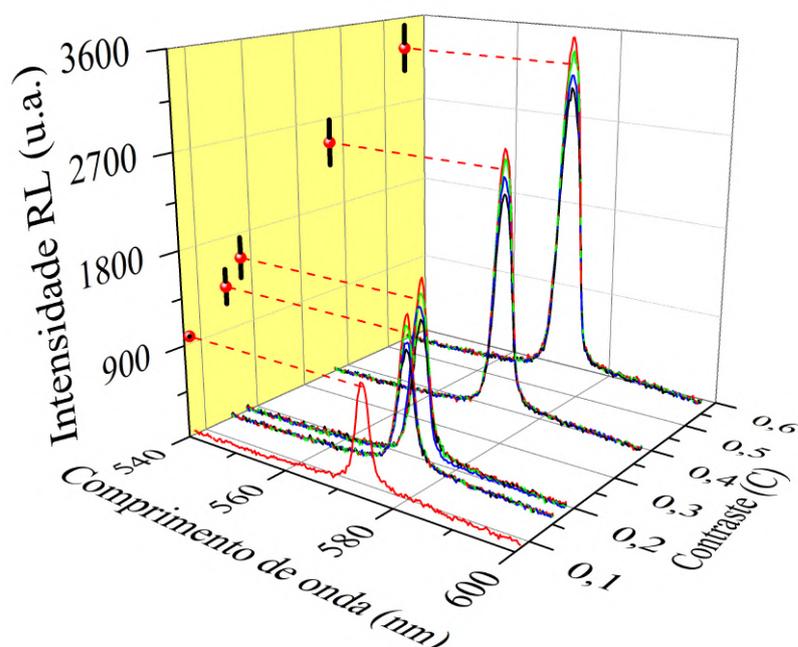
Fonte: A autora (2021).

A evidência de um espectro com um único pico com largura à meia altura (FWHM) de  $\sim 3$  nm é a assinatura de um RL com feedback incoerente. Os muitos modos espaciais diferentes gerados por esta classe de RL dão origem a uma imagem livre de *speckle* [inset da Figura 68]. Portanto, inclusive quando o RL é bombeado por um padrão de luz desordenada, a imagem gerada pela emissão do RL (incoerente) não apresenta *speckle*. Esse resultado é importante para garantir seu potencial de aplicabilidade em sistemas de imagens laser de alta sensibilidade e alta resolução espacial.

O benefício mais significativo de usar diferentes graus de aleatoriedade na distribuição espacial de intensidade para bombear RLs é revelado no espectro de emissão RL e, consequentemente na intensidade de luz RL emitida. Por exemplo, a Figura 69 mostra que em comparação com a excitação convencional de RLs, usando feixes de laser com uma distribuição de intensidade (Gaussiana) homogênea, fatores de intensificação de 1,4; 1,6; 2,5 e 3,4 foram obtidos para a emissão espectral, quando o perfil de intensidade transversal é modulado aleatoriamente para exibir contraste de 0,15; 0,18; 0,37 e 0,55, respectivamente. Como a fluência do feixe de bombeamento ( $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ) foi mantida constante em todos os experimentos, atribuímos o aumento na eficiência de RL à distribuição desordenada de pontos intensos de luz, que concentram um maior número de fótons de excitação em um volume relativamente menor, aumentando

consideravelmente o ganho que dá origem à ação RL.

Figura 69 – Espectros de emissão de RL bombeados por diferentes padrões de luz desordenada. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



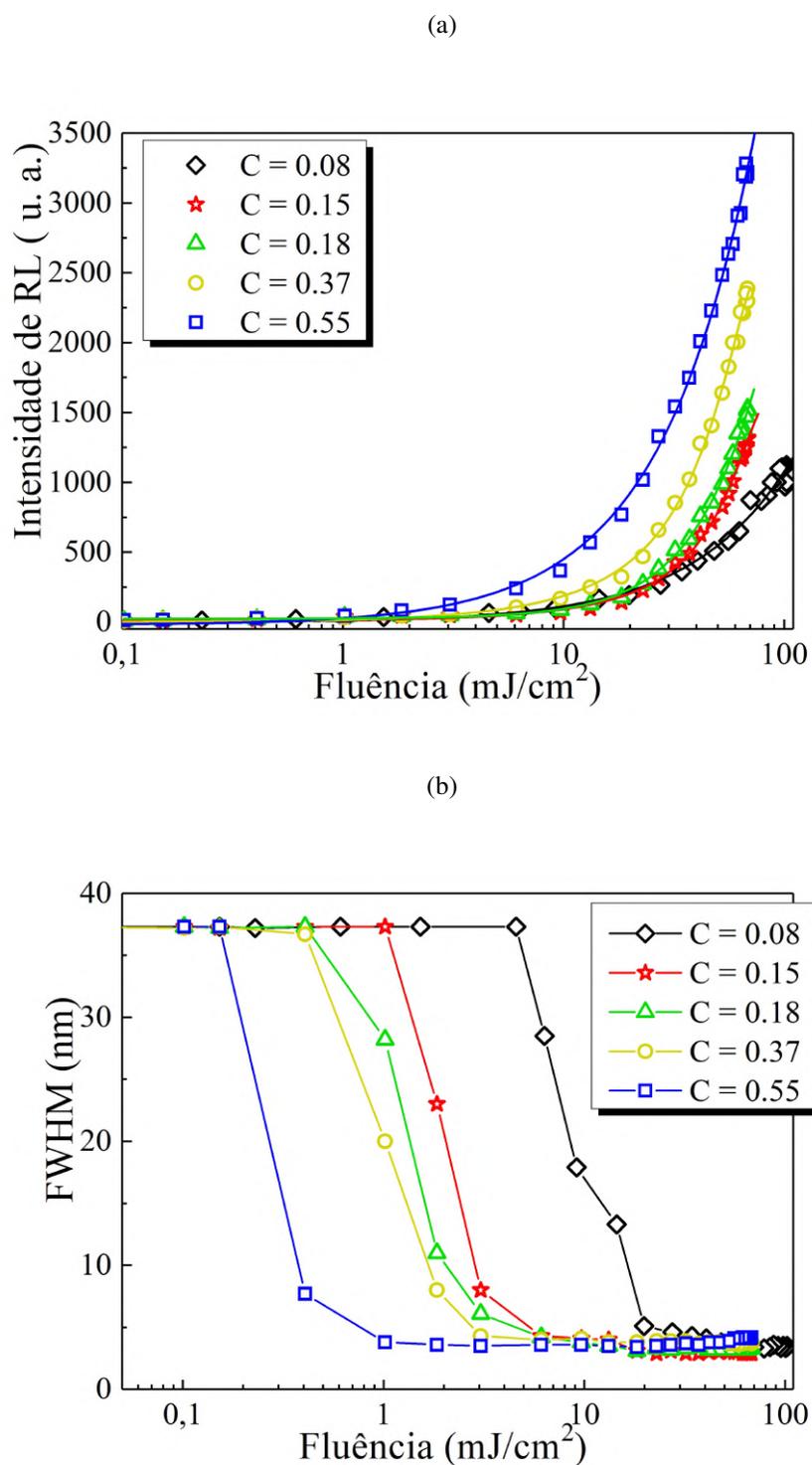
Fonte: A autora (2021).

A Figura 69 também mostra que para um feixe de bombeamento com contraste definido, mudanças no perfil de intensidade transversal, geradas pela rotação dos difusores ao longo do eixo de propagação do feixe, produzem variações em torno de 10% na intensidade de emissão de RL. Portanto, os resultados indicam que um RL mais eficiente pode ser originado a partir de uma combinação ideal entre o grau de desordem dos padrões de intensidade de bombeamento e da distribuição espacial das NPs espalhadoras.

O desempenho dos RLs bombeados com diferentes padrões de luz desordenada é avaliado a partir da dependência da intensidade da luz emitida e da FWHM da linha de emissão em função da fluência do feixe de excitação, conforme mostrado na Figura 70.

Em todos os casos, o estreitamento espectral, acompanhado do crescimento não linear da intensidade de luz RL emitida, define um limiar de fluência de bombeamento necessária para produzir a ação RL, que varia seguindo um comportamento linear com o contraste *speckle* para valores entre 0,08 e 0,55, como pode ser observado na Figura 71. Uma máxima diminuição (aumento) no limiar da fluência (intensidade RL) em torno de 22,9 (3,4) vezes, em comparação com o bombeamento com distribuição de intensidade Gaussiana, é observada para  $C = 0,55$ . Portanto, o novo grau de desordem introduzido na distribuição de intensidade do feixe de bombeamento mostra evidências claras sobre a otimização da eficiência dos RLs, pois um menor fornecimento de energia de bombeamento é necessário para gerar uma emissão de maior intensidade de RL.

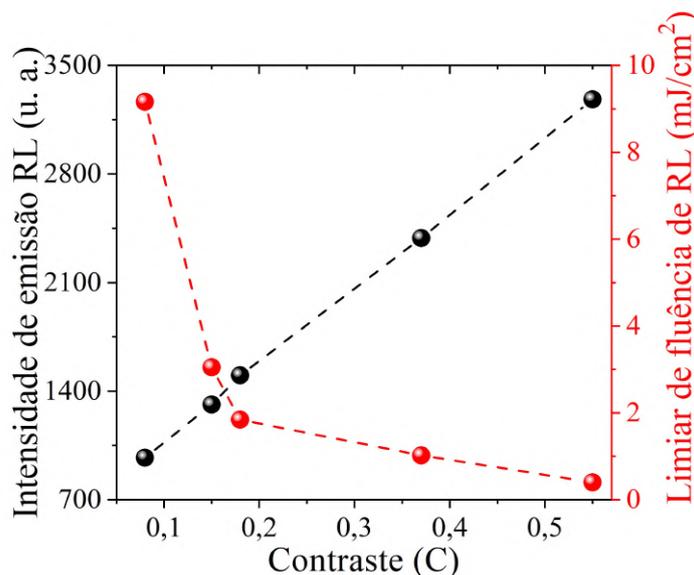
Figura 70 – (a) Intensidade de emissão e (b) FWHM em função da fluência de excitação para RLs, representados por NPs de sílica suspensas em uma solução etanólica de Rodamina 6G, bombeadas por padrões de luz com diferentes contrastes. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

Para garantir a eficácia do uso desta nova metodologia, principalmente na aplicação de RLs para sistemas de imagem, padrões de desordem de luz também foram usados para bombear um meio laser mais eficiente, obtido pela adição de nanopartículas plasmônicas na superfície das

Figura 71 – Influência do contraste de intensidade do feixe de bombeamento sob a intensidade de emissão do RL e na fluência do limiar RL. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

nanopartículas de sílica, isto é as nanocascas de  $\text{SiO}_2@Au$ .

As Figuras 72 (a) e 72 (b) mostram resultados semelhantes aos das Figuras 70 (a) e 71, quando nanocascas porosas de  $\text{SiO}_2@Au$ , com uma concentração de  $8,8 \times 10^{10}$  partículas/mL suspensas em Rodamina 6G (2 mM), são bombeadas por pulsos de laser com diferentes graus de desordens nos perfis de intensidade. Nota-se que uma diminuição máxima de 6 vezes na fluência do limiar é obtida quando os pulsos de laser de bombeamento apresentam um contraste de 0,55. Tal diminuição é menor em comparação com a redução na energia do limiar alcançada por usar apenas nanopartículas de sílica como partículas espalhadoras, no qual obteve-se um fator de 22,9 vezes. A diferença é compreensível a partir da concentração de NPs espalhadoras, pois o meio contendo as nanocascas porosas de  $\text{SiO}_2@Au$  foi 50 vezes mais diluído, para preservar sua estabilidade. Embora a redução do limiar de energia não tenha sido tão alta, a ação simultânea da desordem no padrão de intensidade de bombeamento e o efeito plasmônico das NPs metálicas, conduziram a um aumento de 15,7 vezes na intensidade de emissão dos RLs. Tal otimização foi muito maior do que foi medido em RLs baseados unicamente em nanopartículas de sílica pura.

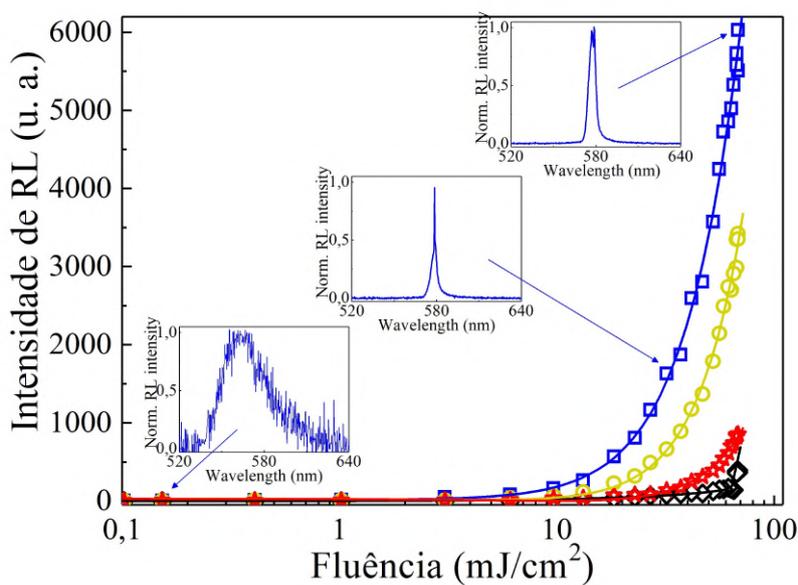
A partir dos resultados abordados acima, é possível concluir que o grau de desordem introduzido na distribuição de intensidade da luz de bombeamento torna-se uma ferramenta poderosa para otimizar o desempenho de vários sistemas usados para induzir o fenômeno de RL. Ao mesmo tempo, novas configurações de padrões de luz desordenados podem ser projetadas para explorar a baixa coerência espacial, para eliminar o *speckle*, enquanto mantém a alta intensidade de emissão RL, necessária para aplicações de imagens que requeiram alta sensibilidade.

Os resultados obtidos neste capítulo não foram comparados com a literatura por tratar-se

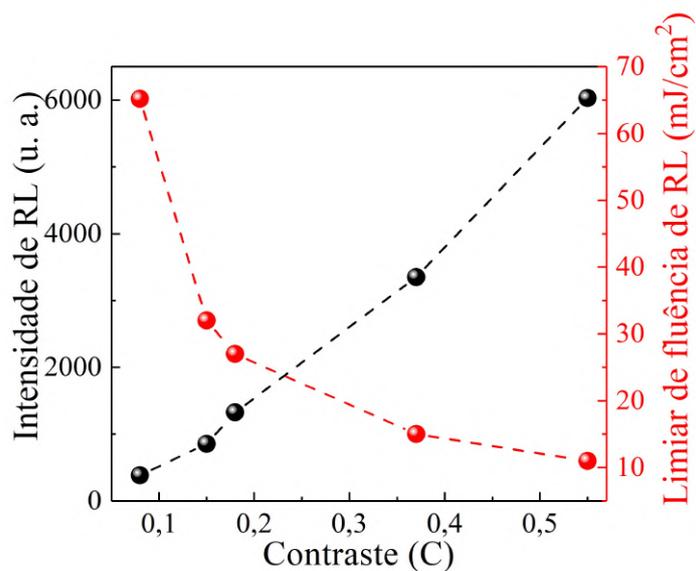
do primeiro procedimento experimental utilizando a desordem da luz na performance de lasers aleatórios.

Figura 72 – (a) Intensidade de emissão de RL em função da fluência de excitação, bombeados por feixe de luz com contraste 0,08 (losango preto), 0,15 (estrelas vermelhas), 0,37 (círculos amarelos) e 0,55 (quadrados azuis). Os *insets* correspondem aos espectros de emissão RL para diferentes fluências incidentes, quando o bombeio é realizado pelo feixe com contraste de 0,55. (b) Influência do contraste do feixe de bombeamento na intensidade dos RLs e no limiar de fluência dos RLs. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.

(a)



(b)



Fonte: A autora (2021).

## 6 NANOFIOS DE PRATA PARA LASER ALEATÓRIO E ESPALHAMENTO RAMAN ESTIMULADO

### 6.1 INTRODUÇÃO

Desde que Einstein postulou a emissão estimulada como um processo de geração de ondas de luz em fase, usado para explicar o fenômeno de geração laser (MASTERS, 2012), a coerência tornou-se uma característica fundamental de qualquer fonte de luz laser. De acordo com o grau de coerência, os lasers podem ser adequados para estudar diferentes tipos de fenômenos físicos, bem como desenvolver diferentes aplicações. Por exemplo, lasers com alta coerência emitem ondas que além de manter suas propriedades constantes por longas distâncias, podem ser focalizados em áreas muito pequenas (alguns micrometros). Lasers coerentes são essenciais para aplicações em espectroscopia e metrologia (XU, Y. et al., 2016; ARGENCE et al., 2015; SALVADÉ et al., 2016; ODOULOV et al., 2015). Por outro lado, lasers com baixa coerência mudam rapidamente suas propriedades em curtas distâncias ou na presença de meios com índice de refração diferente, por isso são utilizados em técnicas de tomografia e microscopia de coerência óptica (OCT e OCM), com aplicações relevantes em biofotônica e medicina (STRACK, 2019; ZYSK et al., 2007). Embora uma grande variedade de fontes de luz esteja comercialmente disponíveis operando nos limites de alta coerência (laser convencional) e baixa coerência (LEDs), lasers com grau de coerência parcial e ajustável são necessários para várias aplicações e continuam a ser um assunto de vasta pesquisa.

RLs são fontes de luz versáteis que têm a capacidade de ajustar seu limiar laser, seu comprimento de onda de emissão, polarização e grau de coerência espacial, manipulando as propriedades dos seus componentes, tais como: o meio espalhador, o meio de ganho e a fonte de bombeamento (BURIN; CAO; RATNER, 2003). Por exemplo, RLs difusivos podem apresentar baixíssima coerência espacial, devido à presença de múltiplos modos laser, sendo utilizados principalmente para minimizar a formação de artefatos coerentes (como o *speckle*), que causam distorção e falta de nitidez em sistemas de imagens ópticas (CAO; ZHAO et al., 1999). No entanto, no regime localizado, a formação de caminhos fechados (*loops*) durante o processo de geração RL, faz com que o número de modos laser diminua, resultando em uma coerência espacial maior. Com base no amplo controle da coerência que os RLs apresentam para o desenvolvimento de novos fenômenos ópticos e aplicações, diversos estudos têm sido realizados para encontrar novos materiais ou mecanismos que otimizem seu desempenho e eficiência (LUAN et al., 2015).

Neste capítulo, reportamos a síntese e caracterizações morfológicas, composicionais, estruturais e ópticas de nanofios de prata (NFs-Ag) com alta razão de aspecto, fabricados a partir do método poliol. O forte comportamento espalhador dos NFs-Ag foi utilizado para induzir, na presença de um meio de ganho (solução de Rh 6G), os fenômenos de RL e espalhamento Raman estimulado. Luz desordenada também foi utilizada para além de melhorar a eficiência

dos RLs, ajustar o grau de coerência de uma fonte de luz que opera no regime acoplado de RL e SRS.

## 6.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS NANOFIOS DE PRATA

Uma ampla gama de nanoestruturas, como nanotubos, nanofibras, nanofilamentos, nanoa-gulhas, nanofitas e nanofios são classificadas como nanoestruturas unidimensionais (1D) por apresentar uma alta razão de aspecto (POKROPIVNY; SKOROKHOD, 2008). Levando em consideração que a prata volumar tem a maior condutividade elétrica e térmica entre todos os metais existentes, sua estrutura 1D, tal como os NFs-Ag, tem recebido atenção considerável pela comunidade científica (COSKUN; AKSOY; UNALAN, 2011; JOHAN et al., 2014). Devido a isso, diversos métodos para a síntese de NFs-Ag foram desenvolvidos nos últimos anos, entre eles se incluem: síntese química (ZHANG, D. et al., 2004), eletroquímica (ZHENG et al., 2007), método hidrotermal (XU, J. et al., 2006), técnica de fotodeteção por irradiação ultravioleta (ZHOU et al., 1999), template poroso (YANG et al., 2007) e método poliol (WILEY et al., 2005). Entre os métodos citados anteriormente, o poliol é o que ganha maior destaque por ser considerado o de menor custo, maior rendimento e simplicidade, dando como produto final NFs-Ag com tamanhos uniformes. Este método foi introduzido pela primeira vez por Fievet e colaboradores (FIÉVET et al., 2018) para a síntese de partículas coloidais de diversos metais e ligas metálicas. De modo geral, o método poliol é baseado na redução de um sal inorgânico, como o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), por um poliol, como o etileno glicol (EG), a uma temperatura elevada. Além disso, um surfactante é utilizado para prevenir a aglomeração das partículas coloidais.

Xia e colaboradores (WILEY et al., 2005) desenvolveram um processo de síntese poliol adequado para a fabricação controlada de NFs-Ag, com diâmetros variando entre 30-40 nm. Neste método, EG foi usado como solvente e agente redutor, o poli(vinilpirrolidona) (PVP) foi usado como agente estabilizante e o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) foi usado como precursor da prata. Por outro lado, Li e colaboradores relataram uma síntese de NFs-Ag através do processo poliol mediado por glicerol com o auxílio de PVP e NaCl, no qual o sal atua como aditivo químico para promover o crescimento uniforme dos nanofios (TSUJI et al., 2008). Até o presente momento, muitos grupos de pesquisa têm explorado abordagens diferentes para melhorar o processo do método poliol na síntese de NFs-Ag. Por exemplo, um crescimento controlado de NFs-Ag pode ser alcançado por gerenciar o tempo de reação, a razão molar entre o agente estabilizante e o precursor metálico, bem como a temperatura e a adição de um agente de controle externo (aditivo químico) (JOHAN et al., 2014; NGHIA et al., 2012).

Devido a simplicidade do método de síntese e a possibilidade de controlar diversos parâmetros, neste trabalho sintetizamos NFs-Ag através do método poliol utilizando  $\text{AgNO}_3$  como fonte de prata, EG na presença de PVP, no qual atuam como solvente/redutor e estabilizante e NaCl como aditivo químico. Os reagentes e etapas da síntese são descritas a seguir.

**Reagentes utilizados na síntese:** Os reagentes utilizados para a preparação das amostras foram: Nitrato de prata -  $\text{AgNO}_3$  (99,99%), Poli(vinilpirrolidona) - PVP (MM = 55 000), Cloreto de sódio -  $\text{NaCl}$  (99,99%) e Metanol (99,99%), adquiridos pela Sigma-Aldrich. Etileno glicol - EG (99,99%) e Rodamina 6G (Rh 6G) foram adquiridos pela Vetecand e Exciton, respectivamente. Água deionizada ( $18\text{M}\Omega$  cm) foi utilizada nos processos de lavagem e purificação. Todas as vidrarias e agitadores magnéticos utilizados no processo de preparação foram primeiramente lavados com água régia e em seguida foram lavados rapidamente em solução de ácido fluorídrico – HF a 10%.

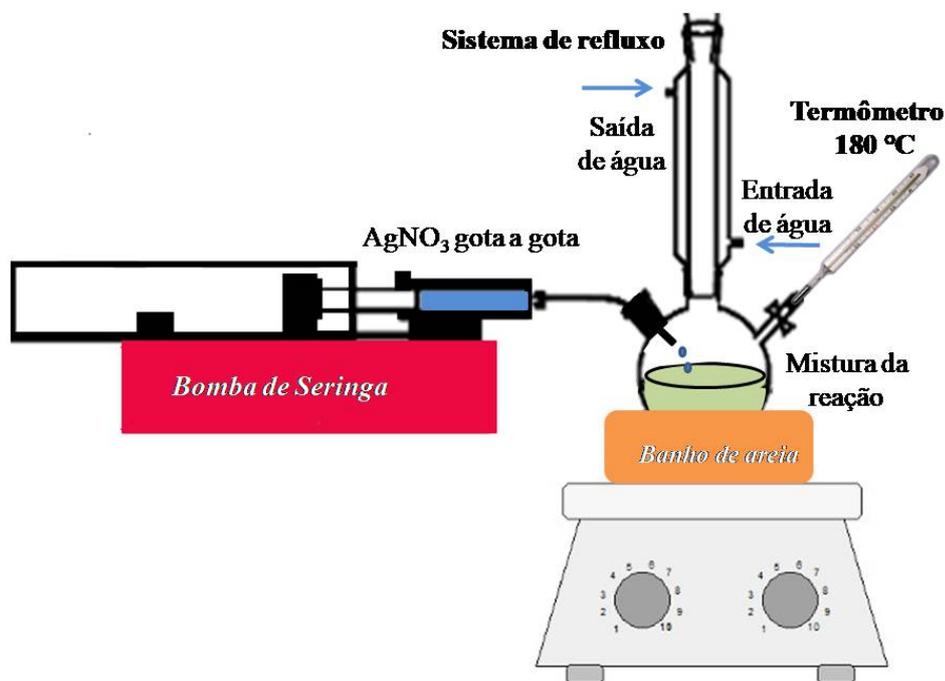
**Preparação dos nanofios de prata (NFs-Ag):** Uma solução coloidal contendo nanofios de prata (NFs-Ag) com alto rendimento foi sintetizada por reação assistida por PVP em EG, empregando  $\text{NaCl}$  como aditivo promotor de crescimento, seguindo o procedimento descrito em (SCHUETTE; BUHRO, 2013). Inicialmente, uma solução contendo 334 mg de PVP em 20 mL de EG foi aquecida a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , em banho de areia. Durante todo o processo de síntese, a mistura reacional foi mantida sob temperatura constante de  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , agitação magnética moderada (400 rpm) e refluxo de água. Após 5 minutos de isoterma a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{NaCl}$  (0,43 M) e  $50\text{ }\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  (0,43 M), ambos em EG, foram injetados simultaneamente na mistura quente, resultando na formação instantânea de um precipitado branco, constituído por nanocubos de  $\text{AgCl}$ , segundo (SCHUETTE; BUHRO, 2013). As quantidades equimolares previamente adicionadas de  $\text{NaCl}$  e  $\text{AgNO}_3$  permitiram atingir uma concentração final de  $\text{AgCl}$  de 1,1 mM. Ao manter as condições de reação inalteradas por 25 minutos, pequenas quantidades de  $\text{Ag}$  metálica foram formadas na superfície dos nanocubos de  $\text{AgCl}$ . A formação das nanopartículas de  $\text{Ag}$ , nessa etapa, faz com que a reação mude da cor branca para amarelo cremoso, que escurece gradativamente durante a reação. Posteriormente, 10 mL de  $\text{AgNO}_3$  (0,12 M) foram adicionados gota a gota usando uma bomba de seringa, a uma taxa de  $25\text{ mL/h}$  para os primeiros 8,33 mL, e os 1,67 mL restantes foram gotejados em 1 minuto. Durante esse estágio, ocorreram mudanças na cor da mistura da reação que inicialmente passou de oliva para marrom claro e finalmente para cinza-prata, estas mudanças de coloração são indicativos da formação completa dos NFs-Ag. A mistura foi mantida nas mesmas condições durante 15 minutos adicionais e, em seguida, foi deixada esfriar até à temperatura ambiente. Por fim, para a remoção dos subprodutos, 100 mL de água foram adicionados ao coloide, lavado e centrifugado a 3000 rpm durante 20 minutos. Em seguida, o sobrenadante foi descartado e o precipitado, contendo os NFs-Ag, foi redispersado em metanol. A Figura 73 é um esquema ilustrativo da síntese dos NFs-Ag usado neste capítulo.

Na etapa inicial da síntese, a temperatura elevada ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) é crucial para converter o etileno glicol em glicaldeído, conforme mostrado na reação 6.1:



Após o aquecimento e formação do glicaldeído, as quantidades equimolares de  $\text{AgNO}_3$  e

Figura 73 – Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de prata pelo método poliol.



Fonte: A autora (2021).

NaCl são adicionadas ao meio reacional quente. Nesta etapa, os íons  $\text{Cl}^-$  ajudam a reduzir a concentração de íons  $\text{Ag}^+$ , livre na solução, por meio da formação de nanocubos de cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ), como mostra a reação 6.2. Na reação, a formação do  $\text{AgCl}$  é evidenciada através do surgimento de um precipitado branco.



Ao mesmo tempo, NPs de Ag começam a ser formadas através da redução dos íons  $\text{Ag}^+$ , provenientes do  $\text{AgNO}_3$ , no glicolaldeído conforme mostrado na reação 6.3:



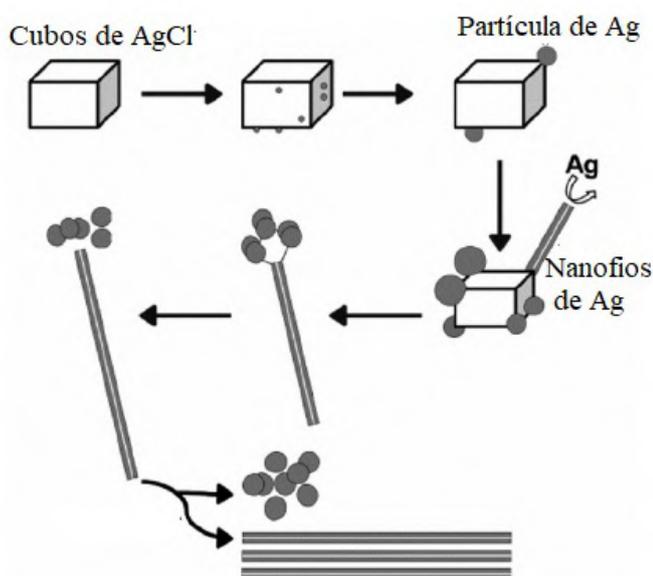
Neste caso, o NaCl também cumpre a função de fornecer a estabilização eletrostática para as sementes de  $\text{Ag}^0$  (MARTIN, 1994; HU; ODOM; LIEBER, 1999), inibindo o seu crescimento para partículas maiores (com raio acima do raio crítico - Figura 4). Logo, seguindo o processo de amadurecimento de Ostwald, tais partículas pequenas de  $\text{Ag}^0$  são dissolvidas e depositadas na superfície de partículas maiores, neste caso, os nanocubos de  $\text{AgCl}$  (SCHUETTE; BUHRO, 2013). Portanto, os nanocubos de  $\text{AgCl}$  atuam como sementes multi-germinadas (com sementes de  $\text{Ag}^0$ ) termodinamicamente estáveis, os quais servem como partículas iniciais para promover o crescimento de partículas anisotrópicas (os NFs-Ag).

Embora tenha sido destacado apenas a importância dos íons  $\text{Cl}^-$ , provenientes do NaCl, os

íons de  $\text{Na}^+$  também jogam um papel relevante. É conhecido que o oxigênio presente no meio é capaz de provocar a dissolução das sementes germinadas através de ataque oxidativo e, além disso, o oxigênio residual pode ser adsorvido pela superfície das sementes de prata, dificultando o crescimento das mesmas. Para prevenir isto, os íons de  $\text{Na}^+$  atuam removendo o oxigênio do meio reacional, facilitando o múltiplo crescimento das sementes geminadas (KORTE; SKRABALAK; XIA, 2008).

Na etapa final da síntese,  $\text{AgNO}_3$  é adicionado gota a gota ao sistema da reação com a ajuda de uma bomba de seringa, como mostra a Figura 73. Essa adição da segunda leva de  $\text{AgNO}_3$ , é responsável por introduzir novos íons de  $\text{Ag}^+$ , que ao ser reduzidos no meio, induzem o crescimento das sementes de Ag na superfície dos nanocubos de  $\text{AgCl}$ , dando início à formação dos NFs- Ag, como representado na Figura 74. Com a adição lenta (gota a gota) de  $\text{AgNO}_3$ , ocorreu uma série de mudanças de cores. A mistura tornou-se uma cor oliva após cerca de 10 min, e marrom suave após cerca de 12 min. Redemoinhos opalescentes cinza-prateado apareceram na mistura após cerca de 20 min, sendo este último um indicativo característico da formação de NFs-Ag de acordo com a Ref. (SCHUETTE; BUHRO, 2013). É importante mencionar que a uniformidade no tamanho das partículas finais é dependente da velocidade de gotejamento do  $\text{AgNO}_3$  (como solução de crescimento), segundo o discutido na Figura 5.

Figura 74 – Esquema ilustrativo da síntese de nanofios de prata através do processo de nucleação heterogênea na superfície de nanocubos de cloreto de prata.



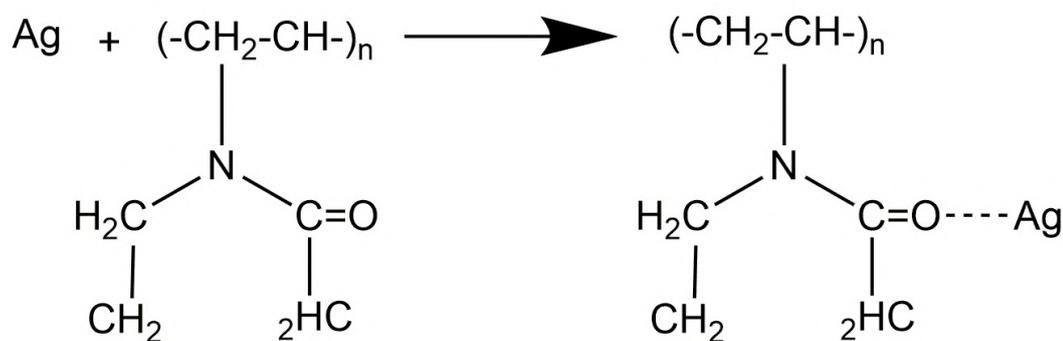
Fonte: (SCHUETTE; BUHRO, 2013)

O crescimento unidirecional, e estável, dos NFs-Ag é promovido pela adição de um surfactante polimérico. Neste caso, o PVP é adsorvido quimicamente nas superfícies de partículas de Ag através da ligação O-Ag proposto pela Ref. (JOHAN et al., 2014), como mostra a Figura 75.

O PVP tem afinidade com muitos produtos químicos para formar compostos coordenados

devido a estrutura de esqueleto de polivinila com forte grupo polar (anel de pirrolidona). Os grupos polares (C = O) tendem a interagir com os íons  $\text{Ag}^+$  para formar um complexo, conforme mostrado na Figura 75 à direita. De acordo com a Ref. (SUN; XIA, 2002), com a passivação do crescimento em algumas facetas do cristal pelo PVP, algumas partículas podem dar início ao crescimento unidirecional (anisotrópico). Sun e colaboradores afirmam que o PVP tem afinidade pela faceta (100) das partículas e deixa o plano (111) atingir o crescimento anisotrópico na direção [110], à medida que mais átomos de prata são adicionados na reação. A densidade das moléculas de PVP ligadas às superfícies laterais dos nanofios é muito alta em comparação com a das extremidades dos NFs-Ag, o que permite o crescimento ao longo do eixo maior dos NFs favorecendo a formação dessas morfologias com alta razão de aspecto (NAIR; JAYASEELAN; BIJI, 2015).

Figura 75 – Formação de complexo entre átomos de prata e PVP .



Fonte: (JOHAN et al., 2014)

Quando o meio reacional é continuamente aquecido a 180 °C, as nanopartículas de Ag formadas com raios pequenos tendem a desaparecer progressivamente em benefício das maiores, através do processo de amadurecimento de Ostwald. O raio da partícula crítica aumenta com a temperatura e à medida que a reação se processa, as pequenas partículas de Ag na superfície dos nanocubos não apresentam-se estáveis no meio e começaram a se dissolver e a contribuir para o crescimento de partículas maiores. Com a ajuda do PVP, algumas das NPs maiores são capazes de crescer em estruturas unidirecionais, em forma de nanofios. O processo de crescimento é contínuo até que todas as partículas de Ag sejam totalmente consumidas e apenas os nanofios se tornem evidentes.

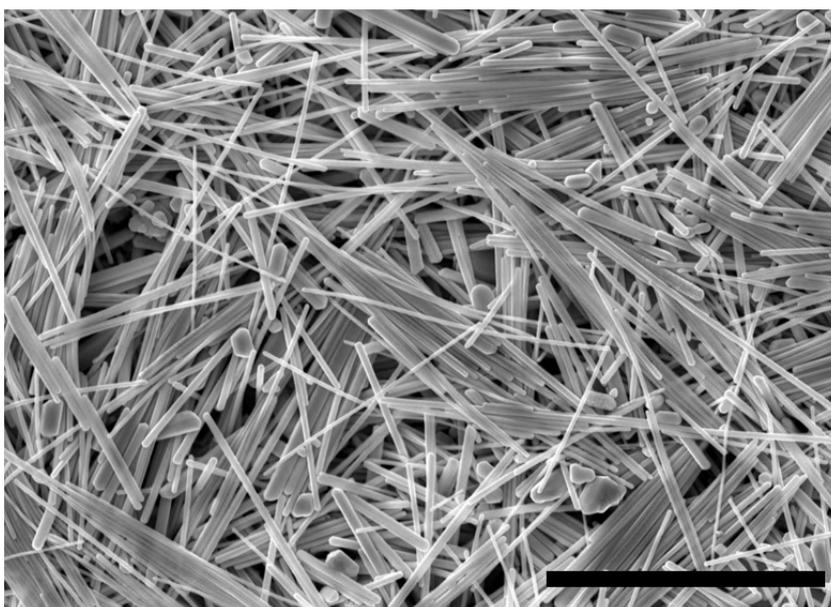
### 6.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS, ESTRUTURAIS E MORFOLOGICAS

#### 6.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho dos NFs-Ag foram verificados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio FEG MIRA 3 da TESCAN operado a 10 kV. As análises foram realizadas no laboratório de microscopia eletrônica localizado no Departamento

de Física da UFPE. Para a preparação das amostras de MEV, a solução coloidal de NFs-Ag foi inicialmente diluída dez vezes em metanol e, em seguida, foi depositada em substrato de silício previamente lavado com acetona. Após a deposição, o material depositado em silício foi armazenado para secagem à temperatura ambiente. Em seguida, os substratos foram fixados em suportes de alumínio com fita de carbono. A imagem de microscopia dos NFs-Ag sintetizados pelo processo poliol é mostrado na Figura 76.

Figura 76 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de NFs-Ag (barra de escala: 5 $\mu$ m).



Fonte: A autora (2021).

Ao observar a Figura 76, embora não seja perceptível a presença de nanocubos de AgCl, torna-se evidente a presença de nanopartículas menores, além dos NFs. Essas nanopartículas menores foram atribuídas a alguma variação nos parâmetros físicos da síntese (temperatura, taxa de agitação, velocidade de gotejamento do AgNO<sub>3</sub>, outros.), que provavelmente não foi adequadamente controlado. Dessa forma, a cinética da reação é influenciada contribuindo com a formação de nanopartículas que não completaram o processo de crescimento dos nanofios. No entanto, o método poliol, utilizado neste trabalho para a preparação de NFs-Ag, mostrou-se muito eficiente devido ao alto rendimento de partículas anisotrópicas com alta razão de aspecto.

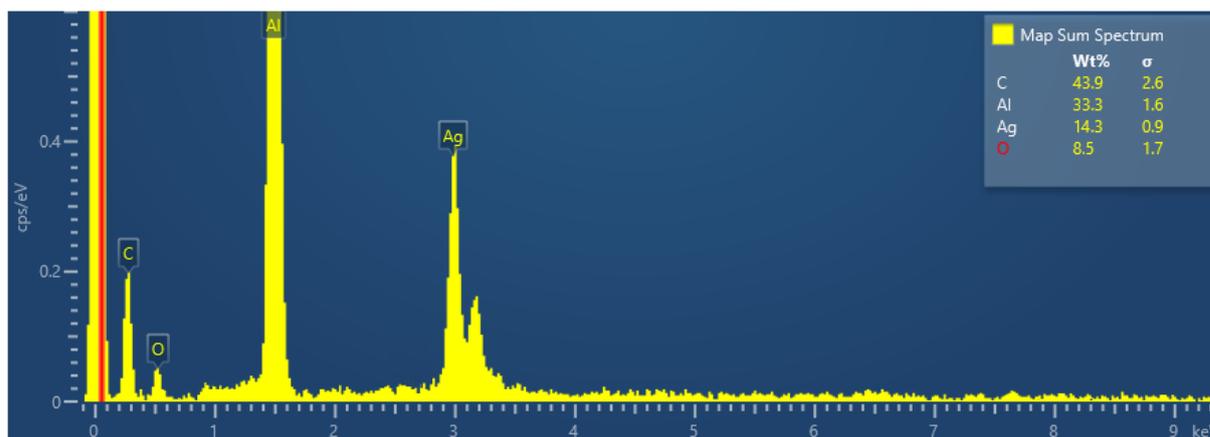
### 6.3.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A análise da composição elementar dos NFs-Ag, realizada por EDS, é exibida na Figura 77. O pico em 3 keV é típico da presença de nanocristalitos de Ag metálica de acordo com a Ref. (MAGUDAPATHY et al., 2001). No espectro exibido abaixo, é possível observar dois sinais fortes, um referente ao alumínio, que compõe o substrato utilizado para deposição da amostra; e o segundo referente a Ag, que compõe os NFs sintetizados. Em relação à presença da Ag, duas linhas de emissão podem ser observadas em 2,98 keV e 3,15 keV, as quais estão atribuídas a emissão na camada L $\alpha$  e L $\beta$  para este elemento químico. As linhas de identificação para as

principais emissões de Ag indicam que o elemento responsável pela composição dos NFs foi corretamente identificado.

Outros sinais mais fracos dos átomos de C e O também foram registrados no espectro de EDS. Estes dois últimos, por sua vez, podem estar associados à emissão de raios-X das moléculas de PVP que revestem a superfície dos NFs-Ag.

Figura 77 – Espectro de EDS dos NFs-Ag.



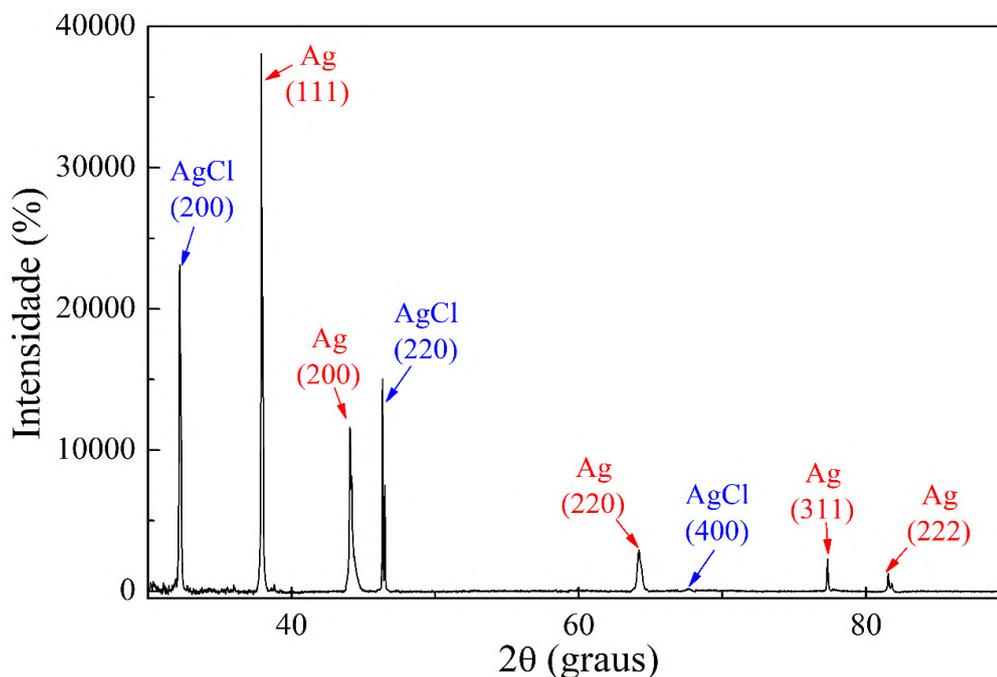
Fonte: A autora (2021).

### 6.3.3 Difratomia de raios-X (DRX)

Com o intuito de analisar a estrutura cristalina dos elementos que compõem a solução coloidal dos NFs-Ag produzidos, medidas de difração de raios-X foram realizadas. O difratograma do coloide depositado em substrato de silício é exibido na Figura 78, no qual é possível observar cinco picos de difração característicos da estrutura cúbica de face centrada da prata. Os picos estão localizados em  $2\theta = 37,9^\circ$ ;  $44,1^\circ$ ;  $64,2^\circ$ ;  $77,3^\circ$  e  $81,5^\circ$  correspondentes aos planos cristalinos (111), (200), (220), (311) e (222). No difratograma, também é possível identificar os picos em  $2\theta = 32,2^\circ$ ;  $46,2^\circ$  e  $67,5^\circ$ ; referentes aos planos cristalinos (200), (220) e (400) dos nanocubos de cloreto de prata, utilizados durante a nucleação heterogênea. Vale mencionar que no difratograma de DRX do AgCl não é possível diferenciar se a contribuição é referente a nanocubos de AgCl ou nanocubos de AgCl germinados com Ag, pois seus difratogramas são similares (JIAO et al., 2019).

Embora o difratograma revele a presença de nanocubos de AgCl, estes por sua vez, estão presentes no coloide em pequenas quantidades, pois não é evidenciado no espectro do EDS (Figura 77). No entanto, existe uma metodologia para remover o AgCl residual do meio que contém os NFs-Ag. Para isso, os coloides são lavados com uma solução aquosa de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que ataca seletivamente o AgCl sem afetar os NFs-Ag. Este procedimento não foi realizado nas amostras sintetizadas neste trabalho, devido a presença de nanocubos de AgCl serem irrelevantes para os experimentos de RL, pelo fato de que suas dimensões são muito menores se comparadas aos NFs.

Figura 78 – Difratoograma de NFs-Ag mediado por NaCl.



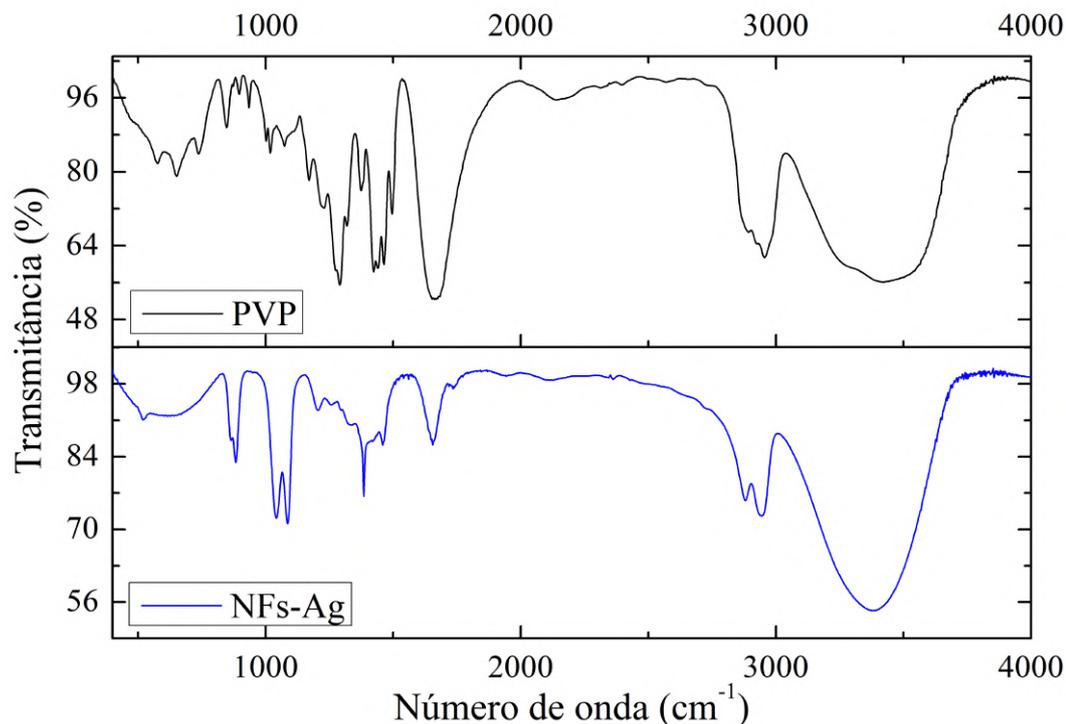
Fonte: A autora (2021).

#### 6.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 79 exibe os espectros de FTIR para o PVP puro e NFs-Ag. Os picos em  $3387$  e  $2943\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos às vibrações *stretching* das ligações  $\text{OH}$  e  $\text{CH}_2$ , respectivamente, apresentaram pequenas alterações. Com a finalidade de analisar qual elemento ou grupo da molécula de PVP adsorveu na superfície das partículas de Ag, e formou a ligação de valência, as bandas referentes as ligações  $\text{C-N}$  e  $\text{C=O}$  foram escolhidas seletivamente. A ressonância de vibração *stretching* das ligações  $\text{C=O}$ , no PVP, em  $1654\text{ cm}^{-1}$  tem apenas uma pequena mudança no tamanho e nenhuma mudança na posição quando a molécula de PVP recobre as partículas de Ag. No entanto, os picos de vibração *stretching* das ligações  $\text{C-N}$ , originalmente em  $1001$  e  $1018\text{ cm}^{-1}$  em PVP puro, apresenta um aumento e deslocamento para  $1042\text{ cm}^{-1}$  e  $1086\text{ cm}^{-1}$ , quando as partículas de Ag estão presentes. As mudanças indicam que a coordenação entre átomos de nitrogênio (N) e nanopartículas Ag são fortes /comparados as coordenações entre os átomos de O e as nanopartículas de Ag, como proposto por (JOHAN et al., 2014). Este resultado mostra que os átomos de N nas moléculas de PVP foi o principal fator para coordenar com nanopartículas de Ag e formar a camada de estabilização (ZHANG, Z. et al., 2011).

É importante mencionar que ambas ligações  $\text{C=O}$  e  $\text{C-N}$ , presente no PVP, têm afinidade com as mesmas facetas descritas na seção 6.2, produzindo assim o crescimento anisotrópico na direção  $[110]$  dos NFs-Ag (ZHANG, Z. et al., 2011).

Figura 79 – Espectro FTIR de NFs-Ag.



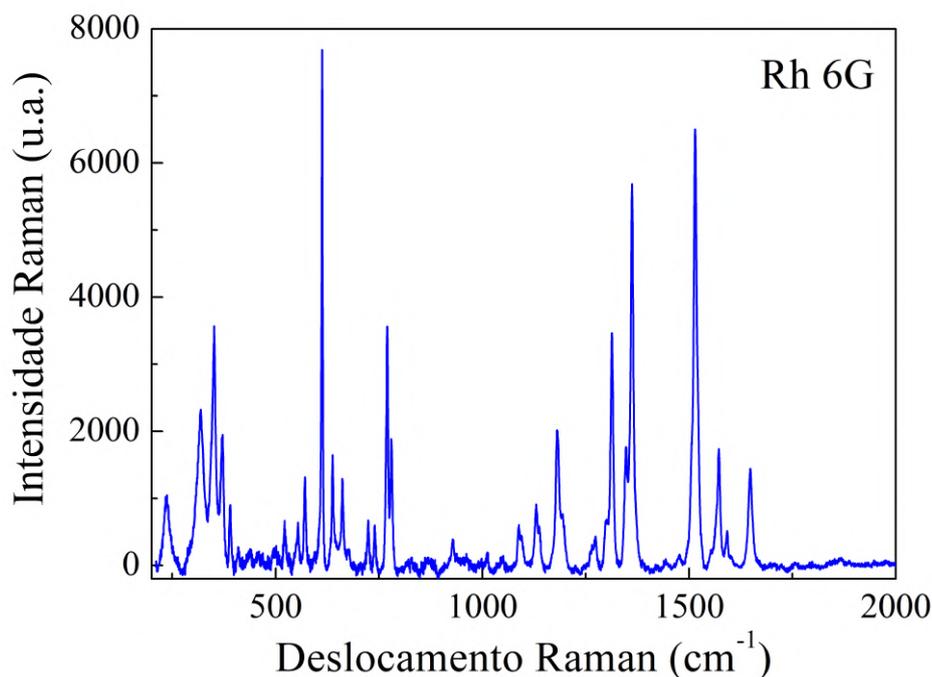
Fonte: A autora (2021).

### 6.3.5 Espectroscopia Raman

Para identificar os picos de emissão que aparecem nos experimentos de RL, baseados em NFs de prata suspensos em uma solução metanólica de Rh 6G, medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no corante (em pó) usado como meio de ganho. A espectroscopia Raman foi realizada utilizando o Smart SPM AFM-Raman, fabricado pela Horiba, que utiliza um laser em 671 nm com fonte de excitação. As medidas foram realizadas no laboratório de caracterização de materiais do Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da UFPE.

O espectro Raman da Rh 6G, mostrado na Figura 80, exibe uma forte banda localizada em  $613 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao modo *puckering* do anel de xanteno (HILDEBRANDT; STOCKBURGER, 1984). As bandas de alta frequência em 1180, 1360, 1510, 1570 e  $1647 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas com modos *stretching* dos anéis aromáticos de benzeno (SHIM; STUART; MATHIES, 2008). Especificamente, o pico em  $1180 \text{ cm}^{-1}$  está relacionado com modos vibracionais *stretching* das ligações C-C, presente nas extremidades da molécula e no anel aromático. Os picos referentes aos modos *bending* das ligações C-H, C-C e C-H, presentes nos anéis aromáticos, são encontrados em  $1270 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1360 \text{ cm}^{-1}$  e  $1510 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Já em  $1647 \text{ cm}^{-1}$ , o pico está relacionado com os modos *bending* das ligações C-C e *stretching* das ligações C=C, do anel aromático (LIN, S. et al., 2015). O espectro Raman da Rh 6G servirá como base para discutir os resultados da Figura 84.

Figura 80 – Espectro Raman da molécula de Rh 6G. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

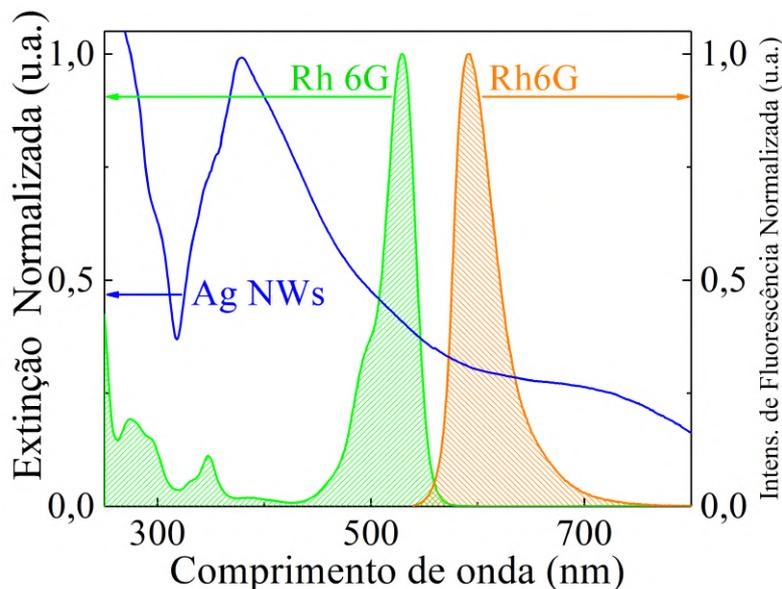
### 6.3.6 Espectroscopia de extinção e absorção óptica linear

Medidas de extinção óptica linear e fluorescência foram realizadas na região espectral entre 200 nm e 800 nm. O espectro de extinção óptica, ilustrado na Figura 81, é caracterizado por uma banda larga de plasmon localizado na superfície (LSP), estendendo-se desde o UV próximo à faixa do espectro visível. O pico mais predominante em 378 nm corresponde à ressonância dipolar transversal LSP de NFs-Ag, enquanto o pequeno ombro em torno de 350 nm é atribuído à ressonância quadrupolar transversal (BECUCCI et al., 2018). A banda de ressonância longitudinal, que é comumente observada em comprimentos de onda mais longos para nanopartículas em forma de bastões (OLIVEIRA, N. T. C. et al., 2019), aparece como uma banda larga no espectro, ao invés de um pico de ressonância, devido ao longo comprimento de NFs-Ag. As bandas de absorção (em verde) e de emissão (em laranja) com picos em 529 nm e 590 nm, respectivamente, são referentes ao corante Rh 6G, utilizado nos experimentos de RLs.

## 6.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos experimentos de RL, o corante Rh 6G foi utilizado como meio de ganho devido à sua alta eficiência para geração laser, atingindo um rendimento quântico de 0,94 em metanol (ROY et al., 2019). Neste experimento, 81 mg de Rh 6G foram dissolvidos em 10 mL de uma solução metanólica de NFs-Ag, que atuam como partículas espalhadoras. A mistura resulta em um meio RL constituído por Rh 6G na concentração de 17 mM e NFs-Ag em 5,2 mg / mL (livre caminho médio:  $l \approx 400\mu\text{m}$ ). A alta concentração de Rh 6G, comparado ao experimento descrito no

Figura 81 – Espectro de absorção (banda verde) e emissão (banda laranja) normalizada da Rh 6G pura e solução metanólica de NFs-Ag (linha azul). (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



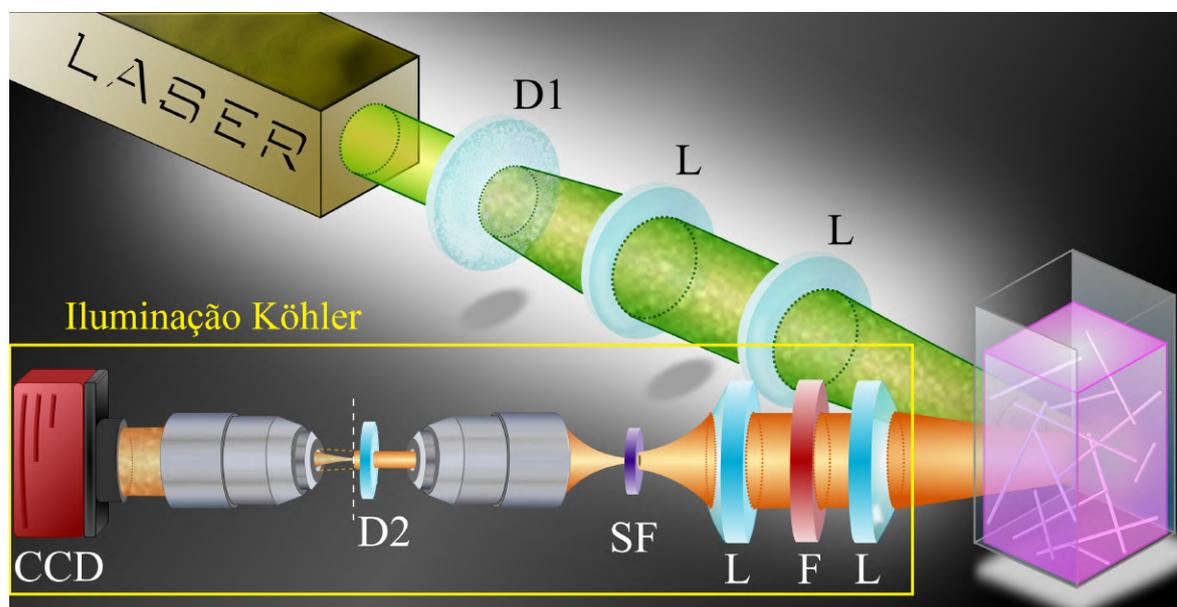
Fonte: A autora (2021).

capítulo 5, foi escolhida propositalmente para podermos observar os efeitos de espalhamento Raman estimulado na molécula de Rh 6G, como descrito abaixo.

O aparato experimental usado para estudar o comportamento de RLs, baseados em NFs-Ag é análogo ao descrito na seção 5.4. Os padrões de luz desordenados usados para o bombeamento são mostrados nas Figuras 66(b)-(d) e 66(f), correspondente ao feixe Gaussiano e os perfis gerados pelos difusores com ângulos de difusão de  $10^\circ$ ,  $5^\circ$  e  $0,5^\circ$ , respectivamente. Diferente dos resultados do capítulo 5, usando NFs-Ag em Rh 6G, foram observados padrões de speckle gerados pela emissão RL após interagir com um meio espalhador. Portanto, neste experimento, o sistema de iluminação Köhler foi importante para coletar os padrões de speckle gerados pelo RL (REDDING; CHOMA; CAO, 2012). Desde que o sistema de detecção requer um meio espalhador, o difusor de  $1^\circ$  foi usado permanentemente no esquema da iluminação Köhler, representado pelo difusor D2 na Figura 82.

A Figura 83(a) ilustra o comportamento espectral da luz emitida pelo RL quando bombeado por pulsos de luz com distribuição de intensidade Gaussiana uniforme ( $C = 0,08$ ) e fluências incidentes de 4, 50 e  $100 \text{ mJ/cm}^2$ . Para fluências baixas, o espectro de emissão corresponde a uma ampla fotoluminescência com uma largura de linha de emissão de 46 nm. No entanto, um RL de regime dual, reportado previamente em (WANG, Zhaona et al., 2014; SHI et al., 2017), é observado com o aumento da energia que bombeia o meio RL. A transição para o primeiro regime RL ocorre para fluências incidentes maiores que  $34 \text{ mJ/cm}^2$ , onde a largura da linha de emissão, em torno do pico 584 nm, é significativamente reduzida para 6,7 nm. Ao mesmo tempo, durante a transição, a intensidade de emissão aumenta de forma não linear, conforme mostrado na Figura 83(b). Tais características presentes no espectro de emissão são assinaturas

Figura 82 – Configuração experimental para medidas de padrões de speckle gerados pelo RLs com base em NFs-Ag. D1 e L correspondem ao difusor para modular o feixe de bombeamento e lentes, respectivamente. O sistema de detecção mediante a iluminação Köhler consiste de lentes (L), filtro notch (F) para 532 nm, filtro espacial (SF), meio espalhador (difusor - D2) e câmara CCD.



Fonte: A autora (2021).

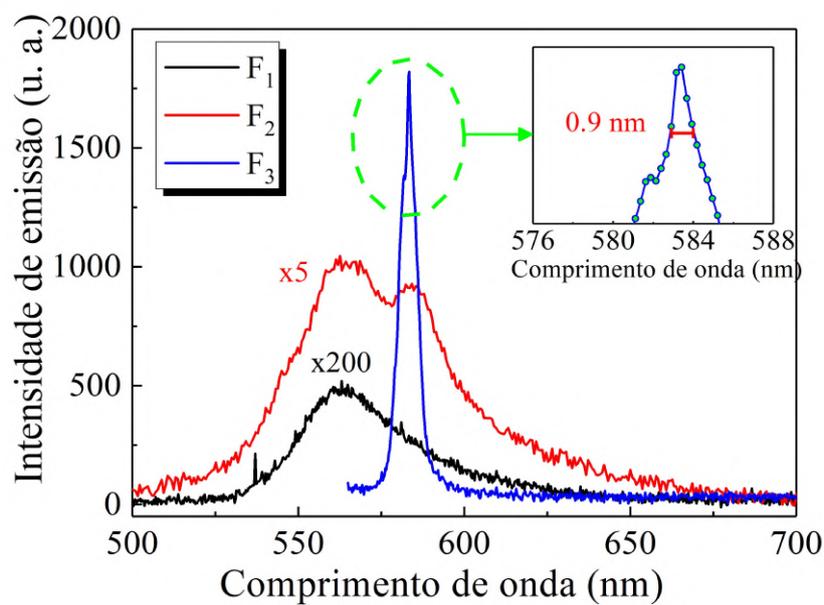
de um RL com retroalimentação incoerente.

Com o aumento progressivo da fluência incidente, um pico estreito, com largura de linha menor que 1 nm, aparece no topo do espectro de emissão, indicando a transição para um segundo regime RL. Embora o espectro de emissão apresente características semelhantes às de um processo de retroalimentação coerente, a probabilidade de ocorrer em um meio espalhador fraco, como o nosso ( $\ell \approx 400\mu\text{m} \gg \lambda$ ), é baixa. Em contrapartida, se a intensidade do bombeamento excede o limiar de intensidade RL várias vezes, os múltiplos espalhamentos promovem o início do espalhamento Raman estimulado (SRS, pelas suas siglas em inglês), o que pode conduzir a geração de picos estreitos no espectro de emissão (YASHCHUK, 2015). Uma vez que em altas energias as emissões de SRS e RL dependem uma da outra, o segundo regime é considerado um regime de acoplamento SRS-RL. Na Figura 83(b), o limiar de fluência ( $87\text{ mJ/cm}^2$ ) foi identificado pela diminuição abrupta da largura à meia altura (FWHM), junto com o aumento na inclinação da intensidade emitida pelo RL.

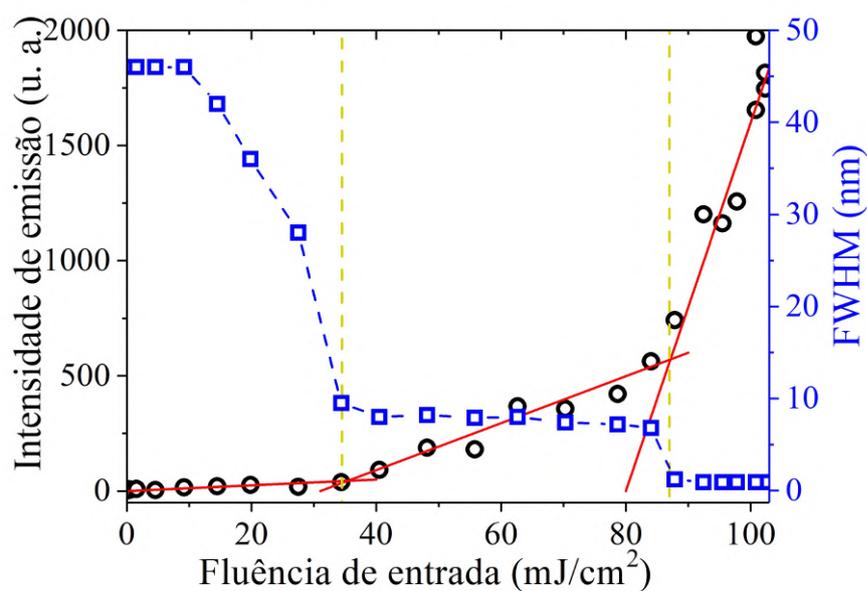
Devido à natureza não linear do fenômeno SRS, a eficiência do acoplamento SRS-RL é altamente dependente da intensidade da fonte de bombeamento e da intensidade gerada pela radiação RL. Baseado nos resultados do capítulo 5, foi mostrado a possibilidade de otimizar o desempenho de RLs a partir do uso de padrões de luz desordenada. Nesse caso, padrões com maior contraste de intensidade tiveram como resultado uma maior eficiência do RL. A Figura 84 mostra que o regime de acoplamento SRS-RL está presente nos resultados obtidos para bombeamentos com luz desordenada com diferentes contrastes de intensidade.

Figura 83 – (a) Espectros de emissão de NFs-Ag suspensos em uma solução metanólica de Rh 6G, bombeada por um feixe gaussiano com  $C = 0,08$ , e suas respectivas (b) intensidade de emissão e FWHM em função da fluência de excitação. As fluências incidentes em (a) correspondem a:  $F_1 = 4 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $F_2 = 50 \text{ mJ/cm}^2$  e  $F_3 = 100 \text{ mJ/cm}^2$ . (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.

(a)

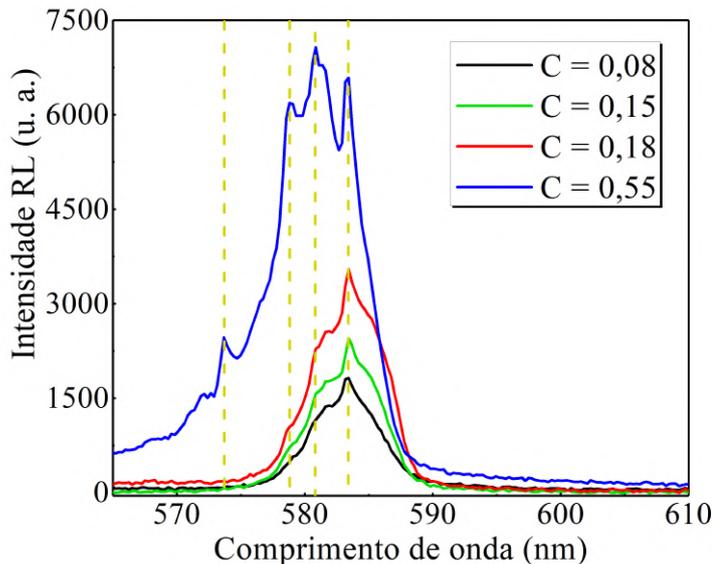


(b)



Fonte: A autora (2021).

Figura 84 – Espectro de emissão do SRS-RL. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.

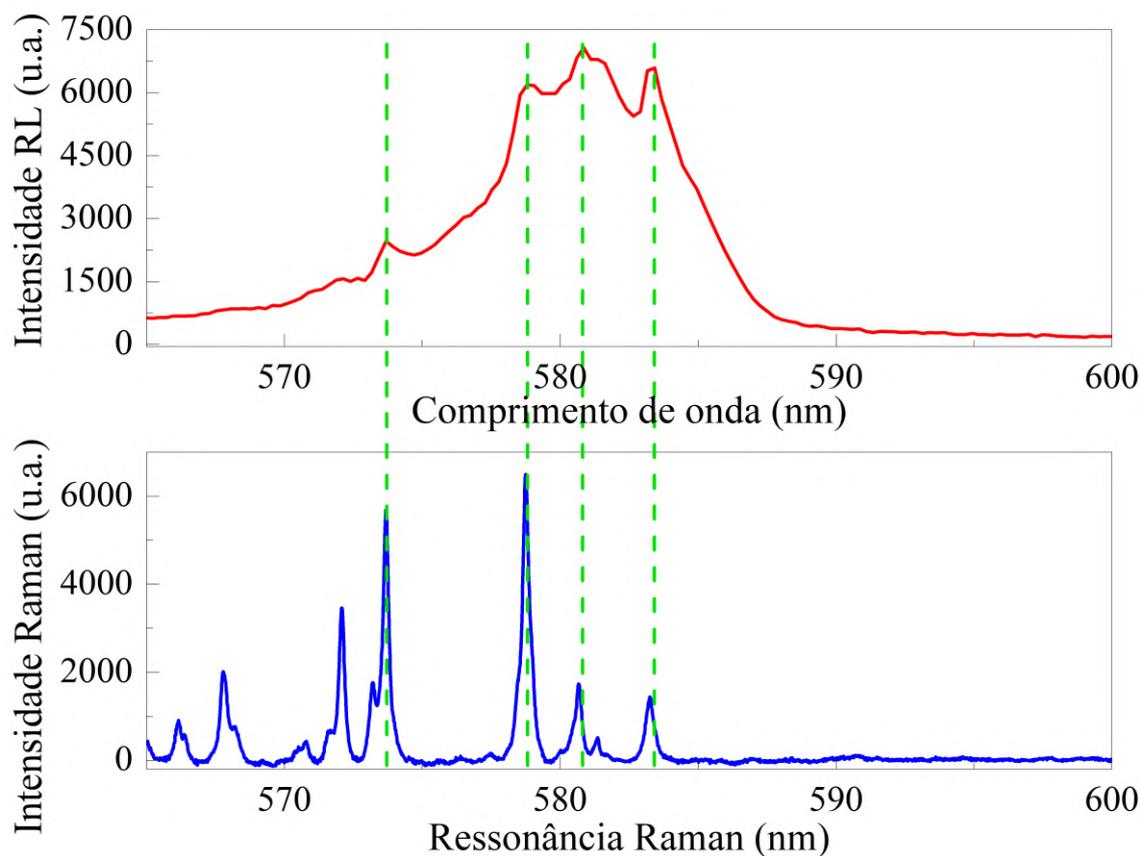


Fonte: A autora (2021).

Porém, a intensidade de emissão do regime SRS-RL pode ser otimizada em mais de três vezes quando o contraste de intensidade aumenta de 0,08 (distribuição Gaussiana) para 0,55. O aumento na eficiência do SRS-RL é atribuído à distribuição desordenada dos pontos brilhantes de intensidade nos padrões de luz desordenada, que concentram um maior número de fótons de excitação em volumes relativamente menores, resultando em um aumento na intensidade e consequentemente aumenta a probabilidade de efeitos não lineares.

É importante destacar que, embora as condições do meio e volume de excitação sejam os mesmos para todos os experimentos, apenas para a excitação com um contraste de 0,55 foi possível observar a formação de outros picos estreitos no espectro de emissão SRS-RL [ver Figura 84]. Para a identificação da origem dos picos em 573,71 nm, 578,81 nm, 580,81 nm, 583,41 nm, o espectro Raman da Figura 80, expressado em função do deslocamento Raman (em  $\text{cm}^{-1}$ ), foi convertido para ser expressado em função de comprimento de onda Raman espalhado (em nm) através da expressão:  $\lambda [nm] = \left( \frac{1}{\lambda_{exc}[nm]} - \frac{deslocamento\ Raman[cm^{-1}]}{10^7} \right)^{-1}$ , no qual  $\lambda_{exc}$  corresponde ao comprimento da fonte laser de excitação. Desde que as frequências de ressonância Raman não devem mudar em função do comprimento de onda da fonte de excitação, para comparação com os resultados de RL, foi utilizado  $\lambda_{exc} = 532$  nm. A Figura 85 exibe a emissão SRS-RL quando a solução é bombeada pelo feixe com contraste 0,55 (linha vermelha) e o espectro de ressonância Raman da molécula de Rh 6G (linha azul). Ao analisar a figura, é evidente o ótimo casamento dos quatro picos que surgem na banda de emissão SRS-RL com as frequências de ressonância Raman em  $1366\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1520\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1579\ \text{cm}^{-1}$ ,  $1656\ \text{cm}^{-1}$ , respectivamente (OLIVEIRA, P. C. de et al., 2019). As várias outras ressonâncias Raman não aparecem na emissão SRS-RL por se encontrarem fora da faixa de emissão (curva de ganho) do RL.

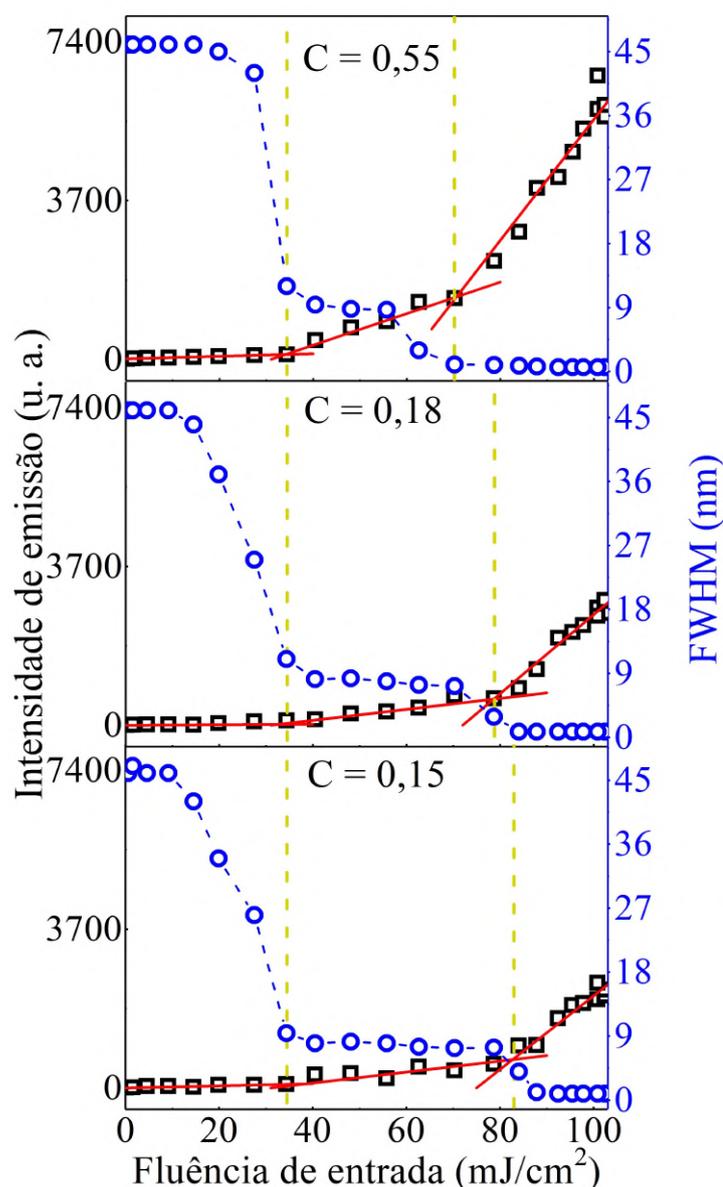
Figura 85 – Espectro de emissão do SRS-RL (linha vermelha) e espectro Raman (linha azul) . (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

A figura 86 exibe a evolução da intensidade de emissão e a largura de banda (FWHM) em função da fluência incidente, quando o sistema passa pelos regimes de fluorescência, RL e regime acoplado SRS- RL, para a excitação com padrões de luz desordenada com diferentes contrastes de intensidade. Na figura, é possível observar que o limiar de RL para os sistemas bombeados com diferentes contrastes mantém-se constante (em aproximadamente  $34,8 \text{ mJ/cm}^2$ ). No entanto, na transição do RL para o regime acoplado SRS-RL pequenas variações no limiar são observadas, apresentando um menor limiar para o sistema com contraste de 0,55 (em  $70,3 \text{ mJ/cm}^2$ ).

Figura 86 – Dependência da fluência incidente na intensidade de emissão e na largura de banda, a 583 nm, para um RL bombeado com diferentes padrões de desordem de luz. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.

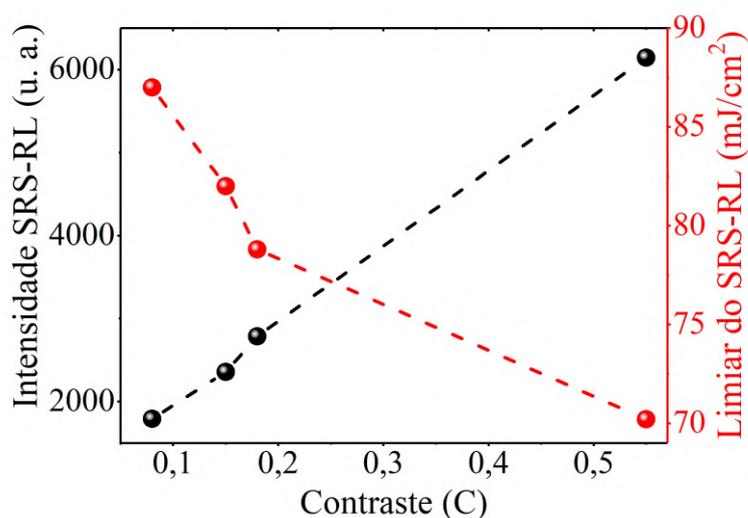


Fonte: A autora (2021).

A Figura 87 resume as variações no limiar de fluência, bem como na intensidade de emissão do SRS-RL em função do contraste. É possível observar que para transitar do regime RL para SRS-RL, no bombeamento com contraste de 0,08, um maior limiar de SRS-RL deve ser alcançado. Além disso, a intensidade de emissão SRS-RL é baixa, tornando o sistema pouco eficiente. Pelo contrário, a eficiência do SRS-RL bombeado pelo padrão de luz com contraste de 0,55, é maior devido a apresentar um menor limiar de excitação e maior intensidade de emissão. Em complemento aos resultados do capítulo 5, conclui-se que o grau de desordem atribuído à distribuição de intensidade do feixe de bombeamento, melhora a eficiência na geração do fenômeno de RL e SRS-RL.

Finalmente, a figura 88 mostra os padrões de *speckles* gerados pela interação dos campos

Figura 87 – Comportamento da intensidade de emissão SRS-RL e do limiar de fluência SRS-RL, em 583 nm, em função do contraste. (u.a.) refere-se a unidades arbitrárias.



Fonte: A autora (2021).

emitidos pelo SRS-RL com o meio espalhador do sistema de iluminação Köhler, descrito na figura 82. Os contrastes de intensidade dos padrões de *speckle* gerados pelo SRS-RL podem ser calculados de forma idêntica ao feito nos padrões incidentes de luz desordenada.

O aumento no contraste SRS-RL exibido na tabela 4 revela que o feixe SRS-RL gerado a partir do contraste incidente de 0,55 apresenta uma coerência maior que o feixe gerado a partir da excitação com o feixe Gaussiano ( $C = 0,08$ ). Portanto, os padrões de luz desordenada para excitar sistemas RL tornam-se ferramentas bastante úteis para controlar sua eficiência e grau de coerência.

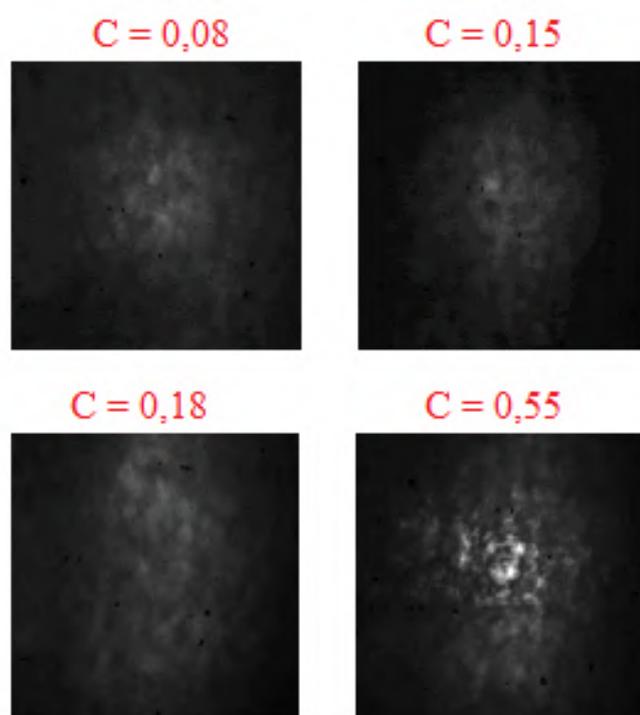
Tabela 4 – Contraste de intensidade SRS-RL obtidos a partir da excitação com diferentes para padrões de *speckle*, gerados por diferentes difusores.

Ângulo de Difusão (difusor)	Contraste incidente	Contraste SRS-RL
Sem difusor	0,08	0,20
10 °	0,15	0,30
5 °	0,18	0,32
0,5 °	0,55	0,35

Fonte: A autora (2021).

De forma similar ao capítulo 5, os resultados obtidos neste capítulo não foram comparados com a literatura por tratar-se do primeiro procedimento experimental utilizando a desordem da luz na performance de lasers aleatórios.

Figura 88 – Padrões de *speckle* emitidos pelo RL quando bombeados por feixes de luz desordenada com diferentes contrastes.



Fonte: A autora (2021).

## 7 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os trabalhos desenvolvidos nesta tese foram voltados para a discussão da síntese, caracterizações e mecanismos de fabricação de diferentes NPs plasmônicas, em soluções coloidais, aplicadas em sistemas ópticos e fotônicos. Nestes trabalhos foi possível avaliar a influência das diferentes composições, dimensões e geometrias das NPs sobre a resposta óptica linear e não linear de nanocompósitos plasmônicos. Para isso, foram estudadas NPs com morfologias de nanoesferas, nanobastões, nanofios e nanocascas (*core-shell*), feitas de metais nobres (como ouro e prata), com tamanhos (diâmetros e razões de aspecto) que variam desde a escala nanométrica até micrométrica.

No capítulo 3 foi utilizado o método de crescimento mediado por sementes para sintetizar nanobastões de ouro, com alto rendimento e razões de aspecto controladas. Tais NPs anisotrópicas foram utilizadas para investigar suas propriedades ópticas lineares e não lineares em função da sua razão de aspecto. Fenômenos ópticos tais como absorção não linear, refração não linear e espalhamento não linear foram estudados a partir da técnica de varredura Z, utilizando um laser pulsado no regime de picossegundos, na região de excitação próximo a banda de plásmom de ressonância transversal ( $LSP-t$ ). A análise das medidas de absorção não linear mostraram a possibilidade de induzir uma transição do processo de absorção saturada reversa para absorção saturada com o aumento da intensidade de excitação, para valores acima da intensidade de saturação. Também foi demonstrado que além da não linearidade de terceira ordem, a não linearidade de quinta ordem também desempenha um papel relevante no comportamento de refração e espalhamento, apresentado pelos nanobastões de ouro em altas intensidades. Os resultados obtidos contribuem ao entendimento do comportamento não linear de NPs anisotrópicas de ouro que comumente são estudadas nas regiões de excitação próximo a banda de plásmom de ressonância longitudinal ( $LSP-l$ ). Embora a resposta óptica dos nanobastões metálicos seja altamente sensível a mudanças na banda  $LSP-l$ , nossos resultados mostram que a sintonização da razão de aspecto de nanobastões também influencia a resposta não linear próximo a banda  $LSP-t$ .

No capítulo 4 foi demonstrado que a não linearidade de quinta ordem dos nanobastões de ouro, que dependem da sua razão de aspecto, apresenta uma influência na performance de lasers aleatórios. Nesse estudo, observou-se que os nanobastões que exibem um espalhamento não linear de quinta ordem maior, também apresentam a capacidade de induzir o fenômeno de laser aleatório com menor energia de bombeamento (limiar de energia). Desta forma, a manipulação na razão de aspecto de nanobastões de ouro demonstra ser um procedimento adequado para controlar a resposta não linear de alta ordem de nanocompósitos plasmônicos, e conseqüentemente gerenciar o desempenho de sistemas fotônicos, como o laser aleatório.

Novos estudos de laser aleatório baseados em NPs plasmônicas foram realizados nos capítulos 5 e 6, porém a partir de uma nova perspectiva que consiste em adicionar um grau de aleatoriedade na fonte de luz utilizada para bombeamento. A desordem na luz foi alcançada

por atravessar difusores por um feixe Gaussiano homogêneo, com diferente grau de espalhamento, produzindo padrões de luz consistindo de regiões de alta e baixa intensidade distribuídos aleatoriamente. Portanto, além da distribuição espacial desordenada das NPs espalhadoras, a distribuição de intensidade da luz que bombeia o laser aleatório também será desordenada. Nesta configuração foi medido que a luz desordenada pode otimizar a intensidade da emissão de um laser aleatório, baseado em NPs dielétricas, em mais de 3 vezes. Entretanto, o uso de NPs plasmônicas, tais como nanocascas de ouro, para lasers aleatórios bombeados com luz desordenada permite atingir intensidades de emissão com fatores de otimização maiores que 20. Ao mesmo tempo, o limiar de excitação de lasers aleatórios com luz desordenada pode ser diminuído pelo mesmo fator (mais que 20 vezes). Além de otimizar a eficiência de lasers aleatórios, NPs plasmônicas tais como nanofios de prata e luz desordenada permitiram excitar eficientemente efeitos não lineares durante o regime de operação do laser aleatório, tal como o espalhamento Raman estimulado.

Os estudos desenvolvidos nesta tese permitem definir algumas perspectivas de pesquisas envolvendo NPs plasmônicas aplicados a sistemas fotônicos. Por exemplo, pretende-se sintetizar novas morfologias de NPs plasmônicas, tais como estruturas multicascas, nanoesponjas, nanoprismas que a partir do controle de suas dimensões seja possível gerenciar suas respostas e aplicações ópticas. Com base na experiência adquirida, pretende-se também fabricar nanoestruturas plasmônicas constituídas por diferentes arranjos de NPs ligadas entre si, tais como os dímeros, trímeros e oligômeros para estudar os efeitos coletivos das NPs plasmônicas.

## REFERÊNCIAS

- ABAIE, B.; MOBINI, E.; KARBASI, S.; HAWKINS, T.; BALLATO, J.; MAFI, A. Random lasing in an anderson localizing optical fiber. **Light: Science & Applications**, v. 6, n. 8, p. e17041–e17041, 2017.
- ALKILANY, A. M.; THOMPSON, L. B.; BOULOS, S. P.; SISCO, P. N.; MURPHY, C. J. Gold nanorods: Their potential for photothermal therapeutics and drug delivery, tempered by the complexity of their biological interactions. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 64, n. 2, p. 190–199, 2012.
- ALMORA-BARRIOS, N.; NOVELL-LERUTH, G.; WHITING, P.; LIZ-MARZÁN, L. M.; LÓPEZ, N. Theoretical description of the role of halides, silver, and surfactants on the structure of gold nanorods. **Nano Letters**, v. 14, n. 2, p. 871–875, 2014.
- AMNON YARIV, Y. Quantum electronics. John Wiley e Sons, 1989.
- ANDREASEN, J.; SEBBAH, P.; VANNESTE, C. Nonlinear effects in random lasers. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 28, n. 12, p. 2947, 2011.
- ANIJA, M.; THOMAS, J.; SINGH, N.; NAIR, A. S.; TOM, R. T.; PRADEEP, T.; PHI-LIP, R. Nonlinear light transmission through oxide-protected au and ag nanoparticles: an investigation in the nanosecond domain. **Chemical Physics Letters**, v. 380, n. 1-2, p. 223–229, 2003.
- ARGENCE, B.; CHANTEAU, B.; LOPEZ, O.; NICOLODI, D.; ABGRALL, M.; CHARDONNET, C.; DAUSSY, C.; DARQUIÉ, B.; COQ, Y. L.; AMY-KLEIN, A. Quantum cascade laser frequency stabilization at the sub-hz level. **Nature Photonics**, v. 9, n. 7, p. 456–460, 2015.
- ASSANTO, G.; TRILLO, S.; TORELLI, I. All-optical processing by means of vectorial interactions in second-order cascading: novel approaches. **Optics Letters**, v. 19, n. 21, p. 1720, 1994.
- BAEK, Y.; SCHIEK, R.; STEGEMAN, G. I. All-optical switching in a hybrid mach–zehnder interferometer as a result of cascaded second-order nonlinearity. **Optics Letters**, v. 20, n. 21, p. 2168, 1995.
- BAI, Z.; HUANG, G. Enhanced third-order and fifth-order kerr nonlinearities in a cold atomic system via rydberg-rydberg interaction. **Optics Express**, v. 24, n. 5, p. 4442, 2016.
- BARBOSA-SILVA, R.; SILVA, A. F.; BRITO-SILVA, A. M.; DE ARAÚJO, C. B. Bi

chromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub-micrometer silica particles. **Journal of Applied Physics**, v. 115, n. 4, p. 043515, 2014.

BECUCCI, M.; BRACCIALI, M.; GHINI, G.; LOFRUMENTO, C.; PIETRAPERZIA, G.; RICCI, M.; TOGNACCINI, L.; TRIGARI, S.; GELLINI, C.; FEIS, A. Silver nanowires as infrared-active materials for surface-enhanced raman scattering. **Nanoscale**, v. 10, n. 19, p. 9329–9337, 2018.

BISWAS, S.; KUMBHAKAR, P. Continuous wave random lasing in naturally occurring biocompatible pigments and reduction of lasing threshold using triangular silver nanostructures as scattering media. **Nanoscale**, v. 9, n. 47, p. 18812–18818, 2017.

BLOEMBERGEN, N. Nonlinear optics. 4th. ed. WORLD SCIENTIFIC, 1996.

BOYD, R. W.; MASTERS, B. R. Nonlinear optics, third edition. **Journal of Biomedical Optics**, v. 14, n. 2, p. 029902, 2009.

BRAVO-ABAD, J. Disorder sets light straight. **Nature Physics**, v. 11, n. 3, p. 213–214, 2015.

BRITO-SILVA, A. M.; SOBRAL-FILHO, R. G.; BARBOSA-SILVA, R.; DE ARAÚJO, C. B.; GALEMBECK, A.; BROLO, A. G. Improved synthesis of gold and silver nanoshells. **Langmuir**, v. 29, n. 13, p. 4366–4372, 2013.

BROLO, A. G. Plasmonics for future biosensors. **Nature Photonics**, v. 6, n. 11, p. 709–713, 2012.

BRUST, M.; WALKER, M.; BETHELL, D.; SCHIFFRIN, D. J.; WHYMAN, R. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid–liquid system. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 0, n. 7, p. 801–802, 1994.

BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025–1102, 2005.

BURIN, A. L.; CAO, H.; RATNER, M. A. Understanding and control of random lasing. **Physica B: Condensed Matter**, v. 338, n. 1-4, p. 212–214, 2003.

CANTILLO, M. E. M. Linear and nonlinear optical characterization of plasmonic nanostructures of gold nanorods and metasurfaces. **Tese de doutorado**, 2017.

CAO, H.; ZHAO, Y. G.; HO, S. T.; SEELIG, E. W.; WANG, Q. H.; CHANG, R. P. H. Random laser action in semiconductor powder. **Physical Review Letters**, v. 82, n. 11, p. 2278–2281, 1999.

CAO, J.; SUN, T.; GRATAN, K. T. Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 332–351, 2014.

CESCA, T.; CALVELLI, P.; BATTAGLIN, G.; MAZZOLDI, P.; MATTEI, G. Local-field enhancement effect on the nonlinear optical response of gold-silver nanoplanets. **Optics Express**, v. 20, n. 4, p. 4537, 2012.

CHEN, C.-W.; JAU, H.-C.; WANG, C.-T.; LEE, C.-H.; KHOO, I. C.; LIN, T.-H. Random lasing in blue phase liquid crystals. **Optics Express**, v. 20, n. 21, p. 23978, 2012.

CHEN, H.; SHAO, L.; LI, Q.; WANG, J. Gold nanorods and their plasmonic properties. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 7, p. 2679–2724, 2013.

CHEN, Y.-T.; LEE, P.-H.; SHEN, P.-T.; LAUNER, J.; OKETANI, R.; LI, K.-Y.; HUANG, Y.-T.; MASUI, K.; SHOJI, S.; FUJITA, K.; CHU, S.-W. Study of nonlinear plasmonic scattering in metallic nanoparticles. **ACS Photonics**, v. 3, n. 8, p. 1432–1439, 2016.

CHIAD, B. T.; LATIF, K. H.; KADHIM, F. J.; HAMMED, M. A. Random laser of r6g dye and tio<sub>2</sub> nanoparticless doped in PMMA polymer. **Advances in Materials Physics and Chemistry**, v. 01, n. 02, p. 20–25, 2011.

COSKUN, S.; AKSOY, B.; UNALAN, H. E. Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 11, p. 4963–4969, 2011.

CRYSTALLISATION, 4th edition by j. w. mullin. 2001. butterworth heinemann: oxford, UK. 600 pp. £75.00. ISBN 075-064-833-3. **Organic Process Research & Development**, v. 6, n. 2, p. 201–202, 2002.

CUI, Y.; ZHAO, H.; YANG, F.; TONG, P.; HAO, Y.; SUN, Q.; SHI, F.; ZHAN, Q.; WANG, H.; ZHU, F. Efficiency enhancement in organic solar cells by incorporating silica-coated gold nanorods at the buffer/active interface. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 38, p. 9859–9868, 2015.

DA SILVA JÚNIOR, V. M. Novo meio espalhador (tio<sub>2</sub>@sílica) para uma laser aleatório. **Dissertação de mestrado**, 2014.

DA SILVA-NETO, M. L.; DE OLIVEIRA, M. C. A.; DOMINGUEZ, C. T.; LINS, R. E. M.; RAKOV, N.; DE ARAÚJO, C. B.; DE SOUZA MENEZES, L.; DE OLIVEIRA, H. P.; GOMES, A. S. L. UV random laser emission from flexible ZnO ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, 2019.

DAI, H.; ZHANG, L.; WANG, Z.; WANG, X.; ZHANG, J.; GONG, H.; HAN, J.-B.; HAN, Y. Linear and nonlinear optical properties of silver-coated gold nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 22, p. 12358–12364, 2017.

DANIEL, M.-C.; ASTRUC, D. Gold nanoparticles assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293–346, 2004.

DE ARAÚJO, C. B.; GOMES, A. S. L.; BOUDEBS, G. Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. **Reports on Progress in Physics**, v. 79, n. 3, p. 036401, 2016.

DE OLIVEIRA, P. C.; SANTOS, W. Q.; OLIVEIRA, I. N.; JACINTO, C. Random laser and stimulated raman scattering in liquid solutions of rhodamine dyes. **Laser Physics Letters**, v. 16, n. 5, p. 055002, 2019.

DENG, X.; ZHANG, X.; WANG, Y.; SONG, Y.; LIU, S.; LI, C. Intensity threshold in the conversion from reverse saturable absorption to saturable absorption and its application in optical limiting. **Optics Communications**, v. 168, n. 1-4, p. 207–212, 1999.

DIAS, J. H. Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono. **Trabalho de conclusão de curso**, 2015.

DICE, G. D.; CHAU, K. J.; ELEZZABI, A. Y. Surface plasmon enhanced metal nanoparticle-dye random laser. In: **Conference on Lasers and Electro-Optics and 2006 Quantum Electronics and Laser Science Conference**, c2006.

DICE, G. D.; ELEZZABI, A. Y. Random lasing from a nanoparticle-based metal–dielectric–dye medium. **Journal of Optics A: Pure and Applied Optics**, v. 9, n. 2, p. 186–193, 2007.

DICE, G. D.; MUJUMDAR, S.; ELEZZABI, A. Y. Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticle dye random laser. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 13, p. 131105, 2005.

DOMINGUEZ, C. T.; MALTEZ, R. L.; DOS REIS, R. M. S.; DE MELO, L. S. A.; DE ARAÚJO, C. B.; GOMES, A. S. L. Dependence of random laser emission on silver nanoparticle density in PMMA films containing rhodamine 6g. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 28, n. 5, p. 1118, 2011.

DU, M.; TANG, G. Plasmonic nanofluids based on gold nanorods/nanoellipsoids/nanosheets for solar energy harvesting. **Solar Energy**, v. 137, p. 393–400, 2016.

DUARTE, F. J. Dye laser principles, with applications. Boston: Academic Press, 1990.

DYKMAN, L.; KHLEBTSOV, N. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, n. 6, p. 2256–2282, 2012.

EGGEBRECHT, A. T.; FERRADAL, S. L.; ROBICHAUX-VIEHOEVER, A.; HASSANPOUR, M. S.; DEHGHANI, H.; SNYDER, A. Z.; HERSHEY, T.; CULVER, J. P. Mapping distributed brain function and networks with diffuse optical tomography. **Nature Photonics**, v. 8, n. 6, p. 448–454, 2014.

EINSTEIN, A. About a heuristic point of view concerning the creation and transformation of light. **Annalen der Physik**, v. 4 t.17, p. 132–148, 1905.

EINSTEIN, A. Radiation emission and absorption according to the quantum theory. **Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft**, v. 18, p. 318–323, 1916.

EINSTEIN, A. The quantum theory of radiation. **Physikalische Zeitschrift**, v. 18, p. 121–128, 1917.

ELIM, H. I.; JI, W.; DHONI, M. S.; VENKATRAM, N.; YANG, J.; LEE, J. Y. Aspect- ratio dependence of optical nonlinearities on resonance with longitudinal surface plasmon in au nanorods: Unique character versus common behavior. **Science Nature**, v. 1, n. 1, p. 001–007, 2018.

ELIM, H. I.; YANG, J.; LEE, J.-Y.; MI, J.; JI, W. Observation of saturable and reverse-saturable absorption at longitudinal surface plasmon resonance in gold nanorods. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 8, p. 083107, 2006.

ETRICH, C.; FAHR, S.; HEDAYATI, M.; FAUPEL, F.; ELBAHRI, M.; ROCKSTUHL, C. Effective optical properties of plasmonic nanocomposites. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 727–741, 2014.

FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; GALEMBECK, A.; OLIVEIRA, M. M.; ZARBIN, A. J. G. Nonlinear susceptibility of colloids consisting of silver nanoparticles in carbon disulfide. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 22, n. 11, p. 2444, 2005.

FALCÃO-FILHO, E. L.; DE ARAÚJO, C. B.; J. J. RODRIGUES, J. High-order nonlinearities of aqueous colloids containing silver nanoparticles. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 24, n. 12, p. 2948, 2007.

FAN, S.; ZHANG, X.; WANG, Q.; ZHANG, C.; WANG, Z.; LAN, R. Inflection point of the spectral shifts of the random lasing in dye solution with TiO<sub>2</sub> nanoscatterers. **Journal of**

**Physics D: Applied Physics**, v. 42, n. 1, p. 015105, 2008.

FAROOQ, M. U.; NOVOSAD, V.; ROZHKOVA, E. A.; WALI, H.; ALI, A.; FATEH, A. A.; NEOGI, P. B.; NEOGI, A.; WANG, Z. Gold nanoparticles-enabled efficient dual delivery of anticancer therapeutics to HeLa cells. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, 2018.

FERREIRA, B. R. V.; CORREA, D. N.; EBERLIN, M. N.; VENDRAMINI, P. H. Fragmentation reactions of rhodamine b and 6g as revealed by high accuracy orbitrap tandem mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2016.

FIÉVET, F.; AMMAR-MERAH, S.; BRAYNER, R.; CHAU, F.; GIRAUD, M.; MAMMERI, F.; PERON, J.; PIQUEMAL, J.-Y.; SICARD, L.; VIAU, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 14, p. 5187–5233, 2018.

FOWLES, G. R.; LYNCH, D. W. Introduction to modern optics. **American Journal of Physics**, v. 36, n. 8, p. 770–771, 1968.

FRANÇOIS, L.; MOSTAFAVI, M.; BELLONI, J.; DELAIRE, J. A. Optical limitation induced by gold clusters: Mechanism and efficiency. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 22, p. 4965–4971, 2001.

FRANÇOIS, L.; MOSTAFAVI, M.; BELLONI, J.; DELOUIS, J.-F.; DELAIRE, J.; FENEYROU, P. Optical limitation induced by gold clusters. 1. size effect. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 26, p. 6133–6137, 2000.

FRANKEN, P. A.; HILL, A. E.; PETERS, C. W.; WEINREICH, G. Generation of optical harmonics. **Physical Review Letters**, v. 7, n. 4, p. 118–119, 1961.

FU, Q.; ZHANG, D. G.; YI, M. F.; WANG, X. X.; CHEN, Y. K.; WANG, P.; MING, H. Effect of shell thickness on a au–ag core–shell nanorods-based plasmonic nanosensor. **Journal of Optics**, v. 14, n. 8, p. 085001, 2012.

FU, Y.; GANEEV, R. A.; KRISHNENDU, P. S.; ZHOU, C.; RAO, K. S.; GUO, C. Size-dependent off-resonant nonlinear optical properties of gold nanoparticles and demonstration of efficient optical limiting. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 3, p. 976, 2019.

GAO, Y.; SONG, Y.; LI, Y.; WANG, Y.; LIU, H.; ZHU, D. Large optical limiting of fullerene-substituted terpyridine palladium nanoparticles. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 76, n. 7, p. 761–763, 2003.

GAO, Y.; WANG, Y.; SONG, Y.; LI, Y.; QU, S.; LIU, H.; DONG, B.; ZU, J. Strong optical

limiting property of a novel silver nanoparticle containing c60 derivative. **Optics Communications**, v. 223, n. 1-3, p. 103–108, 2003.

GARCIA, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 28, p. 283001, 2011.

GARCÍA-RAMÍREZ, E. V.; ALMAGUER-VALENZUELA, S.; SÁNCHEZ-DENA, O.; BALDOVINO-PANTALEÓN, O.; REYES-ESQUEDA, J. A. Third-order nonlinear optical properties of colloidal au nanorods systems: saturable and reverse-saturable absorption. **Optics Express**, v. 24, n. 2, p. A154, 2015.

GARCÍA-REVILLA, S.; FERNÁNDEZ, J.; ILLARRAMENDI, M. A.; GARCÍA-RAMIRO, B.; BALDA, R.; CUI, H.; ZAYAT, M.; LEVY, D. Ultrafast random laser emission in a dye-doped silica gel powder. **Optics Express**, v. 16, n. 16, p. 12251, 2008.

GÓMEZ, L. A.; DE ARAÚJO, C. B.; SILVA, A. M. B.; GALEMBECK, A. Influence of stabilizing agents on the nonlinear susceptibility of silver nanoparticles. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 24, n. 9, p. 2136, 2007.

GÓMEZ, L.; DE ARAÚJO, C.; BRITO-SILVA, A.; GALEMBECK, A. Solvent effects on the linear and nonlinear optical response of silver nanoparticles. **Applied Physics B**, v. 92, n. 1, p. 61–66, 2008.

GÓMEZ, S.; CUPPO, F.; NETO, A. F. Nonlinear optical properties of liquid crystals probed by z-scan technique. **Brazilian Journal of Physics**, v. 33, n. 4, p. 813–820, 2003.

GORDON, J. P.; ZEIGER, H. J.; TOWNES, C. H. Molecular microwave oscillator and new hyperfine structure in the microwave spectrum of NH<sub>3</sub>. **Physical Review**, v. 95, n. 1, p. 282–284, 1954.

GOUEDARD, C.; AUZEL, F.; MIGUS, A.; HUSSON, D.; SAUTERET, C. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 10, n. 12, p. 2358, 1993.

GOULD, R. G. The laser, light amplification by stimulated emission of radiation. The Ann Arbor Conference on Optical Pumping, 1959.

GU, B.; CHEN, J.; FAN, Y.-X.; DING, J.; WANG, H.-T. Theory of gaussian beam z scan with simultaneous third- and fifth-order nonlinear refraction based on a gaussian decomposition method. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 22, n. 12, p. 2651, 2005.

GUIVAR, J. A. R.; SANCHES, E. A.; MAGON, C. J.; FERNANDES, E. G. R. Preparation and characterization of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)-stabilized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles for electrochemistry detection of citric acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 755, p. 158–166, 2015.

GUOZHONG CAO, Y. W. Nanostructures and nanomaterials. World Scientific Publishing Company, 2011.

GURUDAS, U.; BROOKS, E.; BUBB, D. M.; HEIROTH, S.; LIPPERT, T.; WOKAUN, A. Saturable and reverse saturable absorption in silver nanodots at 532 nm using picosecond laser pulses. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 7, p. 073107, 2008.

HAN, Y. P.; SUN, J. L.; YE, H. A.; WU, W. Z.; SHI, G. Nonlinear refraction of silver nanowires from nanosecond to femtosecond laser excitation. **Applied Physics B**, Berlin, v. 94, n. 2, p. 233–237, 2008.

HENGLEIN, A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1861–1873, 1989.

HILDEBRANDT, P.; STOCKBURGER, M. Surface-enhanced resonance raman spectroscopy of rhodamine 6g adsorbed on colloidal silver. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 24, p. 5935–5944, 1984.

HSU, S.-W.; RODARTE, A. L.; SOM, M.; ARYA, G.; TAO, A. R. Colloidal plasmonic nanocomposites: From fabrication to optical function. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 6, p. 3100–3120, 2018.

HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and physics in one dimension: synthesis and properties of nanowires and nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 32, n. 5, p. 435–445, 1999.

HU, L.; KIM, H. S.; LEE, J.-Y.; PEUMANS, P.; CUI, Y. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes. **ACS Nano**, v. 4, n. 5, p. 2955–2963, 2010.

HUA, Y.; CHANDRA, K.; DAM, D. H. M.; WIEDERRECHT, G. P.; ODOM, T. W. Shape-dependent nonlinear optical properties of anisotropic gold nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 24, p. 4904–4908, 2015.

HUANG, X.; EL-SAYED, I. H.; QIAN, W.; EL-SAYED, M. A. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 6, p. 2115–2120, 2006.

HUANG, Y.; MIN, C.; YANG, L.; VERONIS, G. Nanoscale plasmonic devices based on metal-dielectric-metal stub resonators. *International Journal of Optics*, v. 2012, p. 1–13, 2012.

HUBERT, F.; TESTARD, F.; SPALLA, O. Cetyltrimethylammonium bromide silver bromide complex as the capping agent of gold nanorods. *Langmuir*, v. 24, n. 17, p. 9219–9222, 2008.

HUGHES, S.; RAMUNNO, L.; YOUNG, J. F.; SIPE, J. E. Extrinsic optical scattering loss in photonic crystal waveguides: Role of fabrication disorder and photon group velocity. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 3, p. 033903, 2005.

HUSSAIN, I.; GRAHAM, S.; WANG, Z.; TAN, B.; SHERRINGTON, D. C.; RAN- NARD, S. P.; COOPER, A. I.; BRUST, M. Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 47, p. 16398–16399, 2005.

ISPASOIU, R. G.; BALOGH, L.; VARNAVSKI, O. P.; TOMALIA, D. A.; GOODSON. Large optical limiting from novel metal-dendrimer nanocomposite materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 44, p. 11005–11006, 2000.

JACKSON, S. R.; MCBRIDE, J. R.; ROSENTHAL, S. J.; WRIGHT, D. W. Where's the silver? imaging trace silver coverage on the surface of gold nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 14, p. 5261–5263, 2014.

JAIN, P. K.; LEE, K. S.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 14, p. 7238–7248, 2006.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 19, p. 4065–4067, 2001.

JANA, N. R.; GEARHEART, L.; OBARE, S. O.; MURPHY, C. J. Anisotropic chemical reactivity of gold spheroids and nanorods. **Langmuir**, v. 18, n. 3, p. 922– 927, 2002.

JANG, M.; HORIE, Y.; SHIBUKAWA, A.; BRAKE, J.; LIU, Y.; KAMALI, S. M.; ARBABI, A.; RUAN, H.; FARAON, A.; YANG, C. Wavefront shaping with disorder-engineered metasurfaces. **Nature Photonics**, v. 12, n. 2, p. 84–90, 2018.

JAVAN, A.; BENNETT, W. R.; HERRIOTT, D. R. Population inversion and continuous

optical maser oscillation in a gas discharge containing a he-ne mixture. **Physical Review Letters**, v. 6, n. 3, p. 106–110, 1961.

JAYABAL, S.; PANDIKUMAR, A.; LIM, H. N.; RAMARAJ, R.; SUN, T.; HUANG, N. M. A gold nanorod-based localized surface plasmon resonance platform for the detection of environmentally toxic metal ions. **The Analyst**, v. 140, n. 8, p. 2540–2555, 2015.

JIANG, Z.; XIE, J.; JIANG, D.; WEI, X.; CHEN, M. Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction. **CrystEng-Comm**, v. 15, n. 3, p. 560–569, 2013.

JIAO, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z.; MA, Z. Ag/AgCl/ag<sub>2</sub>moo<sub>4</sub> composites for visible-light-driven photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 371, p. 67–75, 2019.

JOHAN, M. R.; AZNAN, N. A. K.; YEE, S. T.; HO, I. H.; OOI, S. W.; SINGHO, N. D.; APLOP, F. Synthesis and growth mechanism of silver nanowires through different mediated agents (CuCl<sub>2</sub> and NaCl) polyol process. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–7, 2014.

JOHNSON, P. B.; CHRISTY, R. W. Optical constants of the noble metals. **Physical Review B**, v. 6, n. 12, p. 4370–4379, 1972.

JONES, R.; DRAHEIM, R.; ROLDO, M. Silver nanowires: Synthesis, antibacterial activity and biomedical applications. **Applied Sciences**, v. 8, n. 5, p. 673, 2018.

K, H. K.; VENKATESH, N.; BHOWMIK, H.; KUILA, A. Metallic nanoparticle: A review. **Journal of Scientific & Technical Research**, v. 4, 2018.

KANG, H.; BUCHMAN, J. T.; RODRIGUEZ, R. S.; RING, H. L.; HE, J.; BANTZ, K. C.; HAYNES, C. L. Stabilization of silver and gold nanoparticles: Preservation and improvement of plasmonic functionalities. **Chemical Reviews**, v. 119, n. 1, p. 664–699, 2018.

KARMAKAR, B.; RADEMANN, K.; STEPANOV, A. L. Glass nanocomposites. Elsevier, 2016.

KASSAB, L.; ARAÚJO, C. B. Metal nanostructures for photonics. Elsevier Health Sciences, 2018.

KAURANEN, M.; ZAYATS, A. V. Nonlinear plasmonics. **Nature Photonics**, v. 6, n. 11, p. 737–748, 2012.

KELLY, K. L.; CORONADO, E.; ZHAO, L. L.; SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. **The Journal of**

**Physical Chemistry B**, v. 107, n. 3, p. 668–677, 2003.

KHANAL, B. P.; ZUBAREV, E. R. Chemical transformation of nanorods to nanowires: Reversible growth and dissolution of anisotropic gold nanostructures. **ACS Nano**, v. 13, n.2, p.2370-2378 2019.

KHLEBTSOV, N. G. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. **Quantum Electronics**, v. 38, n. 6, p. 504–529, 2008.

KHURGIN, J. B.; SUN, G. Third-order nonlinear plasmonic materials: Enhancement and limitations. **Physical Review A**, v. 88, n. 5, 2013.

KIM, M.; KO, S. M.; NAM, J.-M. Dealloying-based facile synthesis and highly catalytic properties of au core/porous shell nanoparticles. **Nanoscale**, v. 8, n. 22, p. 11707–11717, 2016.

KONG, D. G.; CHANG, Q.; YE, H.; GAO, Y. C.; WANG, Y. X.; ZHANG, X. R.; YANG, K.; WU, W. Z.; SONG, Y. L. The fifth-order nonlinearity of CS<sub>2</sub>. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, v. 42, n. 6, p. 065401, 2009.

KORTE, K. E.; SKRABALAK, S. E.; XIA, Y. Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl<sub>2</sub>-mediated polyol process. **J. Mater. Chem.**, v. 18, n. 4, p. 437–441, 2008.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.

LAWANDY, N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L.; SAUVAIN, E. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, n. 6470, p. 436–438, 1994.

LEE, C.-R.; LIN, S.-H.; GUO, C.-H.; CHANG, S.-H.; MO, T.-S.; CHU, S.-C. All-optically controllable random laser based on a dye-doped polymer-dispersed liquid crystal with nano-sized droplets. **Optics Express**, v. 18, n. 3, p. 2406, 2010.

LEE, H.; OKETANI, R.; HUANG, Y.-T.; LI, K.-Y.; YONEMARU, Y.; YAMANAKA, M.; KAWATA, S.; FUJITA, K.; CHU, S.-W. Point spread function analysis with saturable and reverse saturable scattering. **Optics Express**, v. 22, n. 21, p. 26016, 2014.

LEE, M.; CALLARD, S.; SEASSAL, C.; JEON, H. Taming of random lasers. **Nature Photonics**, v. 13, n. 7, p. 445–448, 2019.

LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. Crystallization and growth of colloidal nanocrystals. Springer New York, 2012.

LEONHARDT, U. Invisibility cup. *Nature Photonics*, v. 1, n. 4, p. 207–208, 2007. LI, X.; ZHU, J.; WEI, B. Hybrid nanostructures of metal/two-dimensional nanomaterials for plasmon-enhanced applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 45, n. 11, p. 3145–3187, 2016.

LETOKHOV, V. S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Sov. Phys. JETP*, v. 26, n. 4, p. 835–840, 1968.

LETOKHOV, V. S. Stimulated emission of an ensemble of scattering particles with negative absorption. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, v. 5, p. 212, 1967.

LIN, C.; FAN, B.; ZHANG, J. X.; YANG, X.; ZHANG, H. Study on lead ion wastewater treatment of self-assembled film. *Desalination and Water Treatment*, v. 57, n. 45, p. 21627–21633, 2015.

LIN, S.; HASI, W.-L.-J.; LIN, X.; QIN-GAO-WA HAN, S.; LOU, X.-T.; YANG, F.; LIN, D.-Y.; LU, Z.-W. Rapid and sensitive SERS method for determination of rhodamine b in chili powder with paper-based substrates. *Analytical Methods*, v. 7, n. 12, p. 5289–5294, 2015.

LIU, B.; YAMILOV, A.; LING, Y.; XU, J. Y.; CAO, H. Dynamic nonlinear effect on lasing in a random medium. *Physical Review Letters*, v. 91, n. 6, 2003.

LIU, J.; GARCIA, P. D.; EK, S.; GREGERSEN, N.; SUHR, T.; SCHUBERT, M.; MØRK, J.; STOBBE, S.; LODAHL, P. Random nanolasing in the anderson localized regime. *Nature Nanotechnology*, v. 9, n. 4, p. 285–289, 2014.

LIU; GUYOT-SIONNEST, P. Synthesis and optical characterization of au/ag core/shell nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 19, p. 5882–5888, 2004.

LIZ-MARZÁN, L. M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles. *Langmuir*, v. 22, n. 1, p. 32–41, 2006.

LUAN, F.; GU, B.; GOMES, A. S.; YONG, K.-T.; WEN, S.; PRASAD, P. N. Lasing in nanocomposite random media. *Nano Today*, v. 10, n. 2, p. 168–192, 2015.

M. SONG, Q. M. LIU?G. XU CAI, F. R. Enhancement of third-order optical nonlinearities in 72ges2-18ga2s3-10cds glasses by ag ion implantation. *Chalcogenide Letters*, v. 12, n. 9, p. 453–460, 2015.

MAGUDAPATHY, P.; GANGOPADHYAY, P.; PANIGRAHI, B.; NAIR, K.; DHARA, S. Electrical transport studies of ag nanoclusters embedded in glass matrix. *Physica B: Condensed Matter*, v. 299, n. 1-2, p. 142–146, 2001.

- MAIER, S.; BRONGERSMA, M.; KIK, P.; MELTZER, S.; REQUICHA, A.; KOEL, B.; ATWATER, H. Plasmonics—a route to nanoscale optical devices (advanced materials, 2001, 13, 1501). **Advanced Materials**, v. 15, n. 78, p. 562–562, 2003.
- MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187, n. 4736, p. 493–494, 1960.
- MARDER, S. R.; SOHN, J. E.; STUCKY, G. D. Materials for nonlinear optics: Chemical perspectives. **Amer. Chemical Soc.**, 1991.
- MARINI, A.; DE ABAJO, F. G. Graphene-based active random metamaterials for cavity-free lasing. **Physical Review Letters**, v. 116, n. 21, 2016.
- MARTIN, C. R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. **Science**, v. 266, n. 5193, p. 1961–1966, 1994.
- MASTERS, B. R. Albert einstein and the nature of light. **Optics and Photonics News**, v. 23, n. 7, p. 42, 2012.
- MAYER, K. M.; HAFNER, J. H. Localized surface plasmon resonance sensors. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 6, p. 3828–3857, 2011.
- MAZUMDER, P.; LOGUNOV, S. L.; RAGHAVAN, S. Analysis of excess scattering in optical fibers. **Journal of Applied Physics**, v. 96, n. 8, p. 4042–4049, 2004.
- MCCULLAGH, J. V.; DAGGET, K. A. Synthesis of triarylmethane and xanthene dyes using electrophilic aromatic substitution reactions. **Journal of chemical education**, v. 84, p. 1799, 2007.
- MENG, X.; FUJITA, K.; MURAI, S.; MATOBA, T.; TANAKA, K. Plasmonically controlled lasing resonance with metallic-dielectric core-shell nanoparticles. **Nano Letters**, v. 11, n. 3, p. 1374–1378, 2011.
- MENG, X.; FUJITA, K.; MURAI, S.; TANAKA, K. Coherent random lasers in weakly scattering polymer films containing silver nanoparticles. **Physical Review A**, v. 79, n. 5, 2009.
- MOCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 15, p. 6755–6759, 2002.
- MOJET, B. L.; EBBESEN, S. D.; LEFFERTS, L. Light at the interface: the potential of attenuated total reflection infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in

water. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 12, p. 4643, 2010.

MONTICONE, F.; ALÙ, A. Metamaterial, plasmonic and nanophotonic devices. **Reports on Progress in Physics**, v. 80, n. 3, p. 036401, 2017.

MOURA, A. L.; JEREZ, V.; MAIA, L. J. Q.; GOMES, A. S. L.; DE ARAÚJO, C. B. Multi wavelength emission through self induced second order wave mixing processes from a nd3+ doped crystalline powder random laser. **Scientific Reports**, v. 5, n. 1, 2015.

MURPHY, C. J.; SAU, T. K.; GOLE, A. M.; ORENDORFF, C. J.; GAO, J.; GOU, L.; HUNYADI, S. E.; LI, T. Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 29, p. 13857–13870, 2005.

MURPHY, C. J.; THOMPSON, L. B.; ALKILANY, A. M.; SISCO, P. N.; BOULOS, S. P.; SIVAPALAN, S. T.; YANG, J. A.; CHERNAK, D. J.; HUANG, J. The many faces of gold nanorods. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 19, p. 2867–2875, 2010.

NAIR, K. G.; JAYASEELAN, D.; BIJI, P. Direct-writing of circuit interconnects on cellulose paper using ultra-long, silver nanowires based conducting ink. **RSC Advances**, v. 5, n. 93, p. 76092–76100, 2015.

NANOCOMPOSIX silica physical properties. <https://nanocomposix.com/pages/silica-physical-properties>. Acesso em: 12 de dez. 2020.

NELSON, D. F.; BOYLE, W. S. A continuously operating ruby optical maser. **Applied Optics**, v. 1, n. 2, p. 181, 1962.

NESTMANN, E. R.; DOUGLAS, G. R.; MATULA, T. I.; GRANT, C. E.; KOWBEL, D. J. Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in salmonella and dna damage in chinese hamster ovary cells. **Cancer Research**, v. 39, p. 4412, 1979.

NEUMANN, O.; URBAN, A. S.; DAY, J.; LAL, S.; NORDLANDER, P.; HALAS, N. J. Solar vapor generation enabled by nanoparticles. **ACS Nano**, v. 7, n. 1, p. 42–49, 2012.

NGHIA, N. V.; TRUONG, N. N. K.; THONG, N. M.; HUNG, N. P. Synthesis of nanowire-shaped silver by polyol process of sodium chloride. *International Journal of Materials and Chemistry*, v. 2, n. 2, p. 75–78, 2012.

NGOC, L. L. T.; WIEDEMAIR, J.; VAN DEN BERG, A.; CARLEN, E. T. Plasmon-modulated photoluminescence from gold nanostructures and its dependence on plasmon resonance, excitation energy, and band structure. **Optics Express**, v. 23, n. 5, p. 5547, 2015.

NIKOUBAKHT, B.; EL-SAYED, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 10, p. 1957–1962, 2003.

NIMA, Z. A.; DAVLETSHIN, Y. R.; WATANABE, F.; ALGHAZALI, K. M.; KUMARADAS, J. C.; BIRIS, A. S. Bimetallic gold core–silver shell nanorod performance for surface enhanced raman spectroscopy. **RSC Advances**, v. 7, n. 84, p. 53164–53171, 2017.

NOGINOV, M. Solid state random lasers. Springer New York, 2005.

OCAS, A. S. R. High-order nonlinearities of photonics materials: fundamentals and applications. **Tese de doutorado**, 2017.

OCAS, A. S. R. Investigação de efeitos ópticos não lineares de terceira e quinta ordens em colóides metálicos. **Dissertação de mestrado**, 2012.

ODOULOV, S.; SHUMELYUK, A.; BADORRECK, H.; NOLTE, S.; VOIT, K.-M.; IM-LAU, M. Interference and holography with femtosecond laser pulses of different colours. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, 2015.

OLESIK-BANSKA, J.; GORDEL, M.; KOLKOWSKI, R.; MATCZYSZYN, K.; SA MOC, M. Third-order nonlinear optical properties of colloidal gold nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 25, p. 13731–13737, 2012.

OLIVEIRA, N. T. C.; REYNA, A. S.; FALCÃO, E. H. L.; DE ARAÚJO, C. B. Light scattering, absorption, and refraction due to high-order optical nonlinearities in colloidal gold nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 20, p. 12997–13008, 2019.

OZA, G.; PANDEY, S.; SHAH, R.; VISHWANATHAN, M.; KESARKAR, R.; SHARON, M.; SHARON, M. Tailoring aspect ratio of gold nano rods: Impact of temperature, ph, silver ions, ctab concentration and centrifugation. **Adv. Appl. Sci. Res.**, v. 3, p. 1027–1038, 2012.

OZA, G.; PANDEY, S.; SHAH, R.; VISHWANATHAN, M.; MAHESHWAR, R. K.; SHARON; SHARON, M. Tailoring aspect ratio of gold nano rods impact of temperature, ph, silver ions, ctab concentration and centrifugation. **Advances in Applied Science Research**, v. 3, p. 127–1038, 2012.

PARK, T.-H.; JANG, D.-J. Laser-induced fabrication of porous gold nanoshells. **Nanoscale**, v. 10, n. 43, p. 20108–20112, 2018.

PATEL, C. K. N. Selective excitation through vibrational energy transfer and optical maser action in N<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. **Physical Review Letters**, v. 13, n. 21, p. 617–619, 1964.

PEREZJUSTE, J.; PASTORIZASANTOS, I.; LIZMARZAN, L.; MULVANEY, P. Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 17-18, p. 1870–1901, 2005.

PHILIP, R.; KUMAR, G. R.; SANDHYARANI, N.; PRADEEP, T. Picosecond optical nonlinearity in monolayer-protected gold, silver, and gold-silver alloy nanoclusters. **Physical Review B**, v. 62, n. 19, p. 13160–13166, 2000.

PILENI, M. P. Supra- and nanocrystallinities: a new scientific adventure. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 23, n. 50, p. 503102, 2011.

POKROPIVNY, V.; SKOROKHOD, V. New dimensionality classifications of nanostructures. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 40, n. 7, p. 2521–2525, 2008.

POLSON, R. C.; VARDENY, Z. V. Random lasing in human tissues. **Applied Physics Letters**, v. 85, n. 7, p. 1289–1291, 2004.

POLTE, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 17, n. 36, p. 6809–6830, 2015.

POPOV, O.; ZILBERSHTEIN, A.; DAVIDOV, D. Random lasing from dye-gold nanoparticles in polymer films: Enhanced gain at the surface-plasmon-resonance wavelength. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 19, p. 191116, 2006.

QAZI, U. Y.; JAVAID, R. A review on metal nanostructures: Preparation methods and their potential applications. **Advances in Nanoparticles**, v. 05, n. 01, p. 27–43, 2016.

QU, S.; DU, C.; SONG, Y.; WANG, Y.; GAO, Y.; LIU, S.; LI, Y.; ZHU, D. Optical nonlinearities and optical limiting properties in gold nanoparticles protected by ligands. **Chemical Physics Letters**, v. 356, n. 3-4, p. 403–408, 2002.

REDDING, B.; CHOMA, M. A.; CAO, H. Speckle-free laser imaging using random laser illumination. **Nature Photonics**, v. 6, n. 6, p. 355–359, 2012.

REDDING, B.; LIEW, S. F.; SARMA, R.; CAO, H. Compact spectrometer based on a disordered photonic chip. **Nature Photonics**, v. 7, n. 9, p. 746–751, 2013.

REICHERT, M.; HU, H.; FERDINANDUS, M. R.; SEIDEL, M.; ZHAO, P.; ENSLEY, T. R.; PECELI, D.; REED, J. M.; FISHMAN, D. A.; WEBSTER, S.; HAGAN, D. J.; STRYLAND, E. W. V. Temporal, spectral, and polarization dependence of the nonlinear optical response of carbon disulfide. **Optica**, v. 1, n. 6, p. 436, 2014.

REISS, H. The growth of uniform colloidal dispersions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 4, p. 482–487, 1951.

REYNA, A. S.; DE ARAÚJO, C. B. High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites—a review. **Advances in Optics and Photonics**, v. 9, n. 4, p. 720, 2017.

REYNA, A. S.; DE ARAÚJO, C. B. Nonlinearity management of photonic composites and observation of spatial-modulation instability due to quintic nonlinearity. **Physical Review A**, v. 89, n. 6, 2014.

REYNA, A. S.; DE ARAÚJO, C. B. Spatial phase modulation due to quintic and septic nonlinearities in metal colloids. **Optics Express**, v. 22, n. 19, p. 22456, 2014.

REYNA, A. S.; JORGE, K. C.; DE ARAÚJO, C. B. Two-dimensional solitons in a quintic-septimal medium. **Physical Review A**, v. 90, n. 6, 2014.

REYNA, A. S.; RUSSIER-ANTOINE, I.; BERTORELLE, F.; BENICHO, E.; DUGOURD, P.; ANTOINE, R.; BREVET, P.-F.; DE ARAÚJO, C. B. Nonlinear refraction and absorption of ag29 nanoclusters: Evidence for two-photon absorption saturation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 32, p. 18682–18689, 2018.

RODRIGUES, J. F. B.; DE SOUZA BRANDÃO, P. E.; GUIMARÃES, P. Q.; DE OLIVEIRA PINTO, M. R.; WELLEN, R. M. R.; FOOK, M. V. L. Aplicação de método estatístico no estudo da influência do peróxido de hidrogênio e do borohidreto de sódio na síntese de nanopartículas de prata (AGNPS). **Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

RODRIGUEZ, A.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; CASANOVE, M.-J.; LECANTE, P.; BRADLEY, J. S. Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. ligand-dependent structures. **Chemistry of Materials**, v. 8, n. 8, p. 1978–1986, 1996.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts? **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3757–3778, 2002.

ROY, A.; DAS, S.; SACHER, S.; MANDAL, S. K.; ROY, P. A rhodamine based biocompatible chemosensor for  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  ions: extraordinary fluorescence enhancement and a precursor for future chemosensors. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 47, p. 17594–17604, 2019.

RUIZ-CAÑAS, M. C.; CORREDOR, L. M.; QUINTERO, H. I.; MANRIQUE, E.; BOHÓRQUEZ, A. R. R. Morphological and structural properties of amino-functionalized fumed nanosilica and its comparison with nanoparticles obtained by modified stöber method.

**Molecules**, v. 25, n. 12, p. 2868, 2020.

SAHA, K.; AGASTI, S. S.; KIM, C.; LI, X.; ROTELLO, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2739–2779, 2012.

SAKTHISABARIMOORTHY, A.; JOSE, M.; DHAS, S. A. M. B.; DAS, S. J. Fabrication of Cu@Ag core-shell nanoparticles for nonlinear optical applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 6, p. 4545–4552, 2016.

SALVADÉ, Y.; PRZYGODDA, F.; ROHNER, M.; POLSTER, A.; MEYER, Y.; MONNERAT, S.; GLORIOD, O.; LLERA, M.; MATTHEY, R.; DI FRANCESCO, J.; GRUET, F.; MILETI, G. Interferometric measurements beyond the coherence length of the laser source. **Optics Express**, v. 24, n. 19, p. 21729, 2016.

SÁNCHEZ-DENA, O.; MOTA-SANTIAGO, P.; TAMAYO-RIVERA, L.; GARCÍA-RAMÍREZ, E. V.; CRESPO-SOSA, A.; OLIVER, A.; REYES-ESQUEDA, J.-A. Size- and shape-dependent nonlinear optical response of Au nanoparticles embedded in sapphire. **Optical Materials Express**, v. 4, n. 1, p. 92, 2013.

SCHAWLOW, A. L.; TOWNES, C. H. Infrared and optical masers. **Physical Review**, v. 112, n. 6, p. 1940–1949, 1958.

SCHUETTE, W. M.; BUHRO, W. E. Silver chloride as a heterogeneous nucleant for the growth of silver nanowires. **ACS Nano**, v. 7, n. 5, p. 3844–3853, 2013.

SHEIK-BAHAE, M.; SAID, A.; WEI, T.-H.; HAGAN, D.; STRYLAND, E. V. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

SHI, X.; CHANG, Q.; TONG, J.; FENG, Y.; WANG, Z.; LIU, D. Temporal profiles for measuring threshold of random lasers pumped by ns pulses. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 5325, 2017.

SHIM, S.; STUART, C. M.; MATHIES, R. A. Resonance Raman cross-sections and vibronic analysis of rhodamine 6G from broadband stimulated Raman spectroscopy. **Chem. Phys. Chem.**, v. 9, n. 5, p. 697–699, 2008.

SHOKUH FAR, A.; AFGHAHI, S. S. S. The heating effect of iron-cobalt magnetic nanofluids in an alternating magnetic field: application in magnetic hyperthermia treatment. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, 2013.

SILVA, S. M.; TAVALLAIE, R.; SANDIFORD, L.; TILLEY, R. D.; GOODING, J. J. Gold

coated magnetic nanoparticles: from preparation to surface modification for analytical and biomedical applications. **Chemical Communications**, v. 52, n. 48, p. 7528–7540, 2016.

SOROKIN, P. P.; LANKARD, J. R. Stimulated emission observed from an organic dye, chloro-aluminum phthalocyanine. **IBM Journal of Research and Development**, v. 10, n. 2, p. 162–163, 1966.

SPERLING, T.; BÜHRER, W.; AEGERTER, C. M.; MARET, G. Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions. **Nature Photonics**, v. 7, n. 1, p. 48–52, 2012.

STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.

STRACK, R. Improving optical coherence tomography. **Nature Methods**, v. 16, n. 10, p. 957–957, 2019.

SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 28, p. 65–108, 1987.

SUN, Y.; XIA, Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process. **Advanced Materials**, v. 14, n. 11, p. 833, 2002.

SUN, Y.-P.; RIGGS, J. E.; ROLLINS, H. W.; GUDURU, R. Strong optical limiting of silver-containing nanocrystalline particles in stable suspensions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 1, p. 77–82, 1999.

THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 15, p. 7610–7630, 2014.

TSUJI, M.; MATSUMOTO, K.; JIANG, P.; MATSUO, R.; TANG, X.-L.; KAMARU-DIN, K. S. N. Roles of Pt seeds and chloride anions in the preparation of silver nanorods and nanowires by microwave-polyol method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1-3, p. 266–277, 2008.

TSUTSUI, Y.; HAYAKAWA, T.; KAWAMURA, G.; NOGAMI, M. Tuned longitudinal surface plasmon resonance and third-order nonlinear optical properties of gold nanorods. **Nanotechnology**, v. 22, n. 27, p. 275203, 2011.

TUTT, L. W.; BOGGESS, T. F. A review of optical limiting mechanisms and devices using organics, fullerenes, semiconductors and other materials. **Progress in Quantum Electronics**, v. 17, n. 4, p. 299–338, 1993.

VIJAYAKUMAR, M.; PRIYA, K.; NANCY, F.; NOORLIDAH, A.; AHMED, A. Biosynthesis, characterisation and antibacterial effect of plant-mediated silver nanoparticles using artemisia nilagirica. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 235–240, 2013.

WAN, Y.; AN, Y.; DENG, L. Plasmonic enhanced low-threshold random lasing from dye-doped nematic liquid crystals with TiN nanoparticles in capillary tubes. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.

WANG, C.; WANG, J.; LI, M.; QU, X.; ZHANG, K.; RONG, Z.; XIAO, R.; WANG, S. A rapid SERS method for label-free bacteria detection using polyethylenimine-modified au-coated magnetic microspheres and au@ag nanoparticles. **The Analyst**, v. 141, n. 22, p. 6226–6238, 2016.

WANG, Y.; REN, F.; WANG, Q.; CHEN, D.; FU, D.; JIANG, C. Effect of ingredient concentration on structure and optical properties of cu nanoclusters. **Physics Letters A**, v. 357, n. 4-5, p. 364–368, 2006.

WANG, Z.; MENG, X.; CHOI, S. H.; KNITTER, S.; KIM, Y. L.; CAO, H.; SHALAEV, V. M.; BOLTASSEVA, A. Controlling random lasing with three-dimensional plasmonic nanorod metamaterials. **Nano Letters**, v. 16, n. 4, p. 2471–2477, 2016.

WANG, Z.; SHI, X.; WEI, S.; SUN, Y.; WANG, Y.; ZHOU, J.; SHI, J.; LIU, D. Two-threshold silver nanowire-based random laser with different dye concentrations. **Laser Physics Letters**, v. 11, n. 9, p. 095002, 2014.

WEERAWARNE, D. L.; GAO, X.; GAETA, A. L.; SHIM, B. Higher-order nonlinearities revisited and their effect on harmonic generation. **Physical Review Letters**, v. 114, n. 9, p. 093901, 2015.

WHITEHEAD, C. B.; ÖZKAR, S.; FINKE, R. G. LaMer's 1950 model for particle formation of instantaneous nucleation and diffusion-controlled growth: A historical look at the model's origins, assumptions, equations, and underlying sulfur sol formation kinetics data. **Chemistry of Materials**, v. 31, n. 18, p. 7116–7132, 2019.

WIERSMA, D. S. The physics and applications of random lasers. **Nature Physics**, v. 4, n. 5, p. 359–367, 2008.

WILEY, B.; SUN, Y.; MAYERS, B.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: The case of silver. **ChemistryA European Journal**, v. 11, n. 2, p. 454–463, 2005.

WU, D.; LIU, X.; LIU, L.; QIAN, W. Third-order nonlinear optical properties of gold

nanoshells in aqueous solution. **Applied Physics A**, v. 92, n. 2, p. 279–282, 2008.

XI ZHANG, Y.; HUA WANG, Y. Nonlinear optical properties of metal nanoparticles: a review. **RSC Advances**, v. 7, n. 71, p. 45129–45144, 2017.

XIA, Y.; XIONG, Y.; LIM, B.; SKRABALAK, S. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2008.

XU, J.; HU, J.; PENG, C.; LIU, H.; HU, Y. A simple approach to the synthesis of silver nanowires by hydrothermal process in the presence of gemini surfactant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 689–693, 2006.

XU, Y.; WEI, X.; REN, Z.; WONG, K. K. Y.; TSIA, K. K. Ultrafast measurements of optical spectral coherence by single-shot time-stretch interferometry. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, 2016.

YANG, R.; SUI, C.; GONG, J.; QU, L. Silver nanowires prepared by modified AAO template method. **Materials Letters**, v. 61, n. 3, p. 900–903, 2007.

YAO, K.; LIU, Y. Plasmonic metamaterials. **Nanotechnology Reviews**, v. 3, n. 2, 2014.

YASHCHUK, V. P. Coupled effect of stimulated raman scattering and random lasing of dyes in multiple scattering medium. **Laser Physics**, v. 25, n. 7, p. 075702, 2015.

YE, L.; LIU, B.; LI, F.; FENG, Y.; CUI, Y.; LU, Y. The influence of ag nanoparticles on random laser from dye-doped nematic liquid crystals. **Laser Physics Letters**, v. 13, n. 10, p. 105001, 2016.

YU, N.; CAPASSO, F. Flat optics with designer metasurfaces. **Nature Materials**, v. 13, n. 2, p. 139–150, 2014.

ZANG, W.; LI, G.; WANG, L.; ZHANG, X. Catalytic hydrogenation by noble-metal nanocrystals with well-defined facets: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 5, p. 2532–2553, 2015.

ZHANG, D.; QI, L.; YANG, J.; MA, J.; CHENG, H.; HUANG, L. Wet chemical synthesis of silver nanowire thin films at ambient temperature. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 5, p. 872–876, 2004.

ZHANG, H.; ZELMON, D. E.; DENG, L.; LIU, H.-K.; TEO, B. K. Optical limiting behavior of nanosized polyicosahedral gold-silver clusters based on third-order nonlinear optical effects. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 45, p. 11300–11301, 2001.

ZHANG, Q.; XIA, Z.; CHENG, Y.-B.; GU, M. High-capacity optical long data memory based on enhanced young's modulus in nanoplasmonic hybrid glass composites. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, 2018.

ZHANG, R.; KNITTER, S.; LIEW, S. F.; OMENETTO, F. G.; REINHARD, B. M.; CAO, H.; NEGRO, L. D. Plasmon-enhanced random lasing in bio-compatible networks of cellulose nanofibers. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 1, p. 011103, 2016.

ZHANG, X.; WEI, M.; LV, B.; LIU, Y.; LIU, X.; WEI, W. Sensitive colorimetric detection of glucose and cholesterol by using au@ag core-shell nanoparticles. **RSC Advances**, v. 6, n. 41, p. 35001–35007, 2016.

ZHANG, Z.; ZHANG, X.; XIN, Z.; DENG, M.; WEN, Y.; SONG, Y. Synthesis of monodisperse silver nanoparticles for ink-jet printed flexible electronics. **Nanotechnology**, v. 22, n. 42, p. 425601, 2011.

ZHAROV, V. P. Ultrasharp nonlinear photothermal and photoacoustic resonances and holes beyond the spectral limit. **Nature Photonics**, v. 5, n. 2, p. 110–116, 2011.

ZHENG, X.-J.; JIANG, Z.-Y.; XIE, Z.-X.; ZHANG, S.-H.; MAO, B.-W.; ZHENG, L.-S. Growth of silver nanowires by an unconventional electrodeposition without template. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 4, p. 629–632, 2007.

ZHOU, Y.; YU, S. H.; WANG, C. Y.; LI, X. G.; ZHU, Y. R.; CHEN, Z. Y. A novel ultraviolet irradiation photoreduction technique for the preparation of single-crystal ag nanorods and ag dendrites. **Advanced Materials**, v. 11, n. 10, p. 850–852, 1999.

ZIEGLER, J.; WÖRISTER, C.; VIDAL, C.; HRELESCU, C.; KLAR, T. A. Plasmonic nanostars as efficient broadband scatterers for random lasing. **ACS Photonics**, v. 3, n. 6, p. 919–923, 2016.

ZONG, R.; WANG, X.; SHI, S.; ZHU, Y. Kinetically controlled seed-mediated growth of narrow dispersed silver nanoparticles up to 120 nm: secondary nucleation, size focusing, and ostwald ripening. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 9, p. 4236, 2014.

ZYSK, A. M.; NGUYEN, F. T.; OLDENBURG, A. L.; MARKS, D. L.; BOPPART, S. A. Optical coherence tomography: a review of clinical development from bench to bedside. **Journal of Biomedical Optics**, v. 12, n. 5, p. 051403, 2007.

## APÊNDICE A – BIOGRAFIA

### *Habilitações acadêmicas*

Licenciatura plena em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco, em 2013, com trabalho de conclusão de curso intitulado “A utilização da estratégia webquest como contribuição para uma abordagem contextualizada no ensino de química”, orientada pelo prof. Dr. Marcelo Brito Carneiro Leão;

Mestrado em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco, em 2016, com dissertação intitulada “Crescimento e caracterizações de óxidos pela técnica MOCVD: aplicações em medicina e odontologia”, orientada pelo prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão;

Doutorado em andamento em Ciência de Materiais pela Universidade Federal de Pernambuco, sob a orientação do prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo.

### *Experiência profissional*

**2010 - 2013:** Bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência -PIBID

**2016 - 2016:** Bolsista do curso pré-vestibular da Universidade de Pernambuco -PREVUPE

**2017 - Atual:** Docente de química da Secretaria de Educação de Pernambuco -SEE-PE

## APÊNDICE B – LISTA DE PUBLICAÇÕES E CONFERÊNCIAS

### B.1 Lista de publicações

#### *Publicado*

1. OLIVEIRA, N. T. C.; SILVA-NETO, M. L. ; REYNA, A. S. ; DE ARAÚJO, C. B. Influence of the Fifth-Order Nonlinearity of Gold Nanorods on the Performance of Random Lasers. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 124, p. 10705-10709, 2020.\*
2. DE ARAÚJO, C. B. ; REYNA, A. S. ; OLIVEIRA, N. T. C. Controlling light with light in silver-nanospheres and gold-nanorods colloids. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, v. 13, p. 1e-16e, 2019.\*
3. OLIVEIRA, N. T. C.; OCAS, REYNA, A. S. ; FALCAO, E. H. L.; DE ARAÚJO, C. B. Light Scattering, Absorption and Refraction Due to High-Order Optical Nonlinearities in Colloidal Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, p. 12997-13008, 2019.\*
4. ESTOLANO, A. M. L.; LIMA, N. B.; JUNIOR, R.V. A. ; BELARMINO, M. K. D. L.; SILVA, A. I. S. ; NASCIMENTO, C. F. G. ; OLIVEIRA, N. T. C. ; LIMA, V. M. E. ; IORAS, R. U. F. ; OLIVEIRA, R. A.; LIMA, N. B. D. Concrete paving blocks: Structural, thermodynamic, fluorescence, optical and mechanical properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1184, p. 443-451, 2019.
5. DE MELO, R. P.; OLIVEIRA, N. T. C.; DOMINGUEZ, C. T.; GOMES, A. S. L. ; FALCÃO, E. H. L. ; ALVES, S. ; DA LUZ, L. L.; CHASSAGNON, R.; DE ARAÚJO, C. B.; SACILOTTI, M. Urchin-like artificial gallium oxide nanowires grown by a novel MOCVD/CVD-based route for random laser application. *Journal of Applied Physics*, v. 119, p. 163107, 2016.
6. VIEIRA, A. M.; OLIVEIRA, N. T. C.; DE ARAÚJO, C. B.; MARTINS, W. S.; de OLIVEIRA, R. A.; REYNA, A. S. Influence of light disorder on the spatial coherence of the coupled regime of stimulated Raman scattering and random lasing. *The Journal of Physical Chemistry C*, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c00266.\*

#### *Submetido*

1. OLIVEIRA, N. T. C.; VIEIRA, A. M.; DE ARAÚJO, C. B.; MARTINS, W. S.; de OLIVEIRA, R. A.; REYNA, A. S. Light disorder as a new degree of randomness for improve the performance of random lasers. Submitted to *Phys. Rev. Lett.*\*

---

\*Artigos que contemplam o conteúdo referente aos trabalhos desenvolvidos nesta tese.

2. NARANJO-RIAÑO, L. P., OLIVEIRA, N. T. C., KASSAB, L. R. P., DE ARAÚJO, C. B. Optical properties of  $B_2O_3$ - $CaF_2$  glass-ceramics doped with silver nanoparticles and praseodymium ions. Submitted to *Journal of Luminescence*.
3. VIEIRA, A. M., OLIVEIRA, N. T. C., SILVA, K. T. P. B. , AND REYNA, A. S. Influence of the morphology and size of plasmonic nanoparticles on solar energy harvesting and solar distillation: simulation and experiments. Submitted to *Solar Energy Materials and Solar Cells*.

## B.2 Lista de conferências

1. XVII Brazil MRS Meeting. High-Order Nonlinearities of Gold Nanorods with Different Aspect Ratios in the Picosecond Regime. 2018. (Congresso).
2. II Simpósio Nacional de Física e Aplicações. High-order nonlinearities of gold nanorods with different aspect ratios in the picosecond regime. 2019.
3. I workshop em Ciência de Materiais. Não linearidades de altas ordens de nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto no regime de picossegundos. 2019.
4. XXXIV Encontro de Físicos do Norde e Nordeste. Controlling random lasers performance by exploiting the cooperative influence of the longitudinal and transverse surface plasmons in gold nanorods. 2019.
5. Conference on Lasers and electro-Optics (CLEO). 2020.
6. I Workshop Internacional do Programa de pós-graduação em Engenharia Física da UFRPE. Influence of the gold nanorods aspect ratio on the performance of random lasers. 2020.
7. OSA Advanced Photonics Congress. 2020.