

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

# DINÂMICA ULTRA-RÁPIDA EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

**Marcio Heraclito Gonçalves de Miranda**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos pré-requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

**Banca examinadora:**

Prof. Lúcio Hora Acioli (Orientador-UFPE)  
Prof. Marcos Assunção Pimenta (DF/UFMG)  
Prof. Cid Bartolomeu Araújo (DF/UFPE)

Recife, 21 de maio de 2004



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física - CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone ( ++ 55 81 ) 3271-8449/3271-8450 - Fax ( ++ 55 81 ) 3271-0359  
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

---

**Marcio Heraclito Gonçalves de Miranda**

### DINÂMICA ULTRA-RÁPIDA EM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Lucio Hora Acioli (Presidente e Orientador), Cid Bartolomeu de Araujo, ambos da Universidade Federal de Pernambuco e Marcos Assunção Pimenta da Universidade Federal de Minas Gerais consideram o candidato:

( ) Aprovado com Distinção

(X) Aprovado

( ) Reprovado

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos vinte e um dias do mês de maio de 2004.

Prof. Lucio Hora Acioli  
Presidente e Orientador

Prof. Cid Bartolomeu de Araujo

Prof. Marcos Assunção Pimenta

À minha mãe *Leda*, ao meu irmão *Marcelo*,  
e a minha querida *Fabiana*.

# Agradecimentos

Esta dissertação foi fruto de dois anos, um mês e vinte e um dias de trabalho e a realização desta não teria sido possível sem a ajuda de muitas pessoas, às quais gostaria de agradecer. Agradeço ao Professor Lúcio pela atenção, paciência, boa vontade em me orientar e por me ensinar tantas coisas.

Ao professor Cid pelas discussões sobre a tese.

Aos companheiros Edilson e Joatan pelas discussões, pelo apoio e por suas abençoadas amostras de colóides de prata.

Aos funcionários: Ana Maria Caldeira, Joaquim, Virginia, Paula, Aziel, Ricardo, João Carlos, Carlos, Blenio, Bio, João, Humberto, Seu Ivo, André Bazante, Marcos e Cristina, pela boa vontade em prestar todos os serviços.

Aos professores: José W. Tabosa, Fernando Moraes, Glauco, Rios, Sandra Vianna, Anderson, José Américo, Giovani Vasconcelos, Sérgio Coutinho, Maurício Coutinho, Flávio Aguiar, Antônio Azevedo, Ricardo Emmanuel, Jairo Rolim e Sérgio Rezende pela minha formação.

Aos grandes companheiros e amigos: Luis H. V. Leão, José Augusto C. Filho, Mathias J. Rufino, Carlos André Batista, Mario Ramos, Fred, Sérgio Apolinário, Petrúcio, Washington e Francisco Vieira pela amizade e pela ajuda em alguns momentos de dificuldade.

Aos amigos: Marcelo (filosofia), Tiba, Zinha, Patrícia, Lidse, Eduardo(cubano), Paula Coutinho, Marina, Fernando Parísio, Laércio, Israel, Alexandre Carvalho, Carlos Alberto, Antônio de Pádua, Pedro Hugo, Ailton, Wilton, Renê, Antônio Sandoildo, Caio,

Clessio Leão, Wilson, Eduardo, Roberto Lázaro, Helinando, Eroni e Lincoln pela sorte que desejaram a mim.

Aos amigos da Óptica: Carlos André Bosco, Whualkuer, Helena, Ferraz, Marcio, Edilberto, Paulo Renato, Mariana, Cláudio Florídia, Mike, Diego, Luis Arturo, Renato, Sergio Barreiro, John Fred, Hugo e Érika pela ajuda, incentivo e apoio.

A minha mãe Leda por todo amor, atenção e por ter possibilitado a minha formação.

Ao meu irmão Marcelo pelo amor, pela amizade, pelo incentivo e por todo apoio que sempre me deu.

A minha noiva Fabiana pelo amor, paciência e por sua brilhante companhia.

A Liane pelo apoio e pela amizade.

A todos os meus parentes pela força que me deram.

Ao apoio financeiro da CAPES e do CNPQ.

# Resumo

O objetivo desta dissertação é o estudo da dinâmica ultrarápida de colóides de nanopartículas de prata suspensas em água e as alterações desta dinâmica quando os colóides são modificados por ablação a laser.

O processo de ablação a laser desenvolvido pelos membros do Grupo de Óptica do DF-UFPE que forneceram as amostras permite modificar a distribuição de tamanhos e formas das nanopartículas de prata em solução. Nesta dissertação estudamos como estas modificações alteram a resposta ultrarápida deste tipo de sistema, através da técnica de excitação-prova. Nos experimentos descritos aqui, usamos uma variação desta técnica em que as frequências centrais dos pulsos de excitação e sonda são  $\omega$  e  $2\omega$ , respectivamente. Com isto a excitação deve-se a um processo de absorção intrabanda (absorção por portadores livres) e a frequência do feixe de sonda está próxima da frequência do plasmon. Além disto, realizamos medidas com diferentes polarizações do pulso de sonda, para estudar a anisotropia induzida pelo pulso de excitação. Variando o comprimento de onda do feixe de prova em torno das frequências de ressonância dos plasmons das nanopartículas, foi possível verificar que a anisotropia induzida aumenta para fótons de menor energia, principalmente no caso das amostras não-tratadas por ablação. Com relação aos tempos de relaxação, que são da ordem de 1 ps, verificamos sensíveis alterações ao comparamos colóides antes e depois do processo de ablação.

Para explicar as principais diferenças entre os colóides tratados e os não-tratados desenvolvemos um modelo simples que leva em conta a interação entre nanopartículas elipsoidais e o pulso de excitação. A dinâmica da população eletrônica excitada é tra-

tada usando o modelo de duas temperaturas, em que os elétrons possuem uma temperatura  $T_e$ , maior que a temperatura da rede cristalina,  $T_r$ , e que estes dois sistemas trocam calor e eventualmente termalizam. Isto permite descrever o comportamento da ressonância de plasmon em função do tempo, e explicar nossas observações experimentais.

Também descrevemos um modelo bi-modal para os tamanhos das partículas, mostrando que há a possibilidade de que as partículas maiores dominem o espectro de absorção linear e as menores dominam o espectro de absorção não-linear.

# Abstract

The objective of this dissertation is to study the ultrafast dynamics of silver nanoparticles colloids its alterations when the colloid are modified by laser ablation.

The laser ablation process, developed by members of the Optical Group of DF-UFPE who supplied the samples, allow us to modify the distribution of sizes and forms of the silver nanoparticles in solution. In this work we studied how these modifications change the ultrafast response system, through the pump-probe technique. In the experiments described here, we used a variation of this technique where the central frequencies of the pump and probe pulse are  $\omega$  and  $2\omega$ , respectively. The excitation is due to intraband absorption process (absorption by free carries) and the probe frequency is close to the plasmon frequency. Besides, we performed measurements with different polarizations of the probe pulse, to study the induced anisotropy created by excitation pulse. Varying the probe pulse wavelength close to the plasmon resonance frequency of the nanoparticles, it was possible to verify that the induced anisotropy increases for smaller energy photons, mainly in the pristine samples. Concerning the relaxation times, which are the order of 1 ps, we verified sensitive alterations for colloid before and after the ablation process.

To explain the principal differences between the laser-ablated and pristine samples we have developed a simple model that regards the interaction between ellipsoidal nanoparticles and excitation pulse. The electronic population dynamics excited is treated using the two temperature model, in which the electrons have a temperature  $T_e$ , larger than the temperature of the crystalline

lattice,  $T_r$ , and these two systems change heat and eventually thermalize. This allows us to describe the behavior of the plasmon resonance as a function of the time, and to explain our experimental observations.

We also describe a bi-modal model for the sizes of the particles, showing the possibility that the larger particles dominate the linear absorption spectrum and the smaller particles dominate the nonlinear absorption spectrum.

# Lista de Figuras

1.1	Polarizações do experimento de excitação-prova e colóide de Ag . . . . .	21
1.2	Esquema de travamento de modos ativo e passivo . . . . .	24
1.3	Diagrama dos modos (a) numa cavidade vazia, (b) a largura de ganho do meio do laser e (c) o espectro resultante devido à limitação imposta pela largura $\Delta\nu_g$ . . . . .	25
1.4	(a) N=10 modos: pulso relativamente largo acompanhado de uma série de pequenas oscilações; (b)N=100 modos: largura temporal diminui por um fator de 10 e o pico da intensidade aumenta por um fator de 100 . . . . .	27
1.5	Sistema para medição da auto correlação de segunda ordem para a determinação da largura temporal de pulsos ultracurtos [6] . . . . .	28
1.6	Medida de autocorrelação de um pulso em $\lambda = 800nm$ e com $\Delta\lambda = 10nm$ . A largura temporal do pulso é de 110 fs, supondo um perfil gaussiano. [10] . . . . .	29
1.7	Ilustração que mostra como o experimento de excitação e sonda permite acompanhar a variação de reflexão $\Delta R$ ou da transmissão $\Delta T$ da intensidade do pulso de sonda no tempo. [9] . . . . .	30

1.8	Configuração experimental para medida com técnica de excitação e sonda . . . . .	31
1.9	<i>Função de auto correlação em azul, função resposta do material em vermelho e a convolução destas duas funções em preto.</i> . . . . .	33
1.10	Três fases de relaxação dos elétrons opticamente excitados num metal. $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac. (a) Absorção de fótons, em $t = 0$ , gerando elétrons fora do equilíbrio. (b) Em $t = \tau_{ter.}$ , os elétrons alcançam o equilíbrio através de colisões elétron-elétron; formando, assim, uma distribuição de Fermi com uma temperatura $T_e$ . (c) Através do acoplamento elétron-fônon, os elétrons entram em equilíbrio com a rede em tempos da ordem de $\tau_{e-f}$ . O transporte de energia ocorre via difusão térmica.	35
2.1	Estrutura de banda da prata [14]. . . . .	38
2.2	Bandas $d$ e $s/p$ da prata [14]. . . . .	39
2.3	Distribuição eletrônica da prata: (a) distribuição imediatamente após perturbação; (b) redistribuição de energia; (c) distribuição quase termalizada.	40

2.4	(a) Seção transversal: perturbação com íons positivos indicados por sinais + e o mar de elétrons indicado pela superfície cinza. O metal é eletricamente neutro. (b) Cargas negativas uniformemente deslocadas por uma pequena distância $u$ . (c) O deslocamento $u$ estabelece uma densidade superficial de carga $-neu$ na superfície superior do metal e $+neu$ na superfície inferior, onde $n$ é a concentração de elétrons. O campo $E = neu/\epsilon_0$ é produzido dentro do metal, e tende a restaurar o mar de elétrons para sua situação de equilíbrio (a). . . . .	44
2.5	Esfera em um meio dielétrico submetida a um campo $\vec{E}$ . . . . .	46
2.6	Transição interbanda da prata: $\hbar\omega_{exc} \approx 1.55eV$ é a energia do pulso de excitação; $E_F$ é a energia do nível de Fermi da prata; $\hbar\Omega_{ib} \approx 4eV$ é a energia da transição interbanda. . . . .	57
2.7	Esboço do processo de relaxação depois da excitação de elétrons para fora do equilíbrio por um pulso ultra-curto, com fótons de energia $h\nu$ , em uma nanopartícula metálica. Os tempos de relaxação são: $\tau_{e-e}$ (relaxação interna do gas de elétron), $\tau_{e-f}$ (termalização elétron-rede) e $\tau_{f-m}$ (troca de energia entre partícula e o hospedeiro). . . . .	57
2.8	Nanopartícula no referencial do laboratório . . . . .	62
2.9	Primeira rotação: em torno do eixo $\hat{e}_3$ . . . . .	63
2.10	Segunda rotação: em torno do eixo $\hat{e}''_2$ . . . . .	64
2.11	Referencial do laboratório na base $\hat{e}$ ; Referencial da nanopartícula na base $\hat{e}'$ . . . . .	66

3.1	Coloide de Prata: (a) Antes do processo de ablação; (b) Posterior ao processo de ablação . . . . .	76
3.2	Relação entre o diâmetro das partículas e o número destas para a amostra tratada e não-tratada [J. J. Rodrigues Jr]. . . . .	77
3.3	Espectros de absorção linear: (a) Coloide de prata não tratado; (b) Coloide de prata tratado . . . . .	78
3.4	Modos de plasmon em nanopartículas de prata: quanto maior for a partícula, maior será o comprimento de onda e menor será a energia. . . . .	78
4.1	Configuração experimental . . . . .	81
4.2	O “PEM” é usado como um “chopper” . . . . .	83
4.3	Neste diagrama $\Delta\alpha$ é o sinal detectado e amplificado pelo “lock-in” . . . . .	84
4.4	Configuração das polarizações e componentes. . . . .	85
4.5	(a) Colóide tratado; (b) colóide não-tratado: $\Delta E_{exc} \approx 0.14eV$ ; $\Delta E_p \approx 0.28eV$ . . . . .	86
4.6	Medidas de transmissão transiente para potências do feixe de excitação que variam entre 1mW e 70mW: (a) componente perpendicular; (b) componente paralela. . . . .	86
4.7	Gráficos das amplitudes máximas da transmissão transiente em função da potência do feixe de excitação: (a) componente perpendicular; (b) componente paralela. . . . .	87
4.8	Filme fino de prata com 200Å de espessura: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do filme fino de prata . . . . .	89

4.9	Coloide de prata tratado: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do coloide de prata tratado	90
4.10	Coloide de prata não tratado: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do coloide de prata não tratado	91
4.11	Colóide não-tratado: sinais das componentes perpendiculares, em vermelho; sinais das componentes paralelas, em azul. As linhas pretas são os ajustes teóricos	92
4.12	Colóide tratado: sinais das componentes perpendiculares, em vermelho; sinais das componentes paralelas, em azul. As linhas pretas são os ajustes teóricos	93
4.13	Na linha sólida, o $\tau_{e-f}$ é calculado teoricamente na referência [31]. Esta é a curva importante para nossa análise, mostrando que as partículas com $\tau \approx 750fs$ possuem diâmetros de aproximadamente 10 nm e as partículas com $\tau \approx 930fs$ possuem diâmetros que estão acima de 30 nm. Os outros pontos e linhas não são relevantes para a nossa análise	96
4.14	Gráficos dos sinais das diferenças de transmissão entre as componentes paralela e perpendicular para o colóide tratado em azul, e não tratado em vermelho, para energias entre 3.06eV e 2.94eV.	97

4.15	A curva formada pelos círculos abertos em preto é o espectro de absorção linear do colóide tratado; a curva em vermelho é o ajuste teórico feito pela equação (4.4) na curva em preto; a linha violeta, representa uma simulação do espectro de absorção linear perturbado pelo feixe de excitação. . . . .	99
4.16	A linha vermelha é o ajuste teórico feito pela equação (4.4) no espectro de absorção linear que é o gráfico com círculos abertos pretos; a linha cinza é uma simulação do espectro de absorção perturbado; a curva em azul é a diferença entre o espectro de absorção não perturbado (linha vermelha) e espectro perturbado (linha cinza); o retângulo azul é a faixa de variação de energias do pulso de prova onde $\Delta E \approx 0.28eV$ (2.94eV a 3.22eV). . . . .	100
4.17	Em preto temos as derivadas dos espectros de absorção linear; para as duas figuras temos as amplitudes da função resposta da componente perpendicular, representada pelos quadrados em vermelho, e componente paralela, representada pelos círculos em azul para os casos: (a) colóide tratado e (b) colóide não-tratado. . . . .	102

# Lista de Tabelas

1.1	Exemplos de perfis do pulso [8]. . . . .	29
4.1	Valores dos comprimentos de onda e energias dos fótons de excitação e prova. . . . .	82
4.2	Valores das amplitudes das componentes paralela e perpendicular da amostra tratada e não tratada obtidos a partir dos ajustes teóricos. . . . .	94

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>18</b>
1.1	Geração de Pulsos Ultracurtos . . . . .	23
1.1.1	Travamento de Modos . . . . .	23
1.1.2	Caracterização de Pulsos Ultracurtos . . . . .	27
1.2	Técnica de Excitação e Sonda . . . . .	28
1.2.1	Teoria . . . . .	30
1.2.2	Excitação e Prova em Metais . . . . .	33
<b>2</b>	<b>Dinâmica Eletrônica em Metais Nobres</b>	<b>37</b>
2.1	Introdução . . . . .	37
2.2	Função Dielétrica Para um Gás de Elétrons . . . . .	39
2.2.1	Relação de Dispersão Para Ondas Eletromagnéticas . . . . .	42
2.2.2	Modos de Plasmon de uma Esfera . . . . .	45
2.2.3	Modos de Plasmon num Elipsoide . . . . .	49
2.3	Ressonância de Plasmon de Superfícies . . . . .	51
2.4	Dinâmica Eletrônica Ultra-Rápida . . . . .	55
2.4.1	Dinâmica da Ressonância de Plasmons de Superfície . . . . .	58
2.5	Resposta Não-Linear: Contribuição Interbanda . . . . .	59
2.6	Resposta Não-Linear: Contribuição Intrabanda . . . . .	60
2.7	Propriedades Ópticas de Nanopartículas Metálicas . . . . .	61
2.7.1	Propriedades Lineares . . . . .	62
2.7.2	Ângulos de Euler . . . . .	63
2.7.3	Propriedades Não-Lineares . . . . .	68

---

<b>3</b>	<b>Colóides de Nanopartículas de Prata</b>	<b>74</b>
3.1	Introdução . . . . .	74
3.2	Preparação da Amostra . . . . .	74
3.3	Caracterização da Amostra . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Resultados Experimentais</b>	<b>80</b>
4.1	Introdução . . . . .	80
4.2	Experimento . . . . .	81
4.3	Resultados Experimentais . . . . .	85
4.4	Análise dos Resultados . . . . .	94
4.4.1	Discussão Sobre a Relação Entre o Espectro de Absorção Linear e Não-Linear . . . . .	98
4.4.2	Modelo Bi-modal Para a Distribuição de Ta- manhos . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>106</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>108</b>
<b>A</b>	<b>Cálculo de Valores Médios</b>	<b>108</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>111</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Nanotecnologia, nanociência, nanoestruturas, nanopartículas são alguns dos termos bastante usados na literatura de ciência dos materiais. Mas por que os materiais nanoestruturados e os processos que ocorrem nos mesmos são tão interessantes? Do ponto de vista do público em geral, a nanotecnologia aparece como uma possibilidade para a fabricação de máquinas miniatura com as quais seria possível viajar através do corpo humano e reparar algumas células ou tecidos ou para construir pequenos supercomputadores. Contudo, materiais nanoestruturados possuem aplicações em outras áreas como na química, biologia e física [1].

Nesta tese apresentaremos resultados relativos às propriedades ópticas de nanopartículas de prata em suspensão num líquido. Este é um tema bastante antigo na verdade. Em 1857, Faraday publicou um trabalho onde foi feito um estudo sistemático sobre a síntese e a cor de um colóide de ouro, onde este colóide consiste de partículas muito pequenas de ouro em suspensão num meio líquido. Desde então, muitos artigos têm sido publicados falando sobre síntese, modificação e propriedades de nanopartículas metálicas, usando uma grande variedade de solventes e outros substratos. Estes estudos não somente levam ao conhecimento das técnicas para a preparação de nanopartículas metálicas com tama-

---

nho e formato desejado mas também, para a compreensão de suas características físico-químicas que determinam o comportamento destes sistemas.

Uma das características interessantes das nanopartículas metálicas é a dependência das suas propriedades ópticas com seus tamanhos e formatos. Uma amostra espessa (“bulk”) de ouro tem a cor amarelada quando reflete luz, mas num filme fino com 300 Å de espessura de Au tem cor azul quando transmite luz. Por outro lado, quando temos amostras compostas de uma coleção de partículas nanométricas esta cor azul vai mudando até laranja, passando por várias tonalidades como roxo e vermelho, quando o diâmetro das nanopartículas é reduzido até  $\approx 3nm$ . Estes efeitos acontecem por causa das variações na frequência de *ressonância de plasmons de superfície (RPS)*, que é a frequência na qual os elétrons de condução oscilam em resposta ao campo elétrico da radiação eletromagnética incidente. Contudo, somente metais com elétrons livres (essencialmente Au, Ag, Cu e os metais alcalinos) possuem ressonância de plasmon no espectro visível. Nanopartículas alongadas, como elipsoides e nanovaras (“nanorods”) exibem duas bandas de plasmon distintas relacionadas às oscilações eletrônicas transversal e longitudinal. A oscilação longitudinal é sensível à razão entre os eixos das partículas (“aspect ratio”) [2], de forma que partículas com pequenos desvios de uma geometria esférica podem levar a grandes variações de cor. Além das propriedades de uma única partícula, a vizinhança na qual as partículas metálicas estão dispersas também é relevante para as propriedades ópticas.

Neste trabalho, estudamos um colóide com nanopartículas de prata que possuem uma determinada dispersão no formato e nos tamanhos de suas partículas. Este colóide passa por um tratamento por **ablação a laser**, onde as partículas do colóide sofrem perda de massa quando um feixe de laser de Nd:YAG incide sobre estas partículas diminuindo a dispersão em seus formatos e

tamanhos.

Com este colóide em uma cubeta considere a seguinte situação: quando um feixe de laser com fótons de energia de  $\approx 1.55eV$  incide sobre este colóide, a distribuição eletrônica das nanopartículas sofre uma pequena perturbação em torno do nível de Fermi da banda s/p da prata. Em seguida, quando um outro feixe do mesmo laser com fótons de energia de  $\approx 3.1eV$  são transmitidos através do colóide, devido as alterações geradas pelo primeiro feixe na distribuição eletrônica, ocorre uma variação na transmissão do segundo feixe, ou seja, o feixe de **excitação** perturba a amostra e o feixe de **prova** sonda as alterações geradas pelo primeiro feixe nas partículas de prata. Esta técnica é chamada de **técnica de excitação-prova**. A distribuição eletrônica das nanopartículas de prata foi perturbada pelo feixe de excitação que retirou os elétrons do equilíbrio. Posteriormente estes elétrons voltarão ao equilíbrio em um determinado tempo. O laser que gera os dois feixes é um laser Ti:safira **pulsado** que ele gera pulsos ultracurtos com duração temporal de  $\approx 100fs$ . Com esta técnica e este laser podemos medir o que é chamado de **transmissão transiente**, que mede a variação da transmissão em função do atraso temporal relativo entre o pulso de excitação e prova. Desta forma, conseguimos obter os tempos em que os elétrons voltam para o equilíbrio que são chamados de **tempos de relaxação**. Assim podemos investigar a dinâmica ultra-rápida de relaxação eletrônica em nanopartículas de prata [3, 4]. Nosso objetivo neste trabalho é relacionar os tempos de relaxação com os formatos e tamanhos das nanopartículas do colóide de Ag antes e depois do tratamento por ablação a laser.

Podemos estudar anisotropia transiente induzida pelo feixe de excitação variando a polarização dos pulsos incidentes. Em nossa montagem estes pulsos possuem polarizações formando um ângulo de  $45^0$  entre si, como mostrado na figura (1.1) e nos detectores, medimos a variação da transmissão das componentes paralela e

perpendicular do pulso de prova em relação ao pulso de excitação. Comparando os sinais destas componentes, observamos diferenças em suas dinâmicas que podemos associar às formas e tamanhos das partículas de Ag.

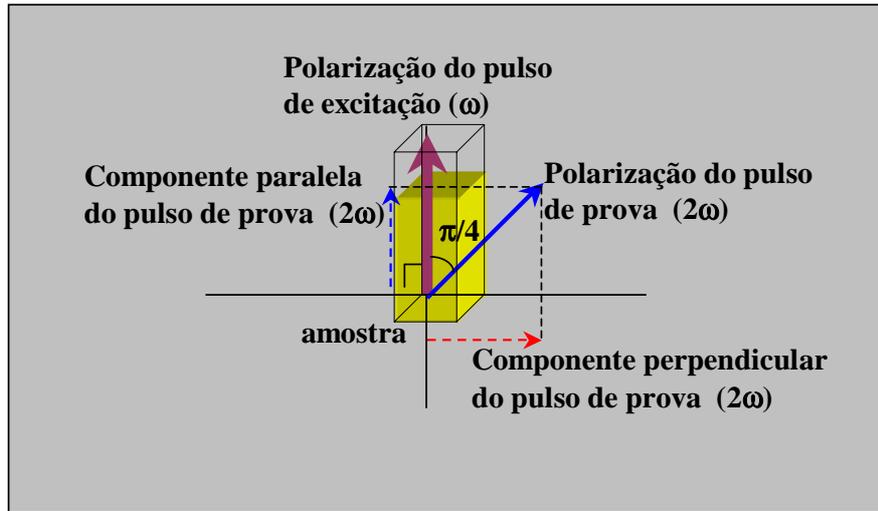


Figura 1.1: Polarizações do experimento de excitação-prova e colóide de Ag

O objetivo do capítulo 1 é descrever de forma simples a geração de pulsos ultra-curtos num laser de Ti:safira. Com a manipulação destes pulsos, através da técnica de excitação-prova é possível monitorar em tempo real a dinâmica eletrônica em metais nobres.

No capítulo 2 faremos uma descrição de alguns aspectos teóricos do nosso experimento. No momento em que o pulso de excitação perturba a distribuição eletrônica das partículas de prata, ele induz transições da banda d para a banda s/p de condução e também induz transições na banda s/p, onde no primeiro caso, são chamadas de transições interbanda e no outro de intrabanda. A relação destas transições com a função dielétrica é descrita pelo modelo de Drude. Posteriormente descrevemos os modos de oscilação eletrônica coletiva ou modos de plasmons, tratando estes modos em diferentes situações como numa superfície e num volume (esferas e elipsóides), e da dinâmica ultra-rápida destes

modos. No final do capítulo, falaremos sobre as propriedades lineares e não-lineares das nanopartículas de Ag, onde calculamos a transmissão transiente para partículas elipsoidais e esféricas.

No capítulo 3 apresentaremos o processo de fabricação e as principais características destes colóides. Os colóides estudados por nós foram produzidos por J. J. Rodrigues Jr, E. L. Falcão Filho e Professor Cid B. Araújo do grupo de Óptica Não-Linear do DF/UFPE. Estes colóides passam por um tratamento de ablação a laser através do qual a distribuição dos tamanhos e formas das partículas torna-se mais homogênea do que no caso da amostra não tratada. O espectro de absorção linear para a amostra antes e depois do tratamento é apresentado mostrando a ressonância de plasmon de superfície e suas diferenças.

No capítulo 4 temos a apresentação dos resultados experimentais, onde começamos pela descrição dos detalhes da configuração experimental, depois apresentamos as medidas de transmissão transiente para as componentes perpendicular e paralela num filme fino de Ag e no colóide de Ag tratado e não-tratado, para energias do pulso de prova que variam de 2.94eV até 3.22eV de 40 em 40meV e comparamos estes resultados para evidenciar as diferenças nestas três amostras. Foram realizados ajustes teóricos para os resultados dos colóides tratado e não-tratado, onde obtemos os tempos de relaxação eletrônica e as amplitudes das respostas do material. Na análise destes resultados é descrito como relacionamos os tempos de relaxação das amostras tratadas e não-tratadas aos diâmetros das nanopartículas de Ag, discutimos a relação entre o espectro de absorção linear e não-linear do colóide e descrevemos um modelo bi-modal para os tamanhos das nanopartículas.

No último capítulo, temos a conclusão e as perspectivas futuras que podem ser exploradas à partir das idéias apresentadas neste trabalho.

## 1.1 Geração de Pulsos Ultracurtos

Aqui apresentaremos, de forma resumida, alguns aspectos sobre o processo de geração de pulsos ultracurtos de luz. Os assuntos abordados serão travamento de modos e caracterização de pulsos ultracurtos.

### 1.1.1 Travamento de Modos

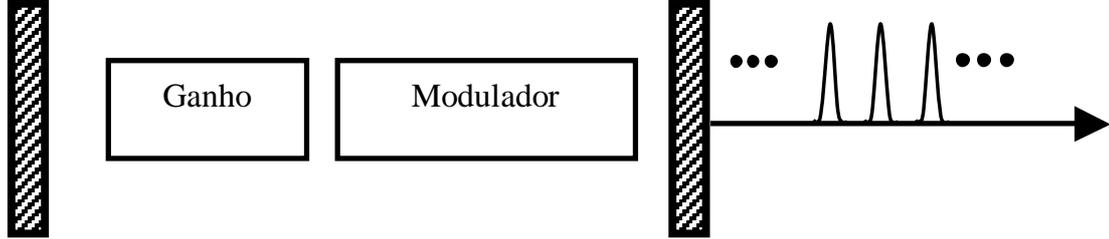
A principal técnica usada na geração de pulsos ultracurtos é o travamento de modos do campo eletromagnético dentro da cavidade do laser [5, 6]. Existem dois tipos de travamento de modos: ativo e passivo. No primeiro caso, a radiação na cavidade do laser é modulada por um sinal de uma fonte externa, sincronizado com a circulação do pulso dentro da cavidade. No segundo caso, a própria radiação modula a sua amplitude através de um efeito linear intrínseco da cavidade, que torna as perdas menores para valores mais altos da intensidade circulante. Estes dois mecanismos estão ilustrados na figura (1.2).

Para compreender melhor o travamento de modos, consideramos um laser com cavidade ressonante de comprimento  $L$ , onde é possível a oscilação de vários modos longitudinais do campo eletromagnético (ver figura (1.3(a))), cuja separação em frequência é:

$$\nu_n - \nu_{n-1} \equiv \nu_c = \frac{c}{2L}, \quad (1.1)$$

onde  $c$  é a velocidade da luz,  $n$  é o índice relativo ao  $n$ -ésimo modo da cavidade  $\nu_c$  é a taxa de repetição do laser. Na verdade, nem todos os modos oscilam porque a condição de oscilação depende do tipo de cavidade do laser, dos elementos intracavidade que limitam o número de modos e da largura da curva de ganho do meio laser. É possível estimar o número máximo  $N$  de modos em operação, conhecendo a largura de linha do meio laser,  $\Delta\nu_g$ ,

(a) Travamento ativo de modos



(b) Travamento passivo de modos

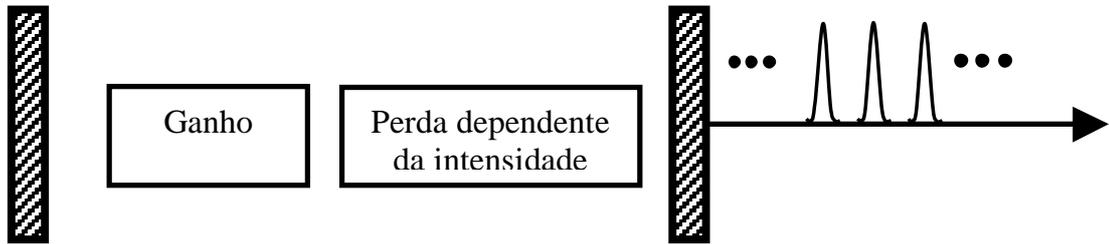


Figura 1.2: Esquema de travamento de modos ativo e passivo

já que  $N \approx \Delta\nu_g/\nu_c$ . Na figura (1.3(c)) vemos que o número de modos permitidos dentro da envoltória é limitado pela largura de ganho do laser. Num laser de femtossegundos,  $N$  é da ordem de  $10^5$ - $10^6$ .

No domínio temporal, o campo elétrico na saída do laser é dado pela soma de todos os modos permitidos pela cavidade:

$$E(t) = \sum_n E_n \exp(i[2\pi\nu_n t + \phi_n(t)]), \quad (1.2)$$

onde  $\nu_n$  é uma frequência de referência arbitrária igual a  $nc/2L$ ,  $n$  é um número inteiro e  $\phi_n$  é a fase do  $n$ -ésimo modo. Dizemos que o travamento de modos acontece quando as amplitudes e as fases dos modos mantêm uma relação fixa entre si, resultando na geração de um trem de pulsos. Quanto maior o número de modos travados, menor será a largura temporal do pulso. Para comprovar esta afirmação, suponha que as fases sejam nulas e as

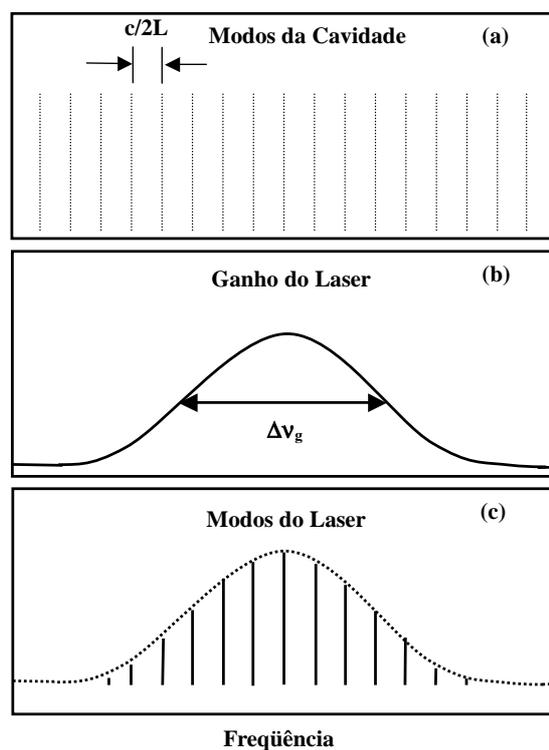


Figura 1.3: Diagrama dos modos (a) numa cavidade vazia, (b) a largura de ganho do meio do laser e (c) o espectro resultante devido à limitação imposta pela largura  $\Delta\nu_g$

amplitudes para os  $N$  modos sejam constantes e iguais a  $E_0$ . O campo resultante na saída é igual a

$$E(t) = \sum_{-(N-1)/2}^{(N-1)/2} E_n \exp(i[\omega_0 - n\Delta\omega]t) = E_0 e^{i\omega_0 t} \left[ \frac{\text{sen}(N\Delta\omega t/2)}{\text{sen}(\Delta\omega t/2)} \right]. \quad (1.3)$$

Da expressão acima podemos obter a intensidade,  $|E(t)|^2$ , então

$$I(t) = I_0 \left[ \frac{\text{sen}(N\Delta\omega t/2)}{\text{sen}(\Delta\omega t/2)} \right]^2. \quad (1.4)$$

Com isto o feixe emitido pelo laser será formado por um trem de pulsos com período  $T_r = 2\pi/\Delta\omega = 2L/c$ . A largura temporal de cada pulso é aproximadamente  $\tau_p = T_r/N$ , e substituindo a expressão de  $T_r$  e de  $N \approx \Delta\nu_g/\nu_c$ , temos que a largura temporal do pulso é aproximadamente igual ao inverso da largura espectral do laser,

$$\tau \approx 1/\Delta\nu_g. \quad (1.5)$$

O efeito do número de modos  $N$  sobre a largura temporal do pulso e de sua intensidade é mostrado na figura (1.4). Para  $N=10$  modos, observa-se um pulso relativamente longo acompanhado de oscilações durante o intervalo inter-pulsos. Quando aumentamos o número de modos acoplados para  $N=100$  modos, o pulso encurta e a intensidade aumenta, ao mesmo tempo que o intervalo inter-pulsos se torna bastante limpo.

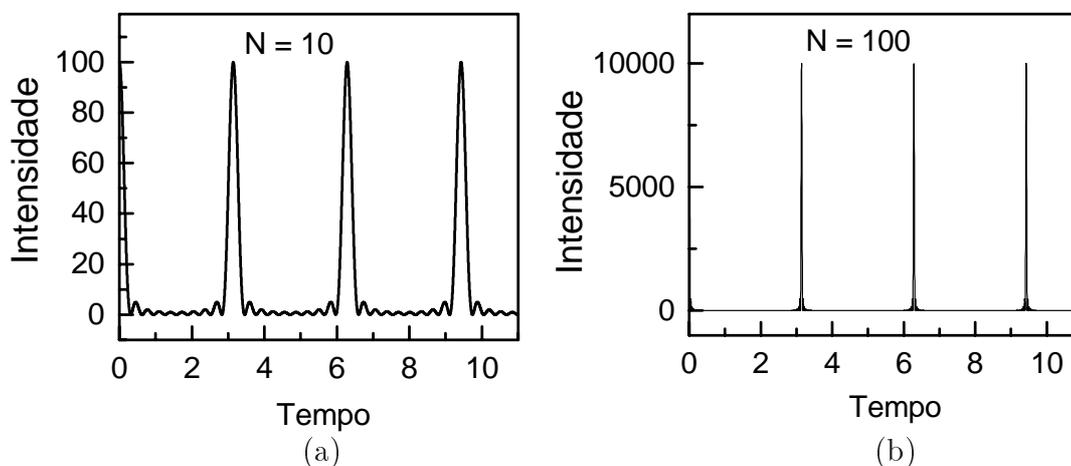


Figura 1.4: (a)  $N=10$  modos: pulso relativamente largo acompanhado de uma série de pequenas oscilações; (b)  $N=100$  modos: largura temporal diminui por um fator de 10 e o pico da intensidade aumenta por um fator de 100

### 1.1.2 Caracterização de Pulsos Ultracurtos

Uma das técnicas mais utilizadas para medir a largura temporal de um pulso é a autocorrelação de intensidades por geração de segundo harmônico [7, 6]. Neste tipo de medida é determinada a função de autocorrelação de segunda ordem do pulso. Esta função contém a informação sobre a duração do pulso, que pode ser deduzida através da análise do sinal medido. A configuração experimental que utilizamos é não-colinear, o que permite obter um sinal livre de fundo (“background”) e está ilustrada na figura (1.5). Nesta montagem o pulso passa por um divisor de feixe, gerando dois pulsos que percorrem braços diferentes do autocorrelacionador. A seguir os pulsos são sobrepostos novamente e incidem sobre um cristal de BBO (*beta* –  $BaB_2O_4$ ) gerador de segundo harmônico, que emite uma quantidade de luz proporcional ao produto das intensidades dos dois pulsos incidentes. Deslocando o espelho de um dos braços, que está montado em uma linha de atraso óptico, varia-se o atraso relativo entre os dois pulsos, e assim muda-se a intensidade de luz gerada no cristal de segundo harmônico.

Quando os dois pulsos estão exatamente superpostos temporalmente (atraso zero) a quantidade de luz de segundo harmônico gerada é máxima, decaindo quando um dos pulsos se adianta ou atrasa com relação ao outro. O sinal registrado é proporcional à função de autocorrelação de segunda ordem,

$$G^{(2)}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t + \tau)dt. \quad (1.6)$$

À medida em que a linha de atraso desloca o espelho no braço móvel, o registro do sinal gerado produz uma curva com um pico central. A largura deste pico é proporcional à duração do pulso, sendo a constante de proporcionalidade dependente da forma exata do pulso. Na tabela (1.1) temos exemplos de alguns perfis de intensidade.

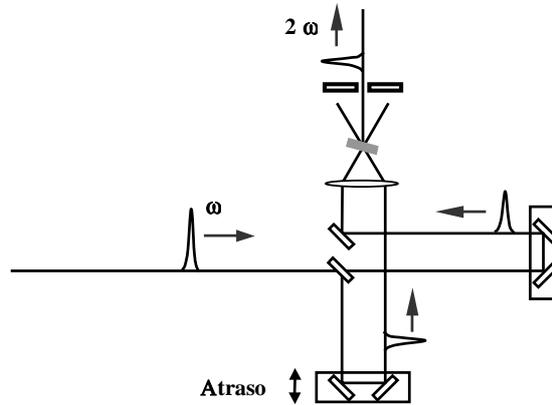


Figura 1.5: Sistema para medição da auto correlação de segunda ordem para a determinação da largura temporal de pulsos ultracurtos [6]

## 1.2 Técnica de Excitação e Sonda

Para o estudo de fenômenos ultra-rápidos em materiais é necessário usar medidas da variação de propriedades ópticas [6].

Envoltória do Campo	Perfil de Intensidade
Gaussiana	$\exp[-(4 \ln 2)(t/\tau_p)^2]$
Secante hiperbólica	$\operatorname{sech}^2(1.763t/\tau_p)$
Lorentziana	$[1 + (1.287t/\tau_p)^2]^{-2}$

Tabela 1.1: Exemplos de perfis do pulso [8].

Normalmente se monitora a variação da transmitância ou da reflectância da amostra em função do tempo, e através do uso de um modelo se relaciona a propriedade óptica medida a algum fenómeno físico. Para a obtenção de resolução temporal compatível com os pulsos ultracurtos disponíveis, usa-se técnicas de amostragem para a medição da propriedade óptica em questão.

Um pulso ultracurto incide sobre a amostra que se deseja estudar e induz uma modificação em alguma propriedade óptica, seja a transmitância ou reflectância (ver figura (1.7)). Um segundo

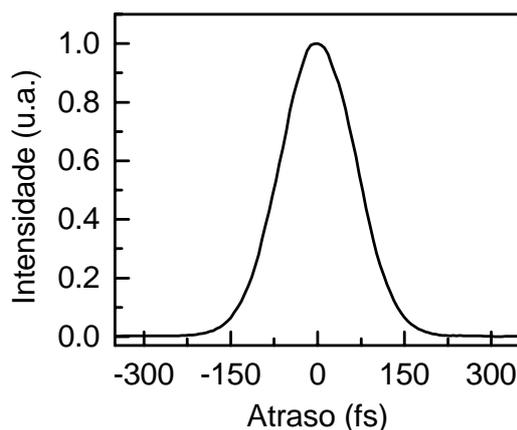


Figura 1.6: Medida de autocorrelação de um pulso em  $\lambda = 800\text{nm}$  e com  $\Delta\lambda = 10\text{nm}$ . A largura temporal do pulso é de 110 fs, supondo um perfil gaussiano. [10]

pulso, atrasado no tempo com relação ao primeiro é lançada sobre a amostra e uma fração da luz transmitida é medida. Variando-se lentamente o atraso relativo entre os dois pulsos pode-se mapear no tempo a variação da transmitância da amostra. Esta técnica também é conhecida como de excitação e prova ("pump and probe") ou excitação e sonda pois, um pulso inicial excita a amostra e o pulso secundário sonda a transmitância. O atraso entre os dois pulsos é produzido fazendo-se que percorram caminhos ópticos diferentes antes de chegarem à amostra.

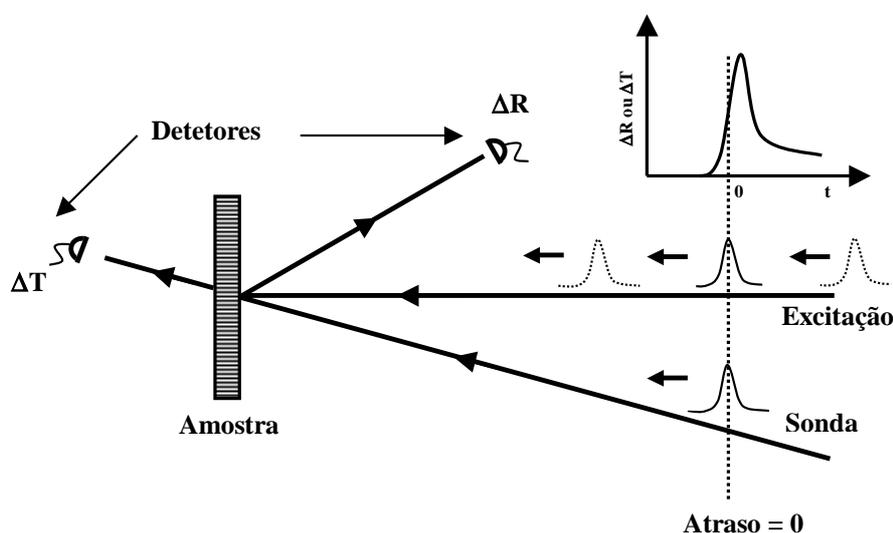


Figura 1.7: Ilustração que mostra como o experimento de excitação e sonda permite acompanhar a variação de reflexão  $\Delta R$  ou da transmissão  $\Delta T$  da intensidade do pulso de sonda no tempo. [9]

### 1.2.1 Teoria

Ainda que a técnica de excitação e prova seja conceitualmente simples, a análise dos resultados obtidos requer muito cuidado. No que segue, comentamos alguns aspectos básicos para a análise de experimentos de excitação e prova.

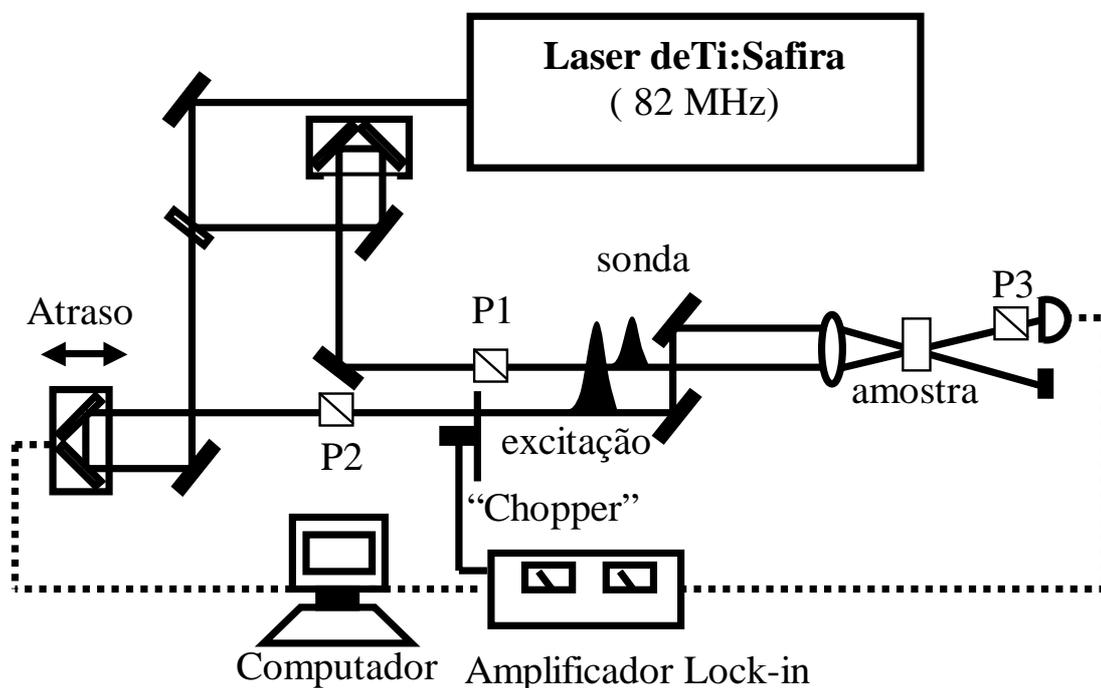


Figura 1.8: Configuração experimental para medição com técnica de excitação e sonda

Em geral considera-se que a resposta da amostra é linear com a intensidade do pulso de excitação. Supondo que a função resposta do meio é  $h(t)$ , a evolução temporal do coeficiente de absorção (por exemplo) modificado pelo pulso de excitação é [9]:

$$\Delta\alpha(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{exc}(t_1)h(t-t_1)dt_1, \quad (1.7)$$

onde  $\Delta\alpha(t)$  é a variação da absorção e  $I_{exc}$  é a intensidade do pulso de excitação. Dizemos que  $\Delta\alpha(t)$  é dada pela convolução da função resposta  $h(t)$  com a intensidade do pulso de excitação (ver equação (1.8)). Depois de excitar a amostra, o pulso de sonda chega na amostra com um atraso  $\tau$  relativo ao pulso de excitação e será modulado por  $\Delta\alpha(t)$ . Vamos dizer que a intensidade do pulso de sonda atrasado é  $I_{sonda}(\tau-t)$  e que a modulação em

função do atraso do pulso de sonda é  $\Delta I_{sonda}(\tau)$ . Supondo que o detector utilizado seja lento e que efetue, portanto, uma integral da intensidade do feixe transmitido, o sinal observado será dado por:

$$\Delta I_{sonda}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonda}(\tau - t_2) \Delta\alpha(t_2) dt_2, \quad (1.8)$$

significando que a modulação do sonda é função do atraso entre os pulsos de excitação e sonda  $\tau$ .

Se substituirmos (1.7) em (1.8) e definirmos uma nova variável  $t' = t_2 - t_1$ , obtemos:

$$\Delta I_{sonda}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{\infty} h(t') G(\tau + t') dt', \quad (1.9)$$

onde

$$G(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} I_{sonda}(\tau - t_2) I_{exc.}(t_2) dt_2, \quad (1.10)$$

é a função de autocorrelação do perfil da intensidade do pulso (ver equação (1.6)). A equação (1.9) mostra que o sinal de excitação e prova é dado pela convolução da função resposta da amostra com a função de autocorrelação do perfil da intensidade do pulso do laser, no caso em que o pulso de prova é uma réplica (atrasada) do pulso de excitação. Na figura (1.9), mostramos as curvas de autocorrelação, a curva da função resposta da amostra e a convolução da função de autocorrelação com a função resposta do material.

Devemos frisar que, em nossas medidas de excitação-prova, desprezamos efeitos coerentes pois, nos metais a polarização induzida pelo campo elétrico perde a memória de fase num período de tempo muito menor que a largura temporal do nosso pulso [10]. No entanto é possível que haja a presença de um *artefato coerente* [11], que ocorre em torno do atraso zero nos experimentos de excitação-prova.

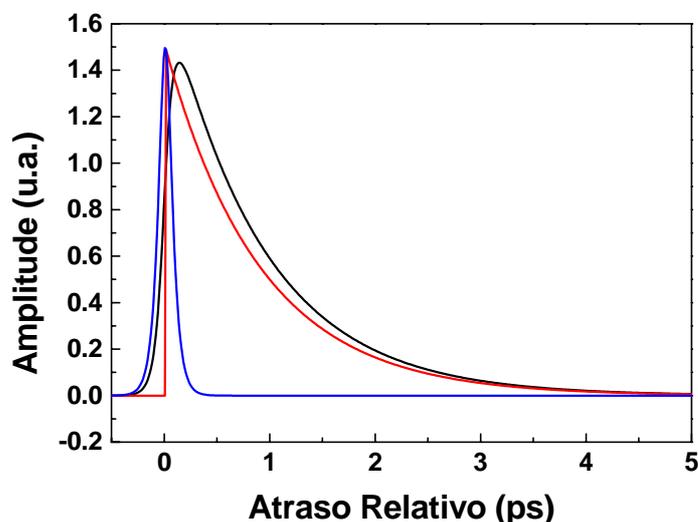


Figura 1.9: *Função de auto correlação em azul, função resposta do material em vermelho e a convolução destas duas funções em preto.*

### 1.2.2 Excitação e Prova em Metais

Os processos de interação elétron-elétron e elétron-fônon têm sido de grande interesse no estudo das propriedades de materiais. Esses processos foram amplamente investigados em quase-equilíbrio utilizando técnicas espectroscópicas no estado estacionário. Contudo, obtém-se apenas informações globais sobre o espalhamento eletrônico [12]. Com lasers de femtossegundos, é possível estudar a dinâmica desses processos mais detalhadamente usando técnicas resolvidas no tempo. Na técnica de excitação e prova, um pulso excita um conjunto de elétrons numa escala de tempo menor que a redistribuição interna de energia desses elétrons a sua interação com a rede. A relaxação deste sistema é monitorada por um pulso de sonda, que permite investigar a relação deste resfriamento eletrônico com as propriedades dos metais [13].

Numa visão simplificada, a ação do pulso de excitação é provocar um aumento na temperatura eletrônica, levando um grupo

de elétrons a uma temperatura  $T_e$  fora do equilíbrio com a rede. O sinal de uma amostra espessa detectado pelo pulso de prova é diretamente proporcional a variação de temperatura eletrônica,  $\Delta T_e$ . Esta técnica é chamada de *termo-modulação de femtossegundos*. Para compreender o processo de termo-modulação provocado por um laser de femtossegundos num metal, podemos ver a figura (1.10) e analisar passo a passo. A figura (1.10) descreve as seguintes fases:

- (a) Em  $t = 0$ , o pulso de excitação transfere energia para o gás de elétrons. A energia é depositada dentro do comprimento de penetração óptica do metal, que é tipicamente de 150 Å. O acoplamento da luz com os elétrons pode ocorrer de dois modos: no primeiro a excitação óptica induz transições interbanda, levando os elétrons de uma banda de menor energia para outra de energia mais alta. Outra possibilidade envolve a absorção por portadores livres e ocorre dentro da própria banda. Em ambos os casos, os elétrons estarão numa distribuição fora do equilíbrio ou não-termalizada (ver figura (1.10a)).
- (b) Os elétrons alcançam o equilíbrio térmico, através de colisões elétron-elétron, atingindo uma distribuição de Fermi caracterizada por uma temperatura  $T_e$ . Neste momento do processo, os elétrons ainda não entraram em equilíbrio com a rede, então  $T_e > T_r$ , onde  $T_r$  é a temperatura da rede. Além disso, a capacidade calorífica do gás de elétrons é muito menor que a da rede, sendo possível que  $T_e$  atinja várias centenas de graus kelvin acima da temperatura da rede. Devido a esse gradiente de temperatura os elétrons quentes irão difundir para regiões mais profundas da amostra. Após a passagem do pulso de excitação, teremos um sistema não-termalizado caracterizado por duas temperaturas,  $T_e$  e  $T_r$ . Todo esse processo de resfriamento eletrônico pode ser detectado pela

técnica de excitação sonda.

- (c) Podemos definir um terceiro intervalo de tempo no qual os elétrons e a rede alcançam o equilíbrio térmico. Neste caso o gradiente de temperatura é bem menor que no caso anterior, logo o transporte de calor da rede é bastante lento.

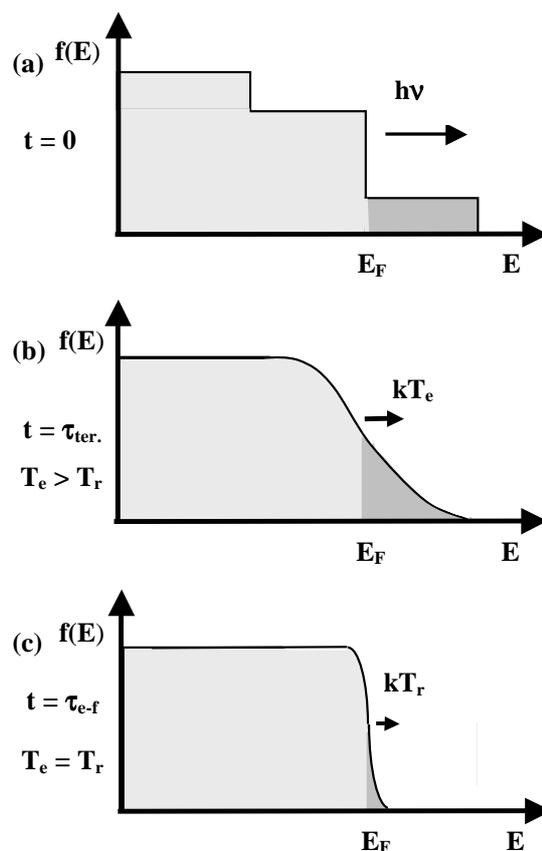


Figura 1.10: Três fases de relaxação dos elétrons opticamente excitados num metal.  $f(E)$  é a distribuição de Fermi-Dirac. (a) Absorção de fótons, em  $t = 0$ , gerando elétrons fora do equilíbrio. (b) Em  $t = \tau_{ter.}$ , os elétrons alcançam o equilíbrio através de colisões elétron-elétron; formando, assim, uma distribuição de Fermi com uma temperatura  $T_e$ . (c) Através do acoplamento elétron-fônon, os elétrons entram em equilíbrio com a rede em tempos da ordem de  $\tau_{e-f}$ . O transporte de energia ocorre via difusão térmica.

É importante notar que os processos de transporte de elé-

trons ou transporte de calor mencionados acima, referem-se a uma amostra espessa e não devem ser importantes no caso de amostras finas ou nanopartículas.

## Capítulo 2

# Dinâmica Eletrônica em Metais

## Nobres

### 2.1 Introdução

Neste capítulo, descrevemos como as propriedades ópticas de um metal nobre são alteradas quando um campo elétrico externo incide sobre este metal e como a geometria de nanopartículas metálicas pode influenciar neste processo. Apresentamos a estrutura de banda da prata na figura (2.1) [14], onde a área riscada é de particular interesse para o nosso experimento por causa das transições intrabanda (na própria banda  $s$ ) e interbanda (entre as bandas  $d$  e  $s/p$ ), como destacado na figura (2.2).

Em nosso experimento, um pulso de excitação, com fótons de energia de aproximadamente 1.55eV, incide em um colóide de prata e um pulso de prova, com fótons de energia  $\approx 3.1\text{eV}$ , mede as alterações geradas pelo primeiro na distribuição eletrônica das nanopartículas de prata distribuídas pelo colóide (ver figura (2.3)). Imediatamente após o pulso de excitação perturbar a distribuição eletrônica por transições intrabanda, os estados eletrônicos abaixo do nível de Fermi, na banda de condução da prata, com energia



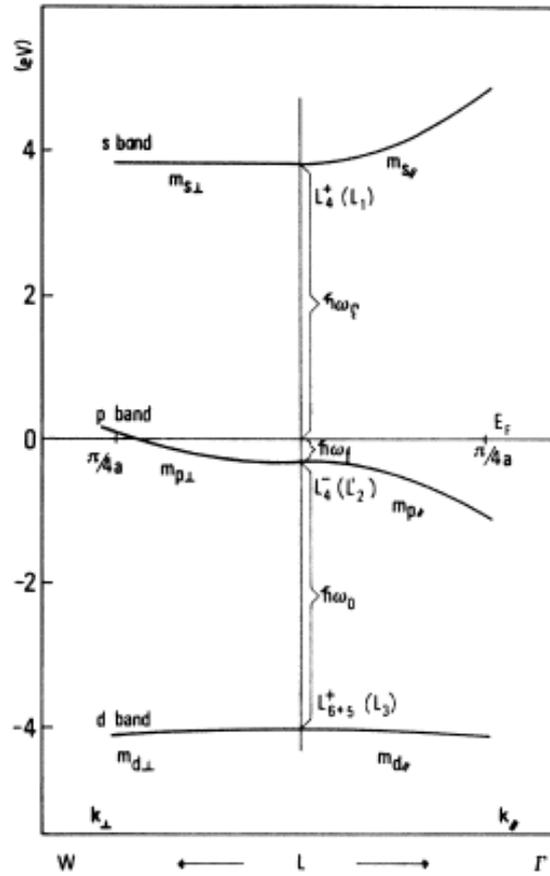
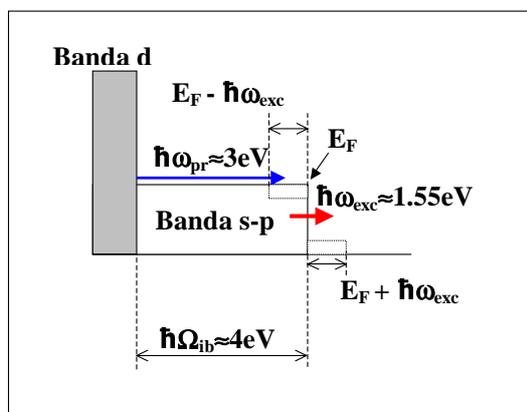


Figura 2.2: Bandas  $d$  e  $s/p$  da prata [14].

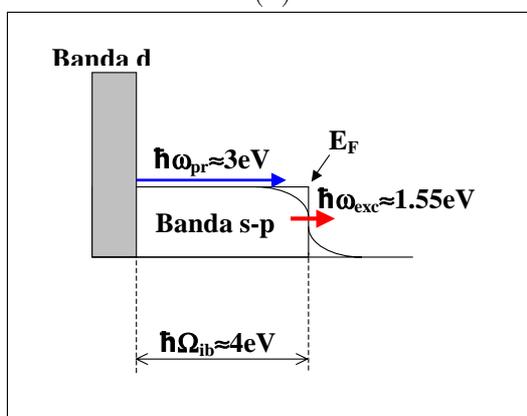
## 2.2 Função Dielétrica Para um Gás de Elétron

A função dielétrica  $\epsilon(\omega, \vec{K})$  de um gás de elétrons, com dependência na frequência e no vetor de onda, é fundamental para determinar as propriedades ópticas, de um sólido [15]. O limite  $\epsilon(\omega, 0)$ , descreve excitações coletivas do mar de Fermi - plasmons de volume e superfície. Daremos ênfase à descrição dos plasmons de superfície.

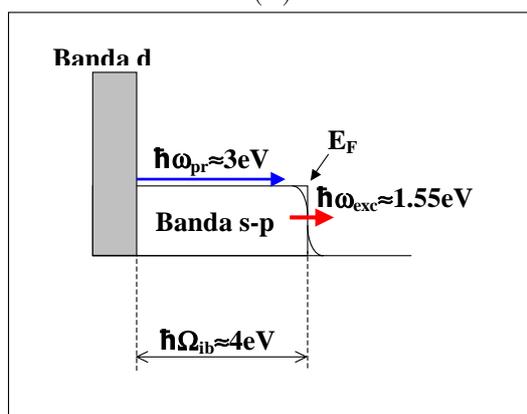
Começamos com a definição da função dielétrica  $\epsilon$  que é descrita em termos do campo elétrico  $\vec{E}$  e da polarização  $\vec{P}$ . O vetor



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3: Distribuição eletrônica da prata: (a) distribuição imediatamente após perturbação; (b) redistribuição de energia; (c) distribuição quase termalizada.

deslocamento elétrico no (SI) é dada por:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E}. \quad (2.1)$$

Assim, definimos  $\epsilon$  que também é conhecida como *permissividade relativa*.

Deduzimos a fórmula de Drude resolvendo o exemplo que se segue. Seja um elétron livre em um campo elétrico  $E$  com dissipação. A equação de movimento deste elétron é dada por:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE, \quad (2.2)$$

onde  $m$  é a massa do elétron e  $\gamma$  é o termo de dissipação. Se  $x$  e  $E$  têm uma dependência temporal harmônica  $e^{-i\omega t}$ , então

$$-\omega^2 m x - mi\omega\gamma x = -eE \Rightarrow x = \frac{eE/m}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2.3)$$

O momento de dipólo é dado por  $p = -ex = -e^2 E / \omega(\omega + i\gamma)m$ , e a polarização, definida como o momento dipolo por unidade de volume, é

$$P = -n e x = -\frac{ne^2 E / m}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2.4)$$

onde  $n$  é o número de elétrons por unidade de volume.

A dependência da função dielétrica com a frequência  $\omega$  é

$$\epsilon(\omega) = \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}. \quad (2.5)$$

Substituindo as equações (2.3) e (2.4) em (2.5), podemos obter a

função dielétrica para um gás de elétrons livres:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2/m\epsilon_0}{\omega(\omega + i\gamma)} = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2.6)$$

onde definimos a **frequência de plasma**:

$$\omega_{pl}^2 \equiv \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}. \quad (2.7)$$

Um plasma é um meio com concentração igual de cargas positivas e negativas, das quais um grupo destas cargas está em movimento.

### 2.2.1 Relação de Dispersão Para Ondas Eletromagnéticas

Em um meio isotrópico e não magnético, a equação de onda eletromagnética é dada por

$$\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} = \nabla^2 \vec{E}. \quad (2.8)$$

Estamos procurando uma solução com a forma  $\vec{E} \propto \exp(-i\omega t) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$  e  $\vec{D} = \epsilon(\omega, \vec{K}) \vec{E}$ ; a partir disto obtemos a relação de dispersão para ondas eletromagnéticas:

$$\epsilon(\omega, \vec{K}) \epsilon_0 \mu_0 \omega^2 = K^2. \quad (2.9)$$

Os zeros da função dielétrica, determinam as frequências dos modos longitudinais de oscilação, ou seja, a condição

$$\epsilon(\omega_L) = 0, \quad (2.10)$$

determina a frequência longitudinal  $\omega_L$  próxima de  $K = 0$ . Para um gás de elétrons, o zero da função dielétrica define, portanto,  $\omega_L$ . Desprezando o termo de dissipação temos

$$\epsilon(\omega_L) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_L^2} = 0, \quad (2.11)$$

de onde obtemos que  $\omega_L = \omega_{pl}$ . Assim, existe um modo de oscilação longitudinal para um gás de elétrons livres na frequência de plasma. Uma oscilação longitudinal do plasma com  $\vec{K} = 0$  é ilustrada na figura (2.4) como um deslocamento uniforme num fino pedaço de metal. O gás de elétrons se move como um todo relativo a região de cargas positivas. O deslocamento  $u$  do gás de elétrons cria um campo elétrico interno  $E = neu/\epsilon_0$  que age como uma força restauradora no gás.

A equação de movimento de uma unidade de volume de um gás de elétrons de concentração  $n$  é

$$nm \frac{d^2u}{dt^2} = -neE = -n^2 e^2 u / \epsilon_0 \quad (2.12)$$

ou

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \omega_{pl}^2 u = 0 \quad (2.13)$$

Esta é a equação de movimento de um oscilador harmônico simples de frequência  $\omega_{pl}$ , a frequência de plasma dada pela equação (2.7). Se tratarmos o problema usando mecânica quântica, a energia deste sistema seria quantizada com  $E_n = \hbar\omega_{pl}(n + 1/2)$  e estas excitações elementares são chamadas de plasmons [16]. A oscilação de plasma em um metal, portanto, é um excitação longitudinal coletiva de um gás de elétrons condutores. Um **plasmon** é um quantum da oscilação de plasma.

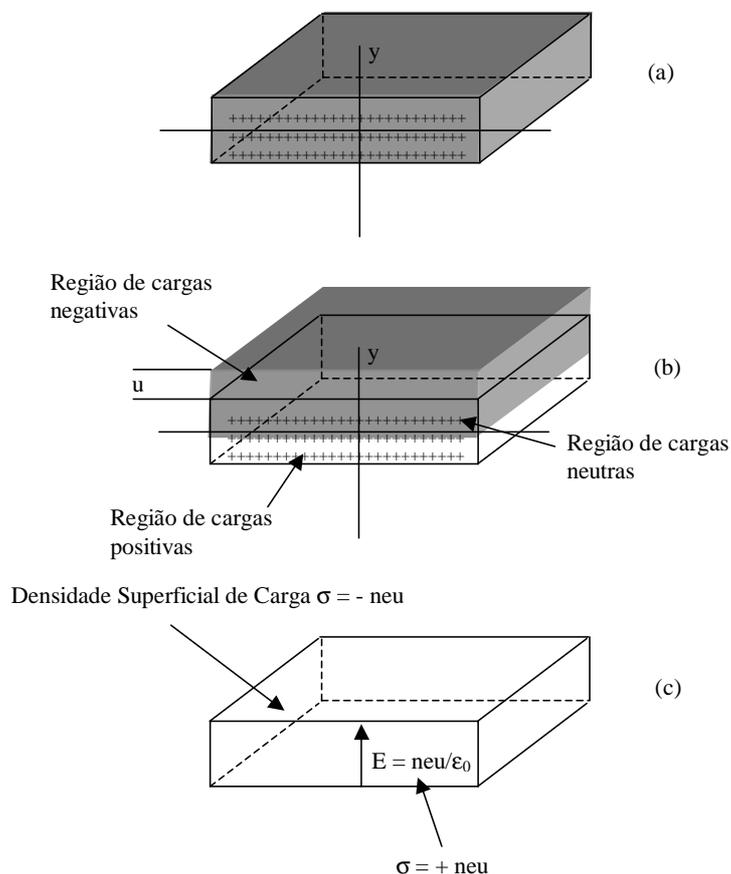


Figura 2.4: (a) Seção transversal: perturbação com íons positivos indicados por sinais + e o mar de elétrons indicado pela superfície cinza. O metal é eletricamente neutro. (b) Cargas negativas uniformemente deslocadas por uma pequena distância  $u$ . (c) O deslocamento  $u$  estabelece uma densidade superficial de carga  $-neu$  na superfície superior do metal e  $+neu$  na superfície inferior, onde  $n$  é a concentração de elétrons. O campo  $E = neu/\epsilon_0$  é produzido dentro do metal, e tende a restaurar o mar de elétrons para sua situação de equilíbrio (a).

### 2.2.2 Modos de Plasmon de uma Esfera

Consideramos agora uma esfera composta por um gás de elétrons livres, no vácuo, submetida a um campo externo. Como reação a este campo, no interior da esfera é gerado um campo de sentido contrário e proporcional ao campo externo, que é o campo de despolarização. Neste caso, é possível mostrar que o campo de despolarização é  $\vec{E} = -\vec{P}/3\epsilon_0$  [17], sendo a polarização dada por  $\vec{P} = -ner\vec{r}$ , onde  $\vec{r}$  é o deslocamento médio dos elétrons e  $n$  é a concentração de elétrons. Podemos calcular a frequência de ressonância de um plasmon uniforme através da equação de movimento para um gás de elétrons livres sujeitos a um campo de despolarização  $\vec{E}$  escrevemos

$$\vec{F} = m\vec{a} = m\frac{d\vec{r}}{dt} = -e\vec{E}. \quad (2.14)$$

Substituindo a equação  $\vec{E} = -\vec{P}/3\epsilon_0$  em (2.14) temos

$$m\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{e\vec{P}}{3\epsilon_0} = -\frac{ne^2}{3\epsilon_0}\vec{r}. \quad (2.15)$$

Daí obtém-se a equação do oscilador harmônico simples

$$m\frac{d\vec{r}}{dt} + \frac{ne^2}{3\epsilon_0}\vec{r} = 0, \quad (2.16)$$

onde

$$\omega_0^2 = \frac{ne^2}{3m\epsilon_0} = \frac{\omega_{pl}^2}{3}. \quad (2.17)$$

A equação (2.17) fornece portanto, a frequência de ressonância de um gás de elétrons em uma esfera. Todos os elétrons participam desta oscilação que é do gás de elétrons.

O caso descrito acima foi para uma esfera no vácuo. Agora

será calculada a frequência de ressonância para uma esfera com constante dielétrica  $\epsilon$  em um meio com constante dielétrica  $\epsilon_d$  [17, 18] sob influência de um campo externo  $\vec{E}_0$ , uniforme e paralelo ao eixo  $z$  no sentido positivo como mostrado na figura (2.5). O

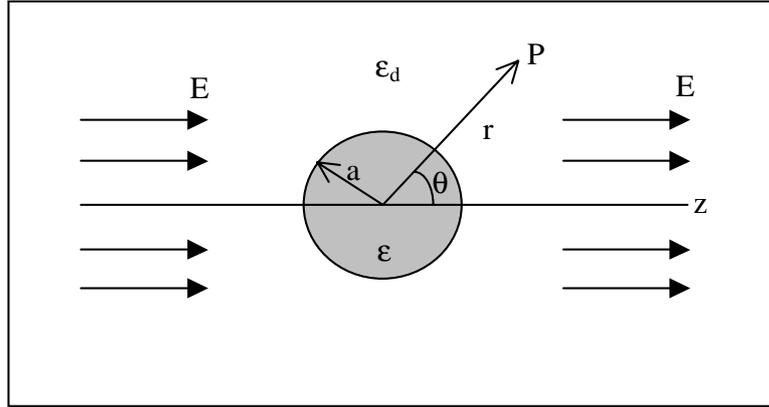


Figura 2.5: Esfera em um meio dielétrico submetida a um campo  $\vec{E}$  potencial do campo externo é dado por

$$\phi_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos(\theta) = -E_0 r P_1(\cos(\theta)). \quad (2.18)$$

Os potenciais fora e dentro da esfera são respectivamente

$$\phi^+ = \sum_{n=0}^{\infty} B_n \frac{P_n(\cos(\theta))}{r^{n+1}} - E_0 r P_1(\cos(\theta)), \quad (2.19)$$

$$\phi^- = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos(\theta)). \quad (2.20)$$

As equações acima obedecem as seguintes condições de contorno

$$\left. \frac{\partial \phi^+}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial \phi^-}{\partial \theta} \right|_{r=a} \Rightarrow A_1 = -E_0 + \frac{B_1}{a^3}, \quad (2.21)$$

$$\epsilon_2 \frac{\partial \phi^+}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = \epsilon_1 \frac{\partial \phi^-}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \Rightarrow A_1 \epsilon = \left( -E_0 - \frac{2B_1}{a^3} \right) \epsilon_d. \quad (2.22)$$

Daí determinamos

$$A_1 = \frac{-3E_0 \epsilon_2}{\epsilon + 2\epsilon_d}, \quad (2.23)$$

$$B_1 = E_0 a^3 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \right). \quad (2.24)$$

Obtemos então os potenciais resultantes dentro e fora da esfera que são dados por

$$\phi^- = - \left( \frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \right) E_0 r \cos(\theta), \quad (2.25)$$

$$\phi^+ = -E_0 r \cos(\theta) + a^3 \left( \frac{\epsilon - \epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \right) \frac{E_0 \cdot \cos(\theta)}{r^2} \quad (2.26)$$

Dentro da esfera, o campo é paralelo ao campo aplicado e uniforme

$$E^- = \frac{\partial \phi^-}{\partial z} = - \left( \frac{3\epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} \right) E_0. \quad (2.27)$$

A polarização dentro da esfera é dado por

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E}^-. \quad (2.28)$$

Substituindo a equação (2.27) na equação (2.28) temos

$$\vec{P} = -3\epsilon_d \left( \frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + 2\epsilon_d} \right) \vec{E}_0. \quad (2.29)$$

A polarização do meio dielétrico modifica o campo dentro da esfera. Ao expressar esta modificação em termos de  $\vec{P}$  temos o fator de depolarização  $L$

$$\vec{E}^- = \vec{E}_0 - L\vec{P}. \quad (2.30)$$

Substituindo a equação (2.28) na equação (2.30) obtemos o fator de depolarização  $L$

$$L = \frac{\epsilon - \epsilon_d}{3\epsilon_d(\epsilon - \epsilon_0)}. \quad (2.31)$$

Se a parte real do denominador da equação (2.29) for igual a zero, temos a condição de ressonância de plasmons para a esfera em um meio dielétrico

$$Re[\epsilon + 2\epsilon_d] = 0 \Rightarrow Re[\epsilon] = -2\epsilon_d. \quad (2.32)$$

Para considerar os detalhes da estrutura eletrônica do metal na função dielétrica, introduzimos aqui uma modificação da expressão de Drude [19]. É necessário, considerar a contribuição devido às transições interbanda [20]  $\delta\epsilon^b$ . Esta modificação na expressão é dada por:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^f(\omega) + \delta\epsilon^b(\omega) = \epsilon^b - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (2.33)$$

onde  $\omega_{pl}$  é a frequência de plasma,  $\epsilon^b \equiv 1 + \delta\epsilon^b$  é a parte da função dielétrica das contribuições interbanda e  $\gamma$  é a taxa de espalhamento dos elétrons. Esta equação pode ser escrita da seguinte forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (2.34)$$

onde

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1^b - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (2.35)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_2^b + \frac{\omega_{pl}^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (2.36)$$

onde,  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$  são a parte real e a imaginária da equação (2.33) respectivamente, e sendo  $\epsilon^b = \epsilon_1^b + i\epsilon_2^b$ . Inserindo na  $\epsilon_1(\omega)$  equação (2.32) temos:

$$\omega^2 = \frac{\omega_{pl}^2}{\epsilon_1^b + 2\epsilon_d} - \gamma^2, \quad (2.37)$$

que é a frequência de ressonância de plasmon de superfície para uma esfera em um meio dielétrico.

### 2.2.3 Modos de Plasmon num Elipsoide

Seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, podemos obter a frequência de ressonância de plasmon para um elipsoide com constante dielétrica  $\epsilon$  em um meio dielétrico com constante  $\epsilon_d$  sujeito a um campo  $E_0$  uniforme e com direção arbitrária com relação ao sistema de referência. O campo tem componentes  $E_{0x}$ ,  $E_{0y}$ ,  $E_{0z}$  ao longo dos eixos do elipsoide [18]. Aqui as componentes do campo dentro do elipsoide são expressas em função dos fatores de depolarização  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  que são definidos por:

$$E_x^- = E_{0x} - L_1 P_x, \quad (2.38)$$

$$E_y^- = E_{0y} - L_2 P_y, \quad (2.39)$$

$$E_z^- = E_{0z} - L_3 P_z. \quad (2.40)$$

As componentes do campo dentro do elipsoide, escritas em fun-

ção das componentes do campo externo  $\vec{E}_0$ , são:

$$E_i^- = \frac{E_{0i}}{1 + \frac{abc}{2\epsilon_d}(\epsilon - \epsilon_d)A_i}, \quad (2.41)$$

onde  $i = x, y, z$  e  $a, b, c$  são os semi-eixos principais do elipsóide e  $A_i$  é dada por:

$$A_x = \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)R_s}, \quad (2.42)$$

$$A_y = \int_0^\infty \frac{ds}{(s + b^2)R_s}, \quad (2.43)$$

$$A_z = \int_0^\infty \frac{ds}{(s + c^2)R_s}, \quad (2.44)$$

e

$$R_s = \sqrt{(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)}. \quad (2.45)$$

Então, usando  $\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0)\vec{E}^-$  e inserindo as respectivas componentes de  $\vec{E}^-$  temos a expressão para os fatores de depolarização para o elipsoide

$$L_j = \frac{abc(\epsilon - \epsilon_d)}{2\epsilon_d(\epsilon - 1)}A_j. \quad (2.46)$$

As componentes da polarização ficam

$$P_i = \frac{2\epsilon_d(\epsilon - 1)E_0}{A_i abc(\epsilon - \epsilon_d) + 2\epsilon_d}. \quad (2.47)$$

Se a parte real do denominador de  $P_i$  for igual a zero, temos a condição para acharmos a frequência de plasmon

$$Re [A_j abc(\epsilon - \epsilon_d) + 2\epsilon_d] = 0, \quad (2.48)$$

onde obtemos

$$abcA_j Re[\epsilon] + (2 - abcA_i) Re[\epsilon_d] = 0 \Rightarrow Re[\epsilon] + \frac{(2 - abcA_i)}{abcA_i} Re[\epsilon_d] = 0. \quad (2.49)$$

Definimos então um fator geométrico  $\sigma_i$  tal que

$$\sigma_i \equiv \frac{(2 - abcA_i)}{abcA_i}, \quad (2.50)$$

e inserindo  $\epsilon_1(\omega)$  na equação (2.49) obtemos

$$\Omega_i^2 = \frac{\omega_{pl}^2}{\epsilon_1^b + \sigma_i \epsilon_d} - \gamma^2, \quad (2.51)$$

que é a frequência de ressonância de plasmon de superfície para  $i = x, y$  e  $z$ . Este resultado nos diz que para os diferentes eixos do elipsoide, temos diferentes valores para a frequência de ressonância de plasmon.

## 2.3 Ressonância de Plasmon de Superfícies

As propriedades ópticas de sistemas metálicos estão relacionadas às respostas eletrônicas dos elétrons ligados e de condução. Conforme já vimos anteriormente, os elétrons da banda de condução em amostras espessas (“bulk”) de metais nobres, comportam-se como elétrons quasi-livres e a sua contribuição para a constante dielétrica é descrita pela fórmula de Drude:

$$\epsilon^f(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega[\omega + i/\tau_0(\omega)]}. \quad (2.52)$$

O valor de  $\epsilon^f$  é devido às contribuições das *transições intrabanda*, sendo  $\omega_{pl}$  a frequência de plasma ( $\omega_{pl}^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m$ ,  $n_e$  a densidade de elétrons da banda de condução e  $m$  a massa efetiva;  $n_e \approx 5.85 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$  e  $\hbar\omega_{pl} \approx 9 \text{eV}$  na prata [21];  $\tau_0(\omega)$  é o tempo de relaxação dos elétrons, que é determinado pelo espalhamento elétron-elétron e elétron-fonon. Supondo que estas duas contribuições não são correlacionadas, as taxas de espalhamento são dadas por

$$\frac{1}{\tau_0(\omega)} = \frac{1}{\tau_{e-f}(\omega)} + \frac{1}{\tau_{e-e}(\omega)}, \quad (2.53)$$

onde  $\tau_{e-f}$  e  $\tau_{e-e}$  são os tempos de espalhamento elétron-elétron e elétron-fônion (na prata em “bulk”,  $\tau_{e-e} \approx 350 \text{fs}$  e  $\tau_{e-f} \approx 1 \text{ps}$ ) [22].

Os elétrons ligados contribuem para a constante dielétrica com a quantidade  $\delta\epsilon^b(\omega)$  que está associada às *transições interbanda* da banda  $d$  totalmente ocupada, abaixo da energia de Fermi, para a banda de condução  $s-p$  ocupada pela metade, conforme ilustrado na figura (2.3). Assim, a função dielétrica é dada por

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^f(\omega) + \delta\epsilon^b(\omega). \quad (2.54)$$

As propriedades dos metais que são dominadas pelo movimento dos elétrons quasi-livres em amostras espessas, serão alteradas num nanocristal pela interação com a interface e a pela quebra da periodicidade da rede. As alterações causadas pelo confinamento nas propriedades ópticas podem ser calculadas por diferentes aproximações, clássica ou quântica [23], e ambas levam ao mesmo resultado: a contribuição intrabanda para a constante dielétrica preserva a forma de Drude com a taxa de espalhamento sendo agora

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{\tau'_0(\omega)} + \frac{v_F}{R} g_S(\omega). \quad (2.55)$$

O termo  $\tau'_0$  engloba informações sobre os processos de espalha-

mento eletrônico (espalhamento elétron-elétron e elétron-fônon) em “bulk” e o segundo termo é característico das nanopartículas e também uma consequência do confinamento do movimento dos elétrons. Usando a descrição quântica do confinamento de estados eletrônicos e considerando a temperatura nula, pode ser mostrado que este termo é proporcional à velocidade de Fermi  $v_F$  (para a prata,  $v_F \approx 1.39 \times 10^6 m/s$  [15]) dividido pelo raio  $R$  das nanopartículas esféricas [20]. A quantidade  $g_S$  representa um fator de proporcionalidade dependente da frequência e da distribuição eletrônica, e é da ordem de 1.

Nos experimentos em óptica geralmente se tem um conjunto de nanopartículas dispersas num hospedeiro dielétrico, com uma fração volumétrica ocupada,  $p$ , pequena:  $p \ll 1$ . Supomos que as nanopartículas são esféricas e de raio  $R \ll \lambda$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda óptico. Isto permite usar a aproximação quasi estática. Desta forma, introduzimos a constante dielétrica efetiva para este material composto:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_d + 3p\epsilon_d \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d}, \quad (2.56)$$

onde  $\epsilon_d$  é a constante dielétrica da matriz que supomos ser independente da frequência e real. A função dielétrica complexa pode ser escrita na forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^f(\omega) + \delta\epsilon^b(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega), \quad (2.57)$$

sendo  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$  dadas por (2.35) e (2.36). O coeficiente de absorção deste composto será escrito em termos  $\epsilon_1(\omega)$  e  $\epsilon_2(\omega)$ :

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{9p\epsilon_d^{3/2}}{c} \frac{\omega\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_d]^2 + \epsilon_2^2(\omega)}. \quad (2.58)$$

A absorção é ressonantemente aumentada na frequência,  $\Omega_R$ , que minimiza o denominador e corresponde à condição de *ressonância de plasmons de superfície (RPS)*. Supondo que  $\epsilon_2$  é pequeno, ou fracamente disperso, a frequência de RPS é determinada pela condição

$$\epsilon_1(\Omega_R) + 2\epsilon_d = 0. \quad (2.59)$$

Separando os termos interbanda e intrabanda de  $\epsilon$  e substituindo na equação acima, obtemos a *frequência de ressonância de plasmon de superfície*:

$$\Omega_R = \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{\epsilon_1^b(\Omega_R) + 2\epsilon_d}}. \quad (2.60)$$

Se  $\epsilon_1^b$  depende fracamente de  $\omega$ , a equação (2.58) toma a forma de uma Lorentziana:

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{A\omega^2\Omega_R^4\Gamma}{(\omega^2 - \Omega_R^2)^2 + (\Omega_R^2\Gamma/\omega)^2}, \quad (2.61)$$

onde  $A = 9p\epsilon_d^{3/2}/c\omega_p^2$  e  $\Gamma$  é a largura de linha da RPS. Esta aproximação pode ser feita no caso das nanopartículas de prata pois a ressonância de plasmons de superfície está em  $\hbar\omega \approx 3eV$ , longe da frequência para transições interbanda em  $\hbar\Omega_{ib} \approx 4eV$ . A largura de linha da RPS da equação (2.61) é:

$$\Gamma = \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^2}\epsilon_2^b(\Omega_R) + \frac{1}{\tau(\Omega_R)}, \quad (2.62)$$

onde podemos reescrever esta equação como:

$$\Gamma = \gamma_b + \gamma_f, \quad (2.63)$$

onde  $\gamma_b$  é o termo com a contribuição interbanda para  $\Gamma$ , que é

dado por:

$$\gamma_b = \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^2} \epsilon_2^b(\Omega_R), \quad (2.64)$$

e o termo com a contribuição intrabanda  $\gamma_f$  que é o inverso do tempo de espalhamento eletrônico,  $\tau(\Omega_R)$ , numa nanopartícula na frequência de RPS:

$$\gamma_f = \frac{1}{\tau(\Omega_R)} = \frac{1}{\tau_0'(\Omega_R)} + \frac{v_F}{R} g(\Omega_R). \quad (2.65)$$

A frequência e a largura de linha de ressonância de plasmons de superfície dependem da função de distribuição eletrônica e podem ser modificados ópticamente. Isto será usado para o nosso estudo da dinâmica dos processos de interação eletrônica em nanopartículas metálicas.

## 2.4 Dinâmica Eletrônica Ultra-Rápida

Em nosso experimento, perturbamos a distribuição eletrônica da banda de condução s-p da prata pela absorção intrabanda de um pulso de excitação com energia  $\hbar\omega_{exc} \approx 1.55eV$  menor que a energia das transições interbanda  $\hbar\Omega_{ib} \approx 4eV$  como é ilustrado na figura (2.6). Num primeiro momento, a excitação ultra-rápida deixa a distribuição eletrônica fortemente atérmica (ver figura (2.3a)), com elétrons de energia  $E$  entre  $E_F - \hbar\omega_{exc}$  e  $E_F + \hbar\omega_{exc}$  onde  $E_F$  é a energia de Fermi. O espalhamento elétron-elétron redistribui a energia no gás de elétrons, levando a uma distribuição de elétrons quentes com temperatura  $T_e$ , onde o tempo de termalização característico na prata em “bulk” é aproximadamente 350 fs [22]. Durante e logo após a termalização interna, a energia é transferida para a rede por interação elétron-fônon, com tempo característico de  $\approx 1ps$ . Todo este processo de relaxação pode ser

descrito pela equação de Boltzmann para a distribuição eletrônica  $f(t)$ :

$$\frac{df(t)}{dt} = \left. \frac{df(t)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(t)}{dt} \right|_{e-f} + H(E, t), \quad (2.66)$$

sendo  $H(E, t)$  a perturbação introduzida pelo pulso de excitação,  $\left. \frac{df(t)}{dt} \right|_{e-e}$  é a taxa de espalhamento eletrônico devido as colisões elétron-elétron e  $\left. \frac{df(t)}{dt} \right|_{e-f}$  é a taxa de espalhamento eletrônico devido as colisões elétron-fônon. Contudo, o tratamento dado pela equação de Boltzmann, pode ser reduzido a um modelo simples de equações de taxas, chamado modelo de duas temperaturas [24]. Neste modelo, temos um sistema físico como mostrado na figura (2.7), com duas temperaturas distintas: uma é a temperatura do gás de elétrons quentes termalizados,  $T_e$ , e a outra é a temperatura da rede,  $T_r$ . O resfriamento dos elétrons se deve ao acoplamento elétron-fônon, representado por  $G$ . As equações de taxas acopladas são dadas por:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_r), \quad (2.67)$$

$$C_r \frac{\partial T_r}{\partial t} = G(T_e - T_r), \quad (2.68)$$

onde  $C_e$  é a capacidade calorífica dos elétrons,  $C_r$  é a capacidade calorífica da rede e  $G$  é a constante de acoplamento efetiva entre elétrons e fonons.

O modelo de duas temperaturas é usado para descrever a dinâmica da distribuição eletrônica. Para encontrar a transmissão transiente, devemos combinar essa dinâmica com as mudanças induzidas nas partes real  $\Delta\epsilon_1$  e imaginária  $\Delta\epsilon_2$  da função dielétrica  $\epsilon$ :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_1} \Delta\epsilon_1 + \frac{\partial \ln T}{\partial \epsilon_2} \Delta\epsilon_2. \quad (2.69)$$

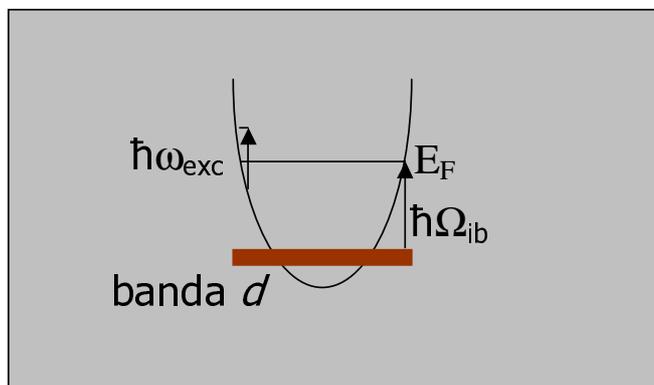


Figura 2.6: Transição interbanda da prata:  $\hbar\omega_{exc} \approx 1.55eV$  é a energia do pulso de excitação;  $E_F$  é a energia do nível de Fermi da prata;  $\hbar\Omega_{ib} \approx 4eV$  é a energia da transição interbanda.

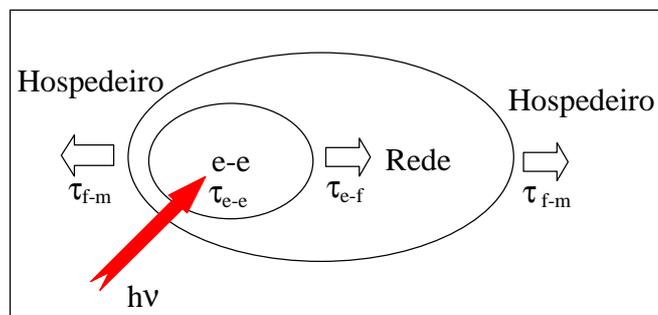


Figura 2.7: Esboço do processo de relaxação depois da excitação de elétrons para fora do equilíbrio por um pulso ultra-curto, com fótons de energia  $h\nu$ , em uma nanopartícula metálica. Os tempos de relaxação são:  $\tau_{e-e}$  (relaxação interna do gas de elétrons),  $\tau_{e-f}$  (termalização elétron-rede) e  $\tau_{f-m}$  (troca de energia entre partícula e o hospedeiro).

### 2.4.1 Dinâmica da Ressonância de Plasmons de Superfície

A variação da transmissão induzida, reflete alterações da função dielétrica efetiva,  $\tilde{\epsilon}$  do composto material. No regime de pequenas perturbações, podemos expressá-la como uma combinação linear das variações das partes real e imaginária de  $\tilde{\epsilon}$ :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\partial \ln T}{\partial \tilde{\epsilon}_1} \Delta \tilde{\epsilon}_1 + \frac{\partial \ln T}{\partial \tilde{\epsilon}_2} \Delta \tilde{\epsilon}_2. \quad (2.70)$$

Por causa da baixa refletividade da amostra, a contribuição do primeiro termo é desprezível e  $\Delta T/T$  é determinada por  $\Delta \tilde{\epsilon}_2$ , ou de maneira equivalente pela variação da absorção da amostra:

$$\Delta T/T \approx -\Delta \tilde{\alpha} L, \quad (2.71)$$

onde  $L$  é a espessura da amostra e  $\Delta \tilde{\alpha}$  é

$$\Delta \tilde{\alpha} = \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \Omega_R} \Delta \Omega_R + \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial \Gamma} \Delta \Gamma. \quad (2.72)$$

O termo  $\Delta \Omega_R$  corresponde a um deslocamento do pico de absorção e  $\Delta \Gamma$  a uma variação da respectiva largura de linha. As expressões para estas quantidades podem ser obtidas das equações (2.61) e (2.62) sendo respectivamente:

$$\Delta \Omega_R = \frac{\partial \Omega_R}{\partial \epsilon_1^b} \Delta \epsilon_1^b + \frac{\partial \Omega_R}{\partial \omega_{pl}} \Delta \omega_{pl} = -\frac{1}{2} \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^2} \Delta \epsilon_1^b(\Omega_R) + \frac{\Omega_R}{\omega_{pl}} \Delta \omega_{pl}, \quad (2.73)$$

$$\Delta \Gamma = \frac{\partial \Gamma}{\partial \epsilon_2^b} \Delta \epsilon_2^b + \frac{\partial \Gamma}{\partial \gamma_f} \Delta \gamma_f = \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^2} \Delta \epsilon_2^b(\Omega_R) + \Delta \gamma_f. \quad (2.74)$$

Note que  $\Delta\Omega_R$  depende da variação da parte real da constante dielétrica  $\Delta\epsilon_1^b$  e da variação da frequência de plasma  $\Delta\omega_{pl}$ . O termo  $\Delta\Gamma$  depende da variação da parte imaginária da constante dielétrica  $\Delta\epsilon_2^b$  e a variação da taxa de espalhamento  $\Delta\gamma$ . Este último envolve a variação das taxas de espalhamento devido as interações elétron-elétron e elétron-fônon. Nas próximas seções, descreveremos como as equações (2.73) e (2.74) contribuem para a resposta não-linear.

## 2.5 Resposta Não-Linear: Contribuição Interbanda

Na descrição apresentada para a variação do coeficiente de absorção vimos, nas equações (2.73) e (2.74) que é possível calcular  $\Delta\Omega_R$  e  $\Delta\Gamma$  em termos de parâmetros microscópicos. Na expressão para  $\Delta\Omega_R$ , vimos que esta quantidade depende da variação da parte real da constante dielétrica  $\Delta\epsilon_1^b$  e da frequência de plasma  $\Delta\omega_{pl}$ . Esta última quantidade depende da variação da densidade eletrônica  $n_e$ . No caso da excitação por transições intrabanda, esta quantidade não varia, resultando que  $\Delta\Omega_R$  é dominada por  $\Delta\epsilon_1^b$ .

Para tempos menores que 50 fs, a absorção interbanda é dominada pelas transições da banda d completamente ocupada para os estados vazios na banda de condução. Absorção para frequências próximas do limiar da transição interbanda, envolve os estados eletrônicos finais próximos da energia de Fermi. Uma injeção de energia num gás de elétrons resulta num alargamento da distribuição eletrônica em torno de  $E_F$  com redução do número de ocupação dos estados eletrônicos abaixo de  $E_F$  e com o crescimento destes acima de  $E_F$ , como ilustrado na figura (2.3(a)). Consequentemente a absorção aumenta para as transições que envolvem

os estados finais abaixo de  $E_F$  e diminui para as que envolvem os estados finais acima de  $E_F$ . Devido a estas transições, temos a variação da parte imaginária da função dielétrica  $\Delta\epsilon_2^b$ . A variação da parte real,  $\Delta\epsilon_1^b$ , pode ser obtida a partir de  $\Delta\epsilon_2^b$  pelas relações de Kramers-Kronig [25, 20].

Como  $\Delta\omega_{pl}$  é desprezível em  $t \leq 50fs$ , a expressão para  $\Delta\Omega_R$  é dominada por  $\Delta\epsilon_1^b$  e da equação (2.73) temos:

$$\Delta\Omega_R \approx -\frac{1}{2} \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^2} \Delta\epsilon_1^b(\Omega_R). \quad (2.75)$$

Vemos então que resulta num deslocamento da RPS para menores energias. Da mesma forma, para tempos menores que 50 fs,  $\Delta\Gamma$  é dominada pelo termo  $\Delta\epsilon_2^b$ . Assim, da equação (2.74), e desprezando a variação da taxa de espalhamento, teremos:

$$\Delta\Gamma \approx \frac{\Omega_R^3}{\omega_{pl}^3} \Delta\epsilon_2^b(\omega), \quad (2.76)$$

significando que houve um alargamento na largura de linha  $\Gamma$  devido às transições interbandas. As transições interbandas finalizam quando os estados finais da banda de condução retornam para o equilíbrio após 50 fs, como ilustrado na figura (2.3(c)).

## 2.6 Resposta Não-Linear: Contribuição Intra-banda

Para tempos maiores que 50 fs, as transições interbanda deixam de contribuir para  $\Delta\epsilon_2^b$ . Isto ocorre porque, devido às interações elétron-elétron, a energia é redistribuída entre os elétrons, que encontram-se termalizados a uma temperatura maior que a

da rede. Estes elétrons quentes entrarão em equilíbrio com a rede através de interações elétron-fônon, o que ocorre em aproximadamente 1 ps. Como não temos mais transições interbanda,  $\Delta\epsilon_2^b$  é desprezível e a variação da largura de linha  $\Delta\Gamma$  será agora dominada pelas alterações nos processos de espalhamento eletrônico intrabanda, ou seja, como a temperatura da rede cresce a taxa de espalhamento elétron-fônon  $\Delta\gamma_{e-f}$  cresce também, sendo a principal contribuição para  $\Delta\Gamma$ . Assim sendo, a expressão para  $\Delta\gamma$  da equação (2.74), será:

$$\Delta\Gamma \approx \Delta\gamma_f \approx \Delta\gamma_{e-f}, \quad (2.77)$$

onde a largura de linha da RPS para tempos maiores que 50 fs é dominada pela variação da taxa de espalhamento elétron-fônon.

## 2.7 Propriedades Ópticas de Nanopartículas Metálicas

Para tratarmos o problema da interação da radiação com uma coleção de partículas de dimensões nanométricas, supomos que todas possuam o mesmo volume e mesma forma elipsoidal para tornar nossos cálculos mais simples. Num primeiro momento, realizaremos este cálculo para um elipsoide com semi-eixos  $a, b, c$  de forma que  $a > b = c$  com o eixo maior orientado ao longo de uma direção  $\hat{n}$  conforme mostrado na figura (2.8). Discutiremos as propriedades lineares e não-lineares destas partículas. No que segue supomos que um pulso de excitação com fótons de energia  $\hbar\omega \approx 1.55eV$  excita os nanocristais e um pulso com fótons de energia  $2\hbar\omega \approx 3.1eV$  sonda as modificações produzidas pelo primeiro.

### 2.7.1 Propriedades Lineares

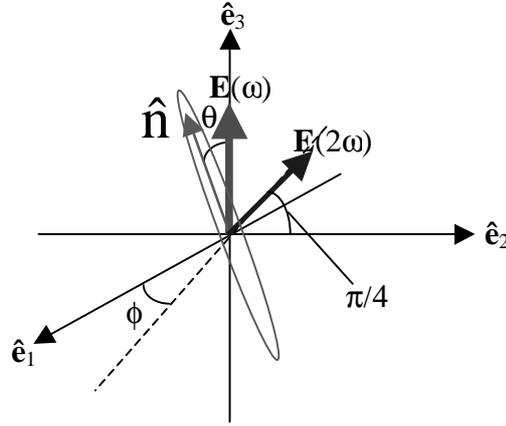


Figura 2.8: Nanopartícula no referencial do laboratório

Primeiramente, definiremos as polarizações dos campos elétricos dos pulsos de excitação e prova e a orientação da nanopartícula elipsoidal no referencial do laboratório e através dos ângulos de Euler expressar estas orientações no referencial da partícula. Na figura (2.8)  $\vec{E}(\omega)$  representa a polarização do campo de excitação e  $\vec{E}(2\omega)$  representa a polarização do campo de prova; ambos no referencial do laboratório ( $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ ). Os campos e o eixo maior do elipsoide podem ser expressos no referencial do laboratório por:

$$\vec{E}(\omega) = E_{exc}\hat{e}_3, \quad (2.78)$$

$$\vec{E}(2\omega) = \frac{E_p}{\sqrt{2}}(\hat{e}_2 + \hat{e}_3), \quad (2.79)$$

$$\hat{n} = \cos(\phi)\sin(\theta)\hat{e}_1 + \sin(\phi)\sin(\theta)\hat{e}_2 + \cos(\theta)\hat{e}_3, \quad (2.80)$$

onde  $E_{exc}$  é a amplitude do pulso de excitação e  $E_p$  é a amplitude do pulso de prova. Pretendemos, usando os ângulos de Euler, expressar estes campos e o eixo maior do elipsoide no referencial da nanopartícula.

### 2.7.2 Ângulos de Euler

Para obtermos uma relação entre a base do referencial do laboratório  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$  e a base do referencial da nanopartícula  $(\hat{e}'_1, \hat{e}'_2, \hat{e}'_3)$  usaremos os ângulos de Euler.

Primeira rotação: considere uma rotação de um ângulo  $\phi$  no eixo  $\hat{e}_3$  no sentido anti-horário da figura (2.9). A relação entre a

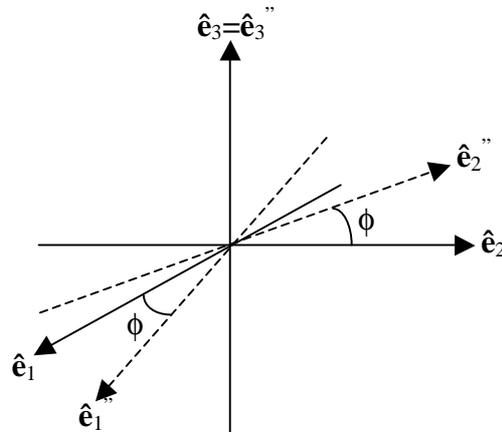


Figura 2.9: Primeira rotação: em torno do eixo  $\hat{e}_3$

base  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$  e a nova base  $(\hat{e}''_1, \hat{e}''_2, \hat{e}''_3)$  é dada por:

$$\begin{pmatrix} \hat{e}''_1 \\ \hat{e}''_2 \\ \hat{e}''_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix}$$

A matriz de rotação é dada por:

$$\lambda_\phi \equiv \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Segunda rotação: considere uma rotação de um ângulo  $\theta$  em torno do eixo  $\hat{e}''_2$  no sentido anti-horário na figura (2.10). A re-

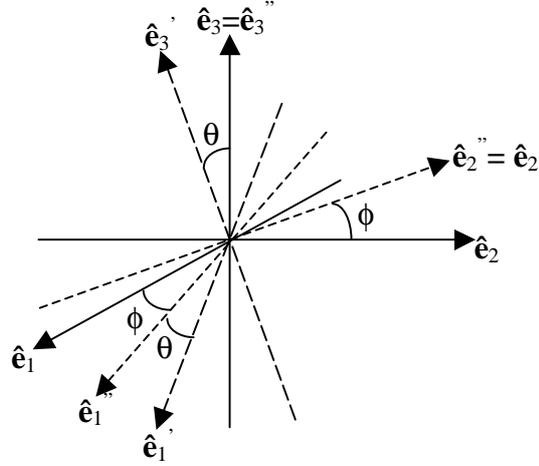


Figura 2.10: Segunda rotação: em torno do eixo  $\hat{e}''_2$

lação entre a base  $(\hat{e}''_1, \hat{e}''_2, \hat{e}''_3)$  e a nova base  $(\hat{e}'_1, \hat{e}'_2, \hat{e}'_3)$  é dada por:

$$\begin{pmatrix} \hat{e}'_1 \\ \hat{e}'_2 \\ \hat{e}'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\text{sen}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{e}''_1 \\ \hat{e}''_2 \\ \hat{e}''_3 \end{pmatrix}$$

A matriz de rotação é dada por:

$$\lambda_\theta \equiv \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\text{sen}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Com estas duas matrizes, temos uma relação entre a base do referencial do laboratório  $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$  e a base do referencial da nanopartícula  $(\hat{e}'_1, \hat{e}'_2, \hat{e}'_3)$ , que é dada por:

$$\hat{e}' = \lambda_\theta \cdot \hat{e}'' = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & 0 & -\text{sen}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}(\theta) & 0 & \cos(\theta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix} =$$

$$= \begin{pmatrix} \cos(\theta)\cos(\phi) & \cos(\theta)\sin(\phi) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ \sin(\theta)\cos(\phi) & \sin(\phi)\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \hat{e}_1 \\ \hat{e}_2 \\ \hat{e}_3 \end{pmatrix}$$

onde a matriz de rotação é dada por:

$$\lambda = \begin{pmatrix} \cos(\theta)\cos(\phi) & \cos(\theta)\sin(\phi) & -\sin(\theta) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ \sin(\theta)\cos(\phi) & \sin(\phi)\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

Mais claramente, a relação entre a base do referencial do laboratório ( $\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3$ ) e a base do referencial da nanopartícula ( $\hat{e}'_1, \hat{e}'_2, \hat{e}'_3$ ), fica:

$$\begin{cases} \hat{e}'_1 = \cos(\theta)\cos(\phi)\hat{e}_1 + \cos(\theta)\sin(\phi)\hat{e}_2 - \sin(\theta)\hat{e}_3 \\ \hat{e}'_2 = -\sin(\phi)\hat{e}_1 + \cos(\phi)\hat{e}_2 \\ \hat{e}'_3 = \sin(\theta)\cos(\phi)\hat{e}_1 + \sin(\theta)\sin(\phi)\hat{e}_2 + \cos(\theta)\hat{e}_3 \end{cases}$$

Voltando para a abordagem das propriedades lineares, uma vez estabelecida a relação entre as duas bases, podemos ter as expressões para os campos no referencial da partícula, ou seja, podemos expressar as equações (2.78), (2.79) e (2.80) na base do referencial da nanopartícula usando a equação (2.81):

$$\vec{V} = \sum_{i=1}^{n=3} (\vec{V} \cdot \hat{e}'_n) \hat{e}'_n, \quad (2.81)$$

onde  $\vec{V}$ , é um vetor qualquer que está escrito na base  $\hat{e}$ . Pela equação (2.81) as equações (2.78), (2.79) e (2.80) na base  $\hat{e}'$  são:

$$\vec{E}'(\omega) = E_{exc}(-\sin(\theta)\hat{e}'_1 + \cos(\theta)\hat{e}'_3), \quad (2.82)$$

$$\vec{E}'(2\omega) = \frac{E_p}{\sqrt{2}} [[\cos(\theta)\text{sen}(\phi) - \text{sen}(\theta)]\hat{e}'_1 + \cos(\phi)\hat{e}'_2 + [\text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi) + \cos(\theta)]\hat{e}'_3], \quad (2.83)$$

$$\hat{n}' = \hat{e}'_3. \quad (2.84)$$

A transformação dos eixos pode ser visualizada na figura (2.11).

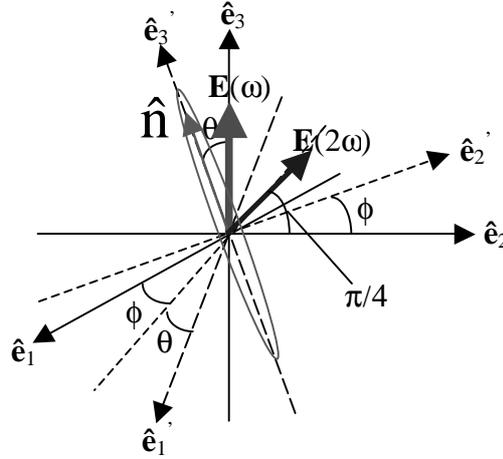


Figura 2.11: Referencial do laboratório na base  $\hat{e}$  ; Referencial da nanopartícula na base  $\hat{e}'$

No referencial do laboratório, estamos interessados nas componentes do pulso de prova que são paralela e perpendicular ao pulso de excitação para calcularmos a transmissão em ambos os casos. Examinando a equação (2.79) e para a figura (2.9) vemos que as componentes do pulso de prova, paralela e perpendicular ao pulso de excitação são respectivamente:

$$\vec{E}_{//}(2\omega) = \frac{E_s}{\sqrt{2}}\hat{e}_3, \quad (2.85)$$

$$\vec{E}_{\perp}(2\omega) = \frac{E_s}{\sqrt{2}}\hat{e}_2. \quad (2.86)$$

Usando a equação (2.81) podemos expressar as equações (2.85)

e (2.86), na base  $\hat{e}'$ , obtendo:

$$\vec{E}'_{//}(2\omega) = \frac{E_s}{\sqrt{2}}(-\text{sen}(\theta)\hat{e}'_1 + \text{cos}(\theta)\hat{e}'_3), \quad (2.87)$$

$$\vec{E}'_{\perp}(2\omega) = \frac{E_s}{\sqrt{2}}(\text{cos}(\theta)\text{sen}(\phi)\hat{e}'_1 + \text{cos}(\phi)\hat{e}'_2 + \text{sen}(\theta)\text{sen}(\phi)\hat{e}'_3). \quad (2.88)$$

Com as expressões para os campos no referencial da partícula, podemos calcular o que acontece quando o campo elétrico do pulso de excitação  $\vec{E}(\omega)$  com polarização  $\vec{P}$  interage com a partícula, ou seja, como as propriedades lineares são alteradas e como o pulso de prova percebe estas alterações.

A polarização linear do elipsoide na frequência  $\omega$  do feixe de excitação é dada por:

$$\vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.89)$$

ou

$$P_i = \alpha_{ij} E_j, \quad (2.90)$$

onde  $\alpha_{ij}$  é a componente do tensor polarizabilidade  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$  e  $E_j$  é a componente do campo elétrico do pulso de excitação  $\vec{E}$ , na frequência  $\omega$ . A potência absorvida por unidade de volume devido a esta polarização induzida [26, 27] será:

$$\begin{aligned} \frac{P_{abs}}{V} &= -\frac{\omega\epsilon_0}{2} \text{Im}(\vec{P}(\omega) \cdot \vec{E}^*(\omega)) \propto -\text{Im}(\alpha_{kl}(\omega) E_k(\omega) E_l^*(\omega)) = \\ &= -\text{Im}(\alpha_{kk}(\omega) |E'_k(\omega)|^2), \end{aligned} \quad (2.91)$$

onde a última equação, resulta do fato que  $\alpha_{ij}$  é diagonal no re-

ferencial da partícula, no qual tomamos o campo  $\vec{E}'$ . Encerramos a descrição das propriedades lineares e passaremos agora para as propriedades não lineares.

### 2.7.3 Propriedades Não-Lineares

Medimos a variação da transmissão do feixe de prova na frequência  $2\omega$ , que acontece por causa da variação da polarizabilidade produzida pelo feixe de excitação:

$$-Im(\Delta\alpha_{kl}(2\omega)E_k(2\omega)E_l^*(2\omega)) = -Im(\Delta\alpha_{kk}(2\omega)|E'_k(2\omega)|^2), \quad (2.92)$$

onde a variação da polarizabilidade da partícula é:

$$\Delta\alpha_{kl} = \frac{\partial\alpha_{kl}}{\partial\epsilon_1}\Delta\epsilon_1 + \frac{\partial\alpha_{kl}}{\partial\epsilon_2}\Delta\epsilon_2. \quad (2.93)$$

A variação das partes real  $\Delta\epsilon_1$  e imaginária  $\Delta\epsilon_2$  da constante dielétrica,  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ , são proporcionais à energia absorvida do pulso de excitação (conforme medido experimentalmente e esperado no caso de pequenas perturbações):

$$\Delta\epsilon_{1,2} \propto U_{abs} \propto -Im(\alpha_{kk}(\omega)|E'_k(\omega)|^2). \quad (2.94)$$

Assim, podemos escrever a resposta não-linear do sistema em termos de uma polarização de terceira ordem [27], com sua respectiva susceptibilidade  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ , no referencial do laboratório:

$$P_i^{(3)}(2\omega) = \chi_{ijkl}^{(3)}E_j(2\omega)E_k(\omega)E_l^*(\omega), \quad (2.95)$$

onde

$$\chi_{ijkl}^{(3)} \propto \Delta\alpha_{ij}(2\omega)\alpha_{kl}(\omega). \quad (2.96)$$

Para fazer a análise da resposta transiente, introduzimos a dependência da constante dielétrica com o tempo:  $\epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_1(t) + i\epsilon_2(t)$ .

Para escrevermos a transmissão transiente, devemos começar pelos campos elétricos dos pulsos de prova e de excitação no referencial da partícula que são dados pelas equações (2.82) e (2.83), e as componentes do pulso de prova que são paralela e perpendicular ao pulso de excitação, no referencial do laboratório são dadas pelas equações (2.87) e (2.88) respectivamente.

Com isto, é possível determinar a dependência da contribuição de cada partícula com sua orientação em relação ao referencial do laboratório. A energia absorvida pela partícula será:

$$U_{abs} \propto -Im(\alpha_{kk}(\omega)|E_k(\omega)|^2). \quad (2.97)$$

Podemos agora iniciar o cálculo da transmissão.

A variação da transmissão é dada por

$$\Delta T_{\perp, //} \propto -Im(\Delta\alpha_{ii}(2\omega)|(E'_{\perp, //})_i(2\omega)|^2). \quad (2.98)$$

Mas

$$\Delta\alpha_{ii}(2\omega) = \frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial\epsilon_1} \frac{\partial\epsilon_1}{\partial U} \delta U + \frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial\epsilon_2} \frac{\partial\epsilon_2}{\partial U} \delta U, \quad (2.99)$$

$$\Delta\alpha_{ii}(2\omega) = \frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial U} \delta U, \quad (2.100)$$

como:

$$\delta U = \alpha_{ii}(\omega)|E'_i(\omega)|^2, \quad (2.101)$$

temos então:

$$\Delta\alpha_{ii}(2\omega) = \frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial U}\delta U = \frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial U}\alpha_{jj}(\omega)|E'_j(\omega)|^2. \quad (2.102)$$

substituindo a equação (2.102) na equação (2.98) temos o resultado da variação da transmissão

$$\Delta T_{\perp, //} \propto -Im\left(\frac{\partial\alpha_{ii}(2\omega)}{\partial U}\alpha_{jj}(\omega)|E'_j(\omega)|^2|(E'_{\perp, //})_i(2\omega)|^2\right). \quad (2.103)$$

No caso da polarização do pulso de prova paralela à polarização do pulso de excitação, inserindo as equações (2.82) e (2.87) na equação (2.103) teremos:

$$\begin{aligned} \Delta T_{//} \propto & -Im(\alpha_{ii}(\omega)|E'_i(\omega)|^2 \cdot \frac{\partial\alpha_{//}(2\omega)}{\partial\epsilon}|E'_{//}(2\omega)|^2) = \\ & -Im((\alpha_{11}(\omega)\text{sen}^2(\theta) + \alpha_{33}(\omega)\text{cos}^2(\theta))|E_{exc}|^2 \cdot \\ & (\frac{\partial\alpha_{11}(2\omega)}{\partial\epsilon}\text{sen}^2(\theta) + \frac{\partial\alpha_{33}(2\omega)}{\partial\epsilon}\text{cos}^2(\theta))|E_p|^2). \end{aligned} \quad (2.104)$$

No caso da polarização do pulso de prova perpendicular à polarização do pulso de excitação, inserindo as equações (2.82) e (2.88)

na equação (2.103) teremos:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\perp} \propto & -Im(\alpha_{ii}(\omega)|E'_i(\omega)|^2 \cdot \frac{\partial \alpha_{\perp}(2\omega)}{\partial \epsilon}|E'_{\perp}(2\omega)|^2) = \\ & -Im((\alpha_{11}(\omega)\text{sen}^2(\theta) + \alpha_{33}(\omega)\text{cos}^2(\theta))|E_{exc}|^2 \cdot \\ & (\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon}\text{cos}^2(\theta)\text{sen}^2(\phi) + \frac{\partial \alpha_{22}(2\omega)}{\partial \epsilon}\text{cos}^2(\phi) + \\ & \frac{\partial \alpha_{33}(2\omega)}{\partial \epsilon}\text{sen}^2(\theta)\text{sen}^2(\phi))|E_p|^2). \end{aligned} \quad (2.105)$$

Em ambas expressões acima, definimos:

$$\frac{\partial \alpha_{ii}(2\omega)}{\partial \epsilon} \equiv \frac{\partial \alpha_{ii}(2\omega)}{\partial \epsilon_1} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial U} + \frac{\partial \alpha_{ii}(2\omega)}{\partial \epsilon_2} \frac{\partial \epsilon_2}{\partial U}, \quad (2.106)$$

onde a constante dielétrica é dada por  $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ .

Assim sendo, supondo que as partículas são aleatoriamente orientadas, fizemos uma média espacial (nos ângulos  $\varphi$  e  $\theta$ ) e no apêndice 1, calculamos os valores médios entre várias relações de senos e cossenos. Com estes resultados obtemos o valor médio para a variação da transmissão do feixe de sonda para as componentes paralela e perpendicular.

A componente paralela será dada por:

$$\begin{aligned} \langle \Delta T_{//} \rangle &\propto |E_{exc}|^2 |E_p|^2 \cdot \\ &[Im(\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{6}{15} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{2}{15}) + \\ &Im(\frac{\partial \alpha_{33}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{2}{15} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{1}{5})]. \end{aligned} \quad (2.107)$$

A componente perpendicular será dada por:

$$\begin{aligned} \langle \Delta T_{\perp} \rangle &\propto |E_{exc}|^2 |E_p|^2 \cdot \\ &[Im(\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{1}{15} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{1}{10}) + \\ &Im(\frac{\partial \alpha_{22}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{1}{3} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{1}{6}) + \\ &Im(\frac{\partial \alpha_{33}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{1}{5} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{1}{15})], \end{aligned} \quad (2.108)$$

mas como

$$\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon} = \frac{\partial \alpha_{22}(2\omega)}{\partial \epsilon}, \quad (2.109)$$

a equação (2.110) fica:

$$\begin{aligned} \langle \Delta T_{\perp} \rangle &\propto |E_{exc}|^2 |E_p|^2 \cdot \\ &[Im(\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{6}{15} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{4}{15}) + \\ &Im(\frac{\partial \alpha_{33}(2\omega)}{\partial \epsilon}) \cdot (Im(\alpha_{11}(\omega)) \cdot \frac{1}{5} + Im(\alpha_{33}(\omega)) \cdot \frac{1}{15})]. \end{aligned} \quad (2.110)$$

Com isto temos as respostas das transmissões transientes para uma nanopartícula com forma elipsoidal no caso paralelo e perpendicular e também suas respectivas médias espaciais.

De forma semelhante, podemos obter as expressões da variação da transmissão para uma esfera. No caso desta, as polarizabilidades são iguais em qualquer direção e da mesma forma as variações destas:

$$\alpha_{11}(\omega) = \alpha_{22}(\omega) = \alpha_{33}(\omega) = \alpha(\omega), \quad (2.111)$$

e

$$\frac{\partial \alpha_{11}(2\omega)}{\partial \epsilon} = \frac{\partial \alpha_{22}(2\omega)}{\partial \epsilon} = \frac{\partial \alpha_{33}(2\omega)}{\partial \epsilon} = \frac{\partial \alpha(2\omega)}{\partial \epsilon}. \quad (2.112)$$

Devemos inserir as equações (2.111) e (2.112) nas equações (2.104) e (2.105) obtendo

$$\Delta T_{//} \propto -Im(\alpha(\omega)|E_{exc}|^2 \frac{\partial \alpha(2\omega)}{\partial \epsilon} |E_p|^2), \quad (2.113)$$

$$\Delta T_{\perp} \propto -Im(\alpha(\omega)|E_{exc}|^2 \frac{\partial \alpha(2\omega)}{\partial \epsilon} |E_p|^2). \quad (2.114)$$

A igualdade entre  $\Delta T_{\perp}$  e  $\Delta T_{//}$  já era esperada pois, a esfera é isotrópica não dando preferência a uma direção.

## Capítulo 3

# Colóides de Nanopartículas de Prata

### 3.1 Introdução

No capítulo anterior descrevemos as propriedades ópticas lineares e não-lineares de uma amostra constituída por uma coleção de nanopartículas metálicas e a dependência destas com os tamanhos e formas das mesmas. Neste capítulo descreveremos o processo de preparação do colóide, as alterações produzidas no mesmo pelo método de ablação laser, e a caracterização das amostras pós ablação.

### 3.2 Preparação da Amostra

Os colóides são preparados por outros membros do grupo de Óptica Não-Linear do DF/UFPE e cedidos a nós para a realização deste experimento. No que segue descrevemos de maneira resumida o processo de preparação dos colóides.

A preparação do colóide segue os seguintes passos [28]:

1. São pesadas 90 mg de nitrato de prata ( $AgNO_3$ ) e 0,1 g de citrato de sódio ( $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ );
2. O citrato de sódio é dissolvido em 10 ml de água deionizada;
3. O nitrato de prata é dissolvido em 500 ml de água deionizada e é aquecido até  $97^{\circ}C$  sendo agitado fortemente;
4. Quando a solução de citrato de prata chega aos  $97^{\circ}$  acrescenta-se a solução de citrato de uma só vez;
5. Deve-se manter esta mistura aquecida e com agitação durante 90 min. Após isto, desligar a agitação e o aquecimento e esperar esfriar.

O citrato de sódio, é usado para reduzir a prata de  $Ag^{++}$  para  $Ag$ . O excesso de citrato fica adissolvido na superfície das partículas de forma que por repulsão eletrostática elas não agregam. Ao término deste procedimento temos a amostra que denominamos de não-tratada.

No processo de *ablação a laser*, após a preparação do colóide o mesmo é posto em uma cubeta que é colocada defronte ao feixe de segundo harmônico de um laser de Nd:YAG pulsado. As características deste laser são: diâmetro do feixe de aproximadamente  $5mm$ , comprimento de onda  $\lambda = 532nm$ , duração dos pulsos de aproximadamente  $10ns$ , taxa de repetição de  $10Hz$  e energia por pulso de aproximadamente  $100mJ$ . Quando o colóide é exposto ao feixe (não focalizado), as nanopartículas “explodem”<sup>1</sup> e sofrem perda de massa. Resulta que suas formas também são modificadas e tornam-se mais arredondadas, em média. Além disto seu tamanho médio diminui. Dito de outra forma, a distribuição de formas e tamanhos torna-se mais homogênea após este tratamento. Na figura (3.1) que é obtida através de microscopia eletrônica de

---

<sup>1</sup>Uma possível explicação para esta “explosão” seria que quando o feixe incide sobre a partícula ioniza um ou mais elétrons e por repulsão coulombiana a nanopartícula acaba explodindo.

transmissão podemos visualizar a forma e os tamanhos no colóide de Ag antes e depois do tratamento. Na figura (3.2) temos um gráfico que ilustra a relação entre o diâmetro das partículas com o número destas para a amostra tratada e não-tratada.

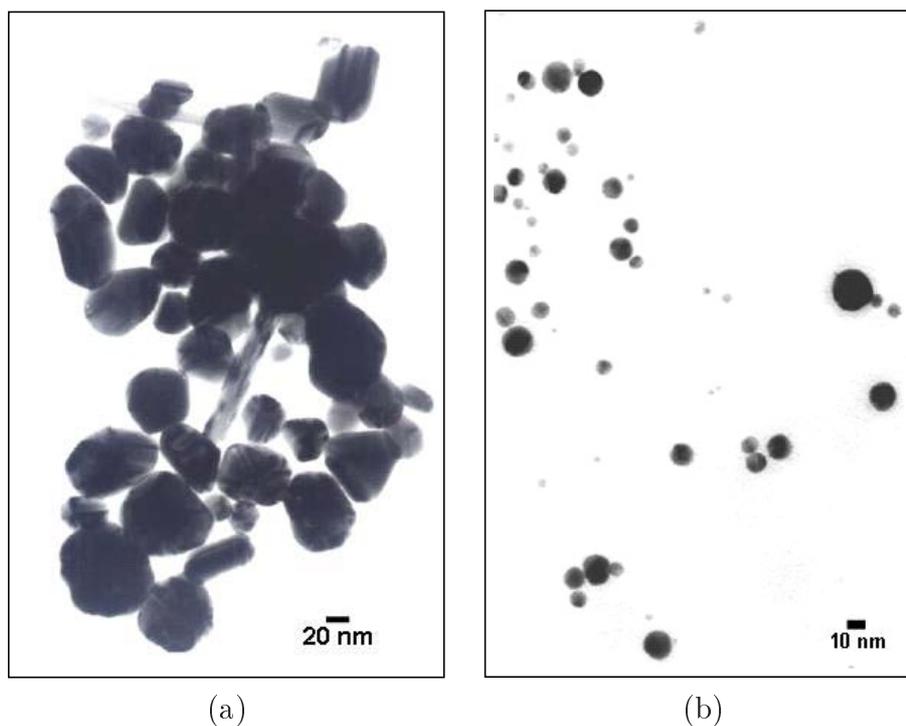


Figura 3.1: Coloide de Prata: (a) Antes do processo de ablação; (b) Posterior ao processo de ablação

### 3.3 Caracterização da Amostra

Além da visualização pelo microscópio, podemos obter mais informação sobre o colóide de prata através do espectro de absorção linear registrado antes e depois do tratamento de ablação laser, conforme mostrado nos gráficos (3.3(a)) e (3.3(b)).

Nestes gráficos, os picos de absorção ocorrem em  $2.8eV$  no colóide não-tratado, e  $3.1eV$  no colóide tratado e representam as

contribuições das ressonâncias de plasmon de todas as partículas que estão expostas ao feixe de luz do espectrômetro. O deslocamento destes picos ocorrem por causa do tamanho das partículas, pois os modos de plasmon oscilam dentro delas, de forma que quanto maior a partícula for, menor será a energia do plasmon como ilustrado na figura (3.4). Isto justifica que o deslocamento do pico da amostra não-tratada seja decrescente e não crescente com relação ao pico da amostra tratada.

Observamos também um aumento na largura de linha da amostra não-tratada que acontece devido às diferentes distribuições de formas e tamanhos no colóide antes e depois do tratamento. No caso do colóide tratado, as partículas encontradas são, em média, menores e mais arredondadas. No caso de partículas pequenas, a oscilação coletiva dos elétrons é chamada de *ressonância de plasmon dipolar*. Sua polarizabilidade é dada por [29]:

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_d}{\epsilon + 2\epsilon_d} a^3, \quad (3.1)$$

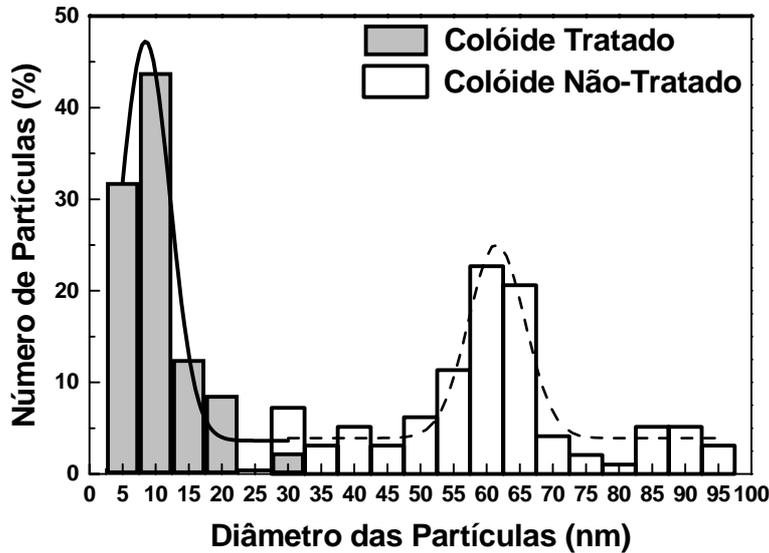


Figura 3.2: Relação entre o diâmetro das partículas e o número destas para a amostra tratada e não-tratada [J. J. Rodrigues Jr].

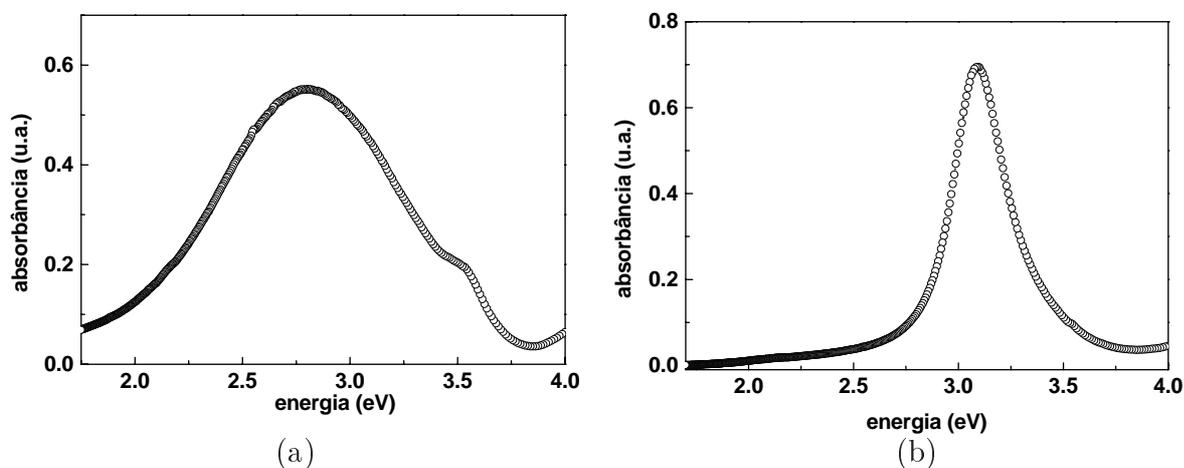


Figura 3.3: Espectros de absorção linear: (a) Coloide de prata não tratado; (b) Coloide de prata tratado

onde  $a$  é o raio da nanopartícula,  $\epsilon$  é a função dielétrica para os metais e  $\epsilon_d$  é a constante dielétrica do meio no qual as partículas estão, no nosso caso, água. Da mesma forma conforme foi calcu-

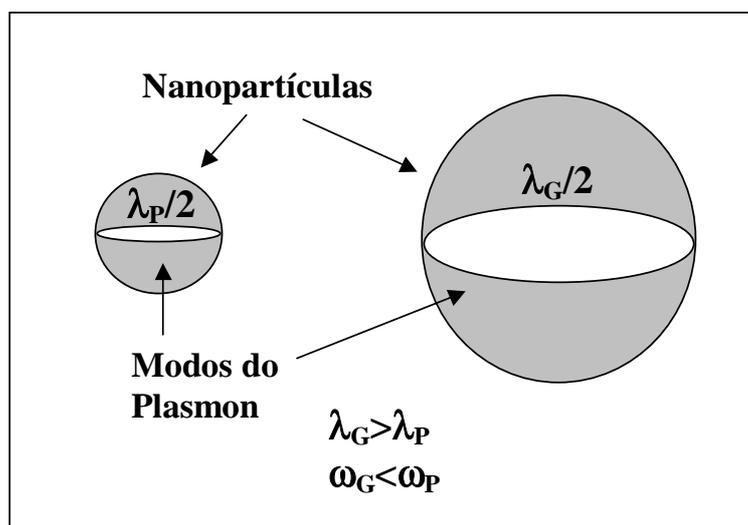


Figura 3.4: Modos de plasmon em nanopartículas de prata: quanto maior for a partícula, maior será o comprimento de onda e menor será a energia.

lada no capítulo 2, equação (2.37), a frequência de ressonância de plasmon dipolar é dada por:

$$\Omega_{Rdip}^2 = \frac{\omega_{pl}^2}{\epsilon_1^b + 2\epsilon_d} - \gamma^2, \quad (3.2)$$

onde  $\omega_{pl}$  é a frequência de plasma da prata,  $\epsilon_1^b$  é a parte real contribuição interbanda da função dielétrica e  $\gamma$  é a taxa de espalhamento eletrônico. Para o colóide não tratado, a distribuição de tamanhos e formas é menos homogênea, ou seja, existem partículas grandes e com diversos formatos (esferas, elipsóides, etc...) que possibilitam a ocorrência de modos de excitação de plasmon diferentes, tais como o modo quadrupolar. Para partículas redondas de dimensões maiores tem-se uma *ressonância de plasmon quadrupolar*, cuja polarizabilidade é dada por:

$$\alpha = \frac{\epsilon - \epsilon_d}{\epsilon + 3/2\epsilon_d} a^3, \quad (3.3)$$

e a frequência de ressonância de plasmon quadrupolar é dada por

$$\Omega_{Rqua}^2 = \frac{\omega_{pl}^2}{\epsilon_1^b + 3/2\epsilon_d} - \gamma^2. \quad (3.4)$$

Podemos observar na figura (3.3(a)) no espectro de absorção linear do colóide não tratado, em 3.55eV aparece um pequeno pico onde temos a contribuição da frequência de ressonância de plasmon quadrupolar que também aparece em simulações computacionais [29] e acontece devido a presença de partículas maiores dispersas no colóide. Note que na figura (3.3(b)) no colóide tratado não observamos um pequeno pico no gráfico como no caso anterior, pois na sua maior parte, as partículas são menores e esféricas, apresentando apenas a contribuição dipolar.

# Capítulo 4

## Resultados Experimentais

### 4.1 Introdução

No capítulo anterior, descrevemos o processo de preparação e caracterização do colóide de Ag, antes e depois do processo de ablação a laser. Neste capítulo, descrevemos os resultados do experimento de excitação-prova com o objetivo de observar a dinâmica de termalização eletrônica das nanopartículas de Ag, comparando a amostra tratada com a não-tratada. Com isto esperamos compreender como as alterações desta dinâmica estão relacionadas com a forma e tamanho das partículas. Para isto, fizemos medidas da transmissão transiente e comparamos estes resultados com o mesmo tipo de medida realizada em um filme fino de Ag com 200Å de espessura. Apresentaremos os ajustes teóricos feitos para as medidas realizadas nos colóides e faremos a comparação e associação entre as informações extraídas dos ajustes teóricos com os espectros de absorção linear dos colóides.

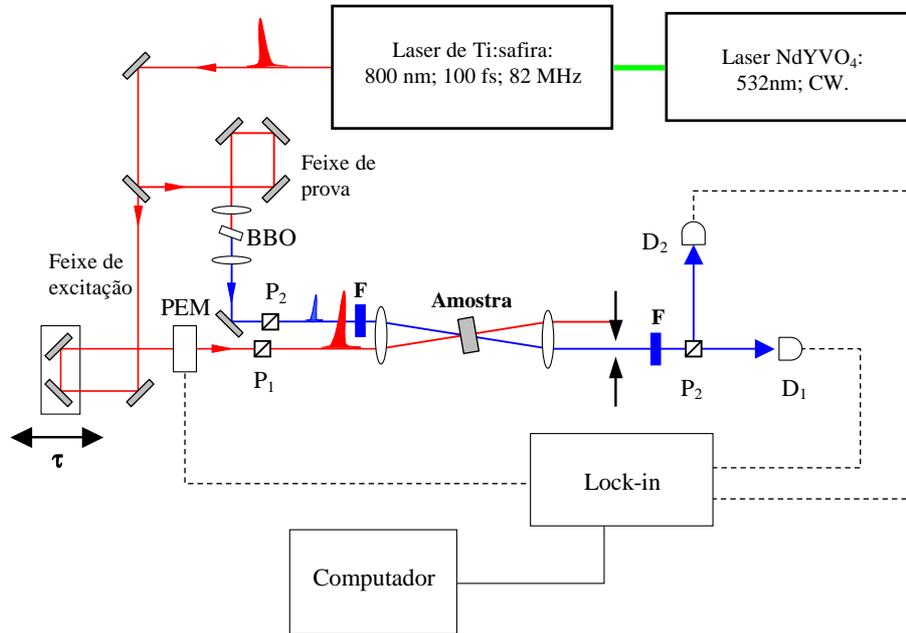


Figura 4.1: Configuração experimental

## 4.2 Experimento

O experimento de excitação-prova foi realizado com um laser Ti:safira com pulsos de largura temporal de  $\approx 100$ fs e taxa de repetição de 82MHz. Variamos o comprimento de onda do laser entre 770nm e 840nm, de 10 em 10 nanômetros como é mostrado na tabela (4.1), onde temos os valores dos comprimentos de onda e as energias dos fótons de excitação e prova.

Na configuração experimental na figura (4.1), o feixe emitido pelo laser é separado em dois por um divisor de feixes de refletividade  $R = 30\%$  e transmissividade  $T = 70\%$ . O feixe com maior intensidade, que é o de excitação, passa por uma linha de atraso ( $0,1\mu m$  de resolução) e o feixe de menor intensidade, que é o de prova, passa por um cristal de *BBO* que gera o segundo harmônico [26, 30] com metade do comprimento de onda inicial e o dobro da frequência. A maior fração da energia do pulso que emerge do cristal de *BBO*, ainda está no feixe fundamental, na

frequência original do laser e será posteriormente filtrado antes de incidir sobre a amostra. Os polarizadores  $P_1$  (feixe de excitação) e  $P_2$  (feixe de prova) estão orientados de maneira a formarem um ângulo de  $45^0$ , sendo que  $P_1$  está na vertical em relação ao plano da mesa óptica. Os dois feixes passam pela amostra de forma que seus pulsos percorram o mesmo caminho óptico e estejam superpostos temporalmente e espacialmente na amostra. Após a amostra, o feixe de excitação é bloqueado por uma íris e o feixe de prova chega ao polarizador analisador. Este componente é um divisor de feixe sensível à polarização, orientado de forma que a componente do feixe de prova que é perpendicular ao feixe de excitação passa para o fotodetector ( $D1$ ) e a componente paralela vai para o fotodetector ( $D2$ ), como mostrado na figura (4.1).

$\lambda_{exc}(nm)$	$\lambda_p = \lambda_{exc}/2(nm)$	$\hbar\omega_{exc}(eV)$	$\hbar\omega_p = 2\hbar\omega_{exc}(eV)$
770	385	1.61	3.22
780	390	1.59	3.18
790	395	1.57	3.14
800	400	1.55	3.10
810	405	1.53	3.06
820	410	1.51	3.02
830	415	1.49	2.98
840	420	1.47	2.94

Tabela 4.1: Valores dos comprimentos de onda e energias dos fótons de excitação e prova.

Para eliminar o ruído na detecção do sinal, tanto das flutuações do laser quanto de outras fontes externas, o feixe de excitação foi modulado com um modulador fotoelástico (“PEM”) com uma frequência de 100KHz. O “PEM” pode ser usado para modular ou variar a polarização de um feixe de luz. Seu princípio de funcionamento é baseado no efeito fotoelástico, no qual uma cerâmica piezo-elétrica tensiona mecanicamente um material sólido transparente produzindo uma birrefringência e modulando a polarização do feixe que passa por ele. Em nossa configuração experimen-

tal, o “PEM” foi posicionado com o eixo óptico do cristal a  $45^\circ$  da normal como mostrado na figura (4.2), variando a polarização do laser entre circular e linear, de forma que após o polarizador P2 obtivéssemos o mesmo efeito de um “chopper” mas com uma frequência de modulação bem maior que a usual ( $f_{chopper} \approx 1\text{KHz}$ ,  $f_{PEM} \approx 100\text{KHz}$ ). Isto permitiu eliminar boa parte do ruído do sistema. Assim sendo, o feixe de prova chega aos fotodetectores com uma componente DC, (“background”) e com uma componente AC, que está relacionada à modulação produzida pelo feixe de excitação na amostra. O sinal é processado por um amplificador sensível à fase (“Lock-in”) da modulação do PEM, que elimina o sinal DC, detectando e amplificando somente as modulações que tenham a mesma frequência e fase do PEM. Isto corresponde à diferença entre  $S_0$  e  $S$ ,  $\Delta S$ , como ilustrado na figura (4.3). O pulso de excitação causa uma modificação na amostra, e ao variarmos o atraso relativo com a linha de atraso, obtemos a resposta transiente do sistema.

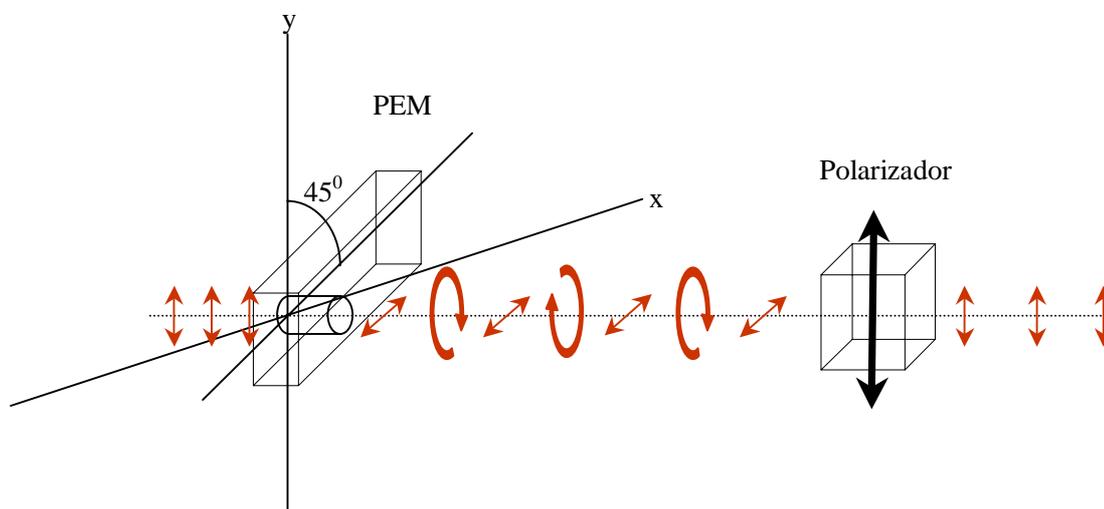


Figura 4.2: O “PEM” é usado como um “chopper”

Realizamos o experimento com as seguintes amostras: um filme fino de prata com  $200\text{\AA}$  de espessura e um coloide com nanopartí-

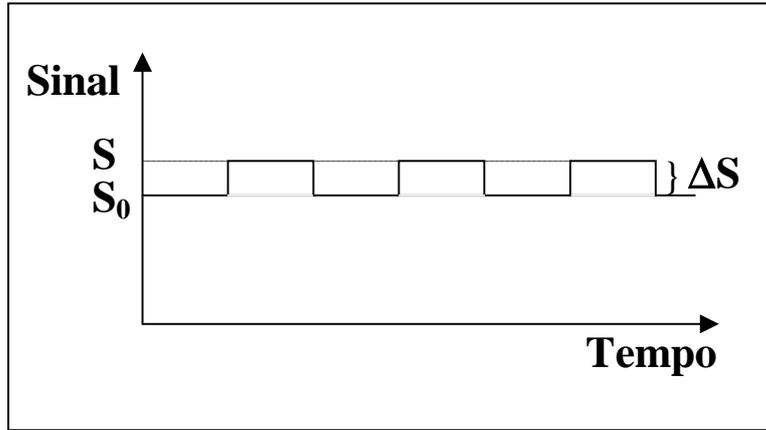


Figura 4.3: Neste diagrama  $\Delta\alpha$  é o sinal detectado e amplificado pelo “lock-in”

culas de prata em suspensão antes e depois do processo de ablação a laser. Quando as nanopartículas passam por este tratamento ficam menores e com uma distribuição de forma mais uniforme, ou seja, ficam mais isotrópicas. Nestes colóides a excitação deve-se a um processo de absorção intrabanda e a frequência do feixe de sonda está próxima da frequência do plasmon. A faixa de variação das energias dos pulsos de excitação ( $\Delta E_{exc} \approx 0.14eV$ ), em vermelho, e prova ( $\Delta E_p \approx 0.28eV$ ) (ver tabela (4.1)), em azul, estão sobrepostas ao espectro de absorção linear do colóide tratado e não tratado como mostrado na figura (4.5).

Na apresentação dos resultados experimentais na próxima seção, devemos notar que todas as medidas de transmissão transiente estão normalizadas, considerando que a variação da amplitude máxima do sinal da transmissão transiente com a potência do feixe de excitação é linear. Para confirmarmos isto, realizamos medidas de transmissão transiente no colóide de Ag não-tratado, para o comprimento de onda do feixe de excitação fixo em 820nm, variando a potência deste feixe com filtros. Para cada valor de potência, registramos um sinal para as componentes paralela e perpendicular como mostrado nas figuras (4.6a) e (4.6b). A par-

tir destes gráficos, em um tempo fixo  $\tau \approx 0ps$ , extraímos as amplitudes máximas dos sinais das duas componentes, associadas a uma determinada potência, e traçamos os gráficos que mostram a variação da amplitude do sinal com a potência para as duas componentes. Ao realizarmos os ajustes teóricos nestes gráficos, vemos que esta variação é linear, conforme mostrado nas figuras (4.7a) e (4.7b).

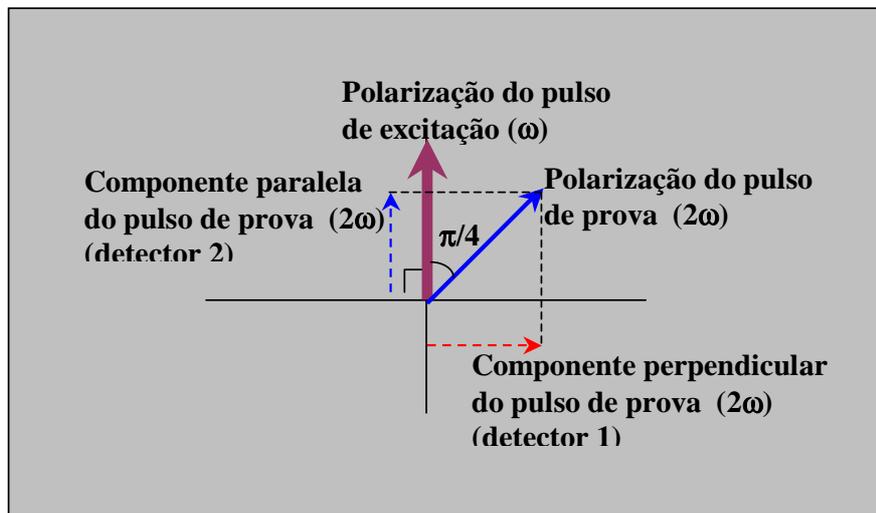


Figura 4.4: Configuração das polarizações e componentes.

### 4.3 Resultados Experimentais

Os resultados experimentais da transmissão transiente em função do atraso temporal relativo para as componentes perpendicular (curvas em vermelho) e paralela (curvas em azul) em um filme fino de prata [32], são mostrados na figura (4.8a). Os resultados obtidos para o colóide tratado e não-tratado são mostrados nas figuras (4.9a) e (4.10a) respectivamente. Em seguida, apresentamos a diferença entre o sinal da componente paralela e a perpendicular para o filme e o colóide tratado e não-tratado, mos-

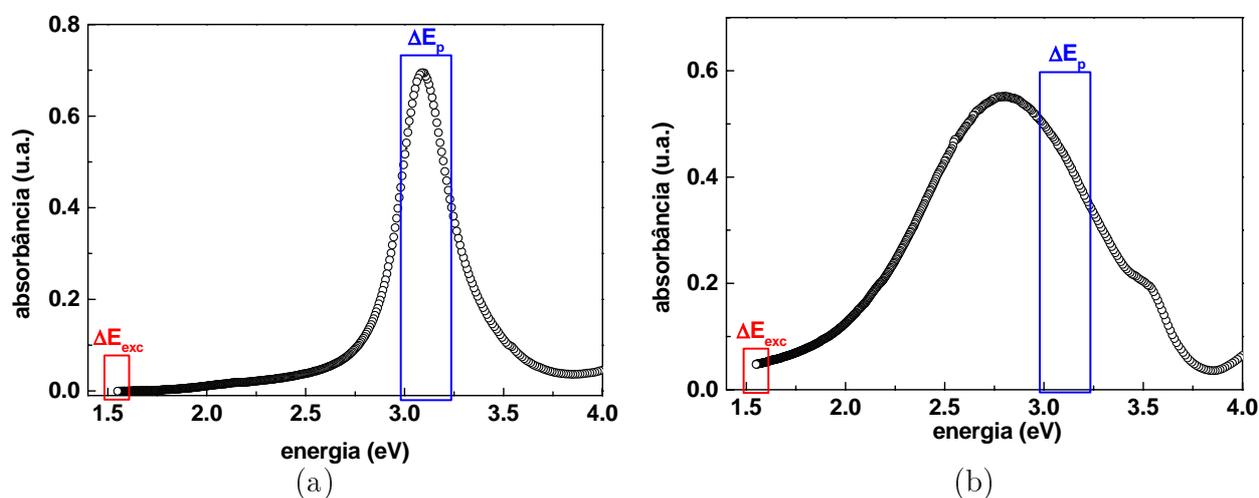


Figura 4.5: (a) Colóide tratado; (b) colóide não-tratado:  $\Delta E_{exc} \approx 0.14 eV$ ;  $\Delta E_p \approx 0.28 eV$ .

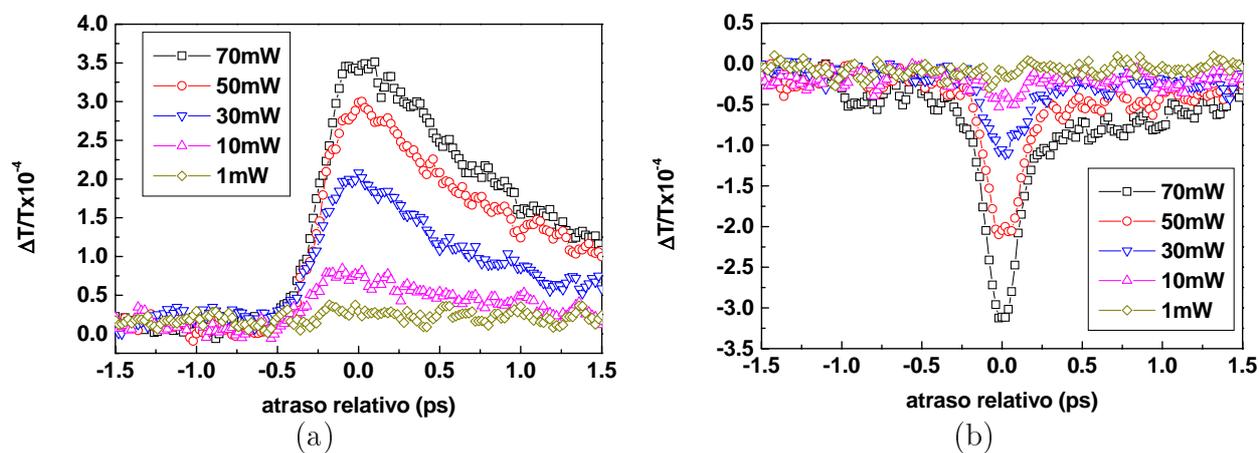


Figura 4.6: Medidas de transmissão transiente para potências do feixe de excitação que variam entre 1mW e 70mW: (a) componente perpendicular; (b) componente paralela.

trada nas figuras (4.8b), (4.9b) e (4.10b). Do lado direito destes gráficos, temos as energias dos fótons do pulso de prova em que cada curva foi obtida.

Após estes resultados, fizemos os ajustes teóricos para as curvas do colóide tratado e não-tratado para as seguintes energias dos fótons do pulso de prova: 3.22eV, 3.02eV e 2.94eV. As curvas em vermelho se referem à componente perpendicular, em azul à componente paralela e as linhas pretas são os ajustes teóricos mostrados nas figuras (4.11) e (4.12). Os ajustes dos sinais são feitos através da curva:

$$S(\tau) = \int G(\tau - t)R(t)dt + A_g G(\tau), \quad (4.1)$$

onde  $\tau$  é o atraso relativo entre os pulsos,  $G(\tau - t)$  é a função de auto-correlação,  $R(t)$  é a função resposta do material e  $A_g$  é a amplitude da função de auto-correlação. O primeiro termo da equação (4.1) se refere à parte ultra-rápida do sinal a partir de 300fs, onde determinamos os tempos de relaxação eletrônico. O

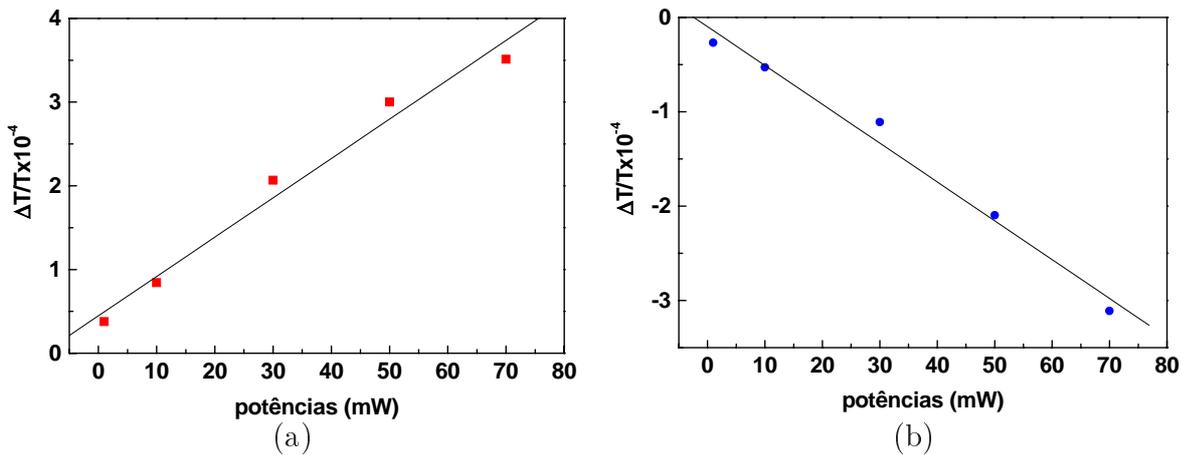


Figura 4.7: Gráficos das amplitudes máximas da transmissão transiente em função da potência do feixe de excitação: (a) componente perpendicular; (b) componente paralela.

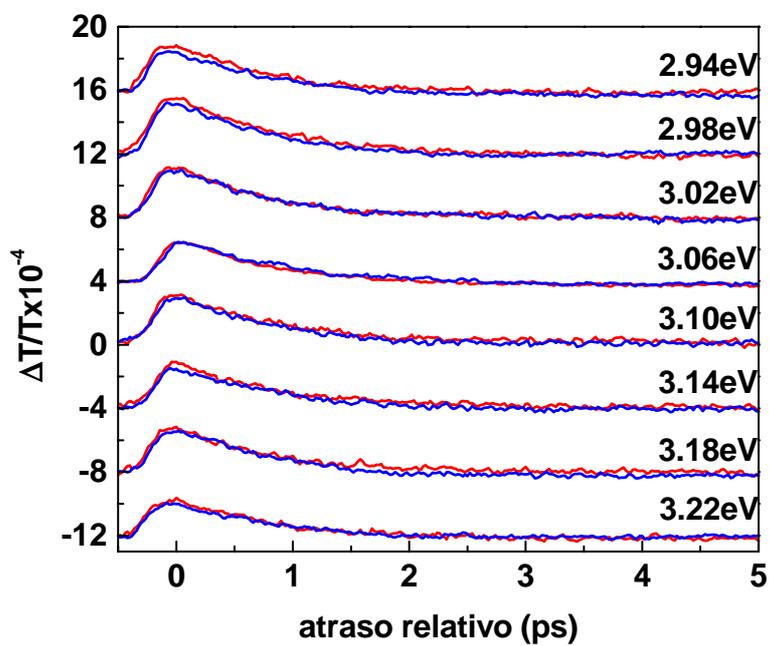
segundo termo da equação (4.1), refere-se ao artefato coerente, que ocorre em torno do tempo de atraso zero dos sinais. Como já descrevemos no capítulo 1, supomos que  $G(\tau - t)$  é dada por:

$$G(\tau - t) = \exp[-4 \ln 2 [(\tau - t)/\tau_p]^2], \quad (4.2)$$

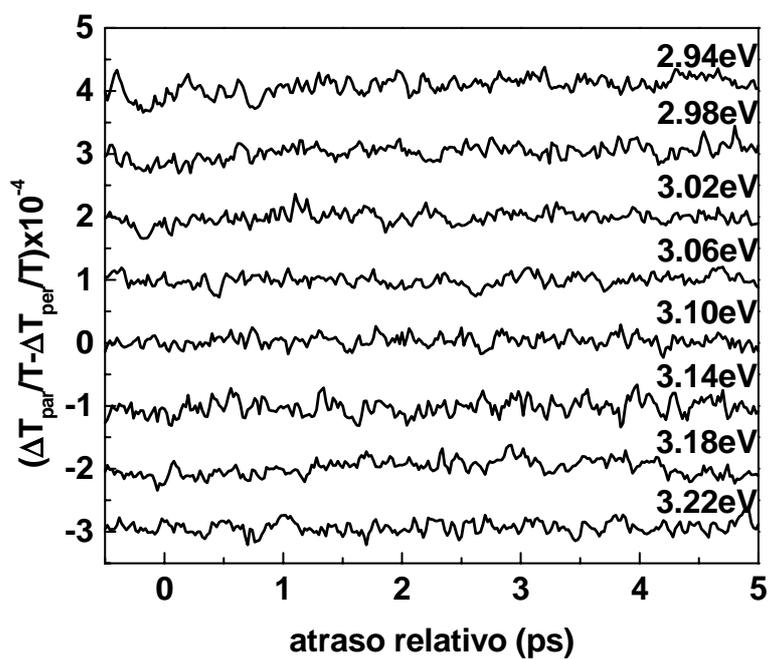
sendo  $\tau_p$  a largura da correlação cruzada entre o pulso de excitação e o de prova. Em nossas medidas  $\tau_p \approx 260 fs$  e se mantém aproximadamente constante para todas as medidas.  $R(t)$  é dada por:

$$R(t) = \Theta(t)(A_1 \exp[-t/T_r] + A_2), \quad (4.3)$$

onde  $\Theta(t)$  é a função degrau de Heaviside,  $A_1$  é a amplitude da função resposta,  $A_2$  está associado ao “background” devido a energia que fica na rede após a termalização do sistema e  $T_r$  é o tempo de resposta do material, que na seção de análise dos resultados será identificado como  $\tau_{e-f}$ . Estes são os parâmetros dos ajustes feitos para todas as curvas das figuras (4.10) e (4.9). Voltaremos nossa atenção para o parâmetro  $A_1$  referente à amplitude da resposta do material porque esta quantidade nos fornece informações a respeito das formas das nanopartículas (ver tabela (4.2)), como veremos na análise dos resultados na próxima seção.



(a)



(b)

Figura 4.8: Filme fino de prata com  $200\text{\AA}$  de espessura: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do filme fino de prata

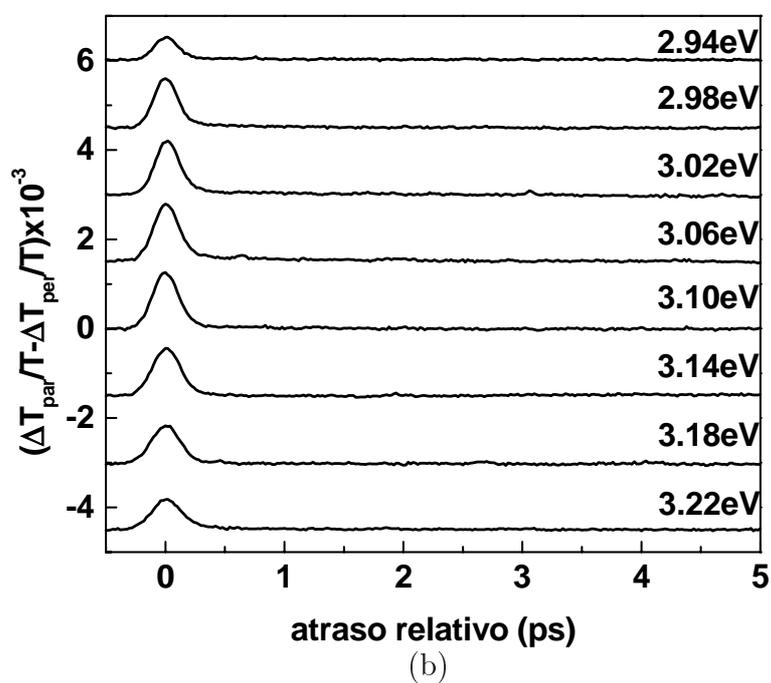
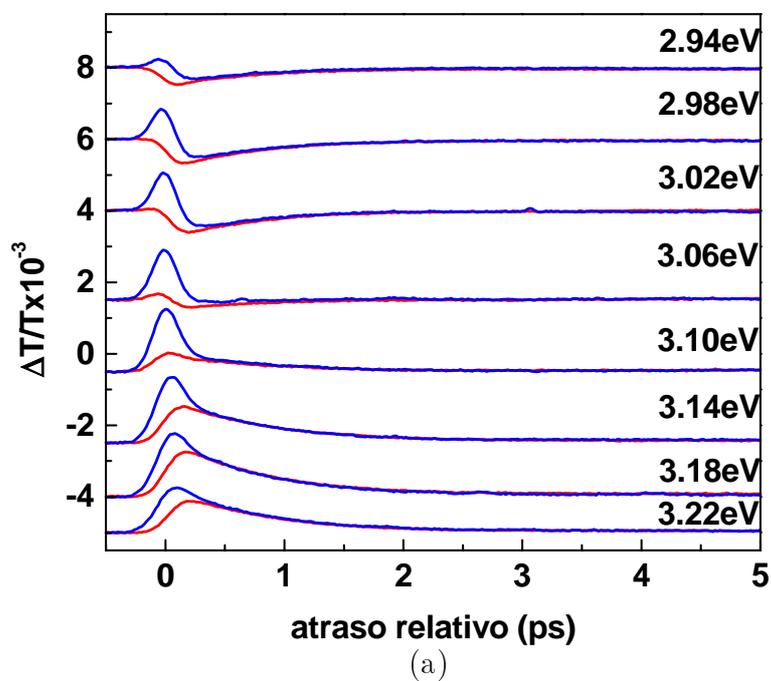


Figura 4.9: Coloide de prata tratado: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do coloide de prata tratado

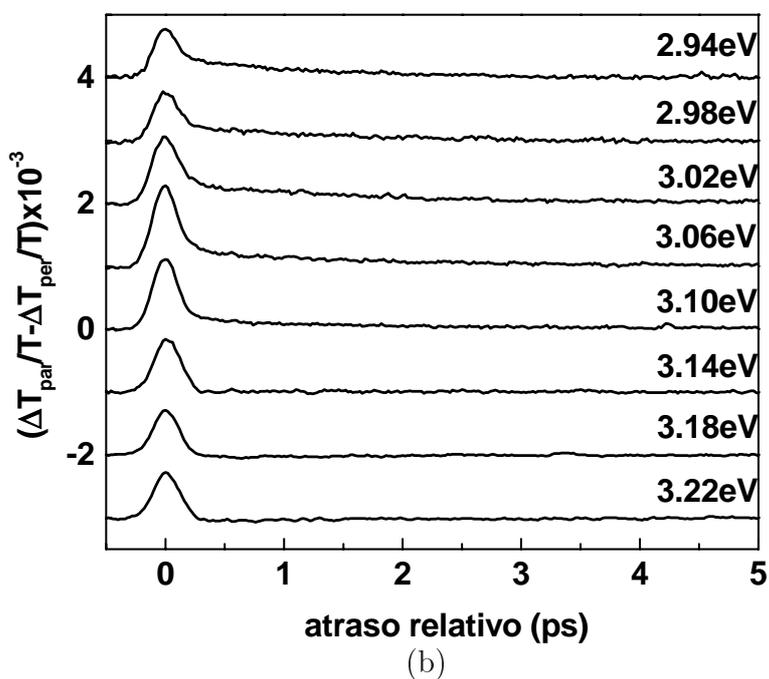
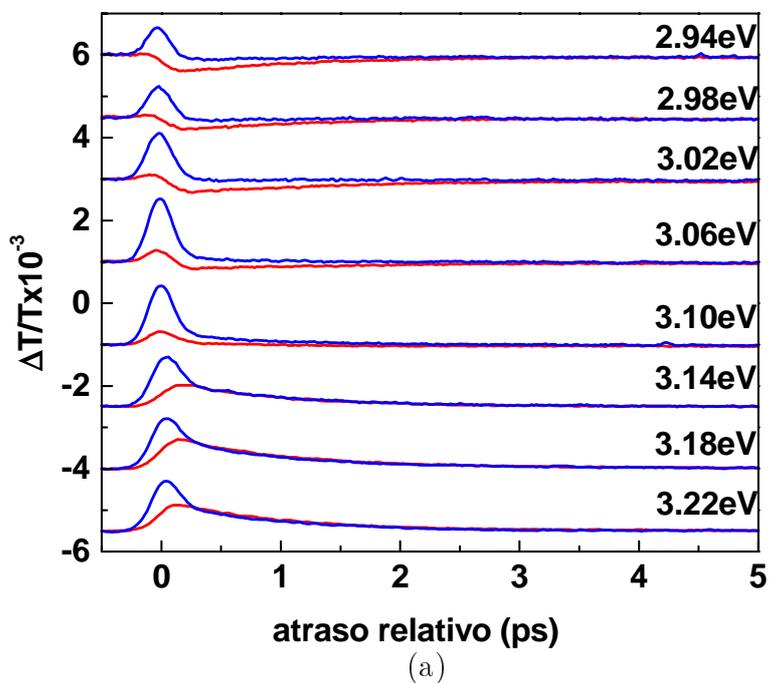


Figura 4.10: Coloide de prata não tratado: (a) componente paralela, em azul, e componente perpendicular, em vermelho; (b) diferença entre os sinais das componentes paralela e perpendicular do coloide de prata não tratado

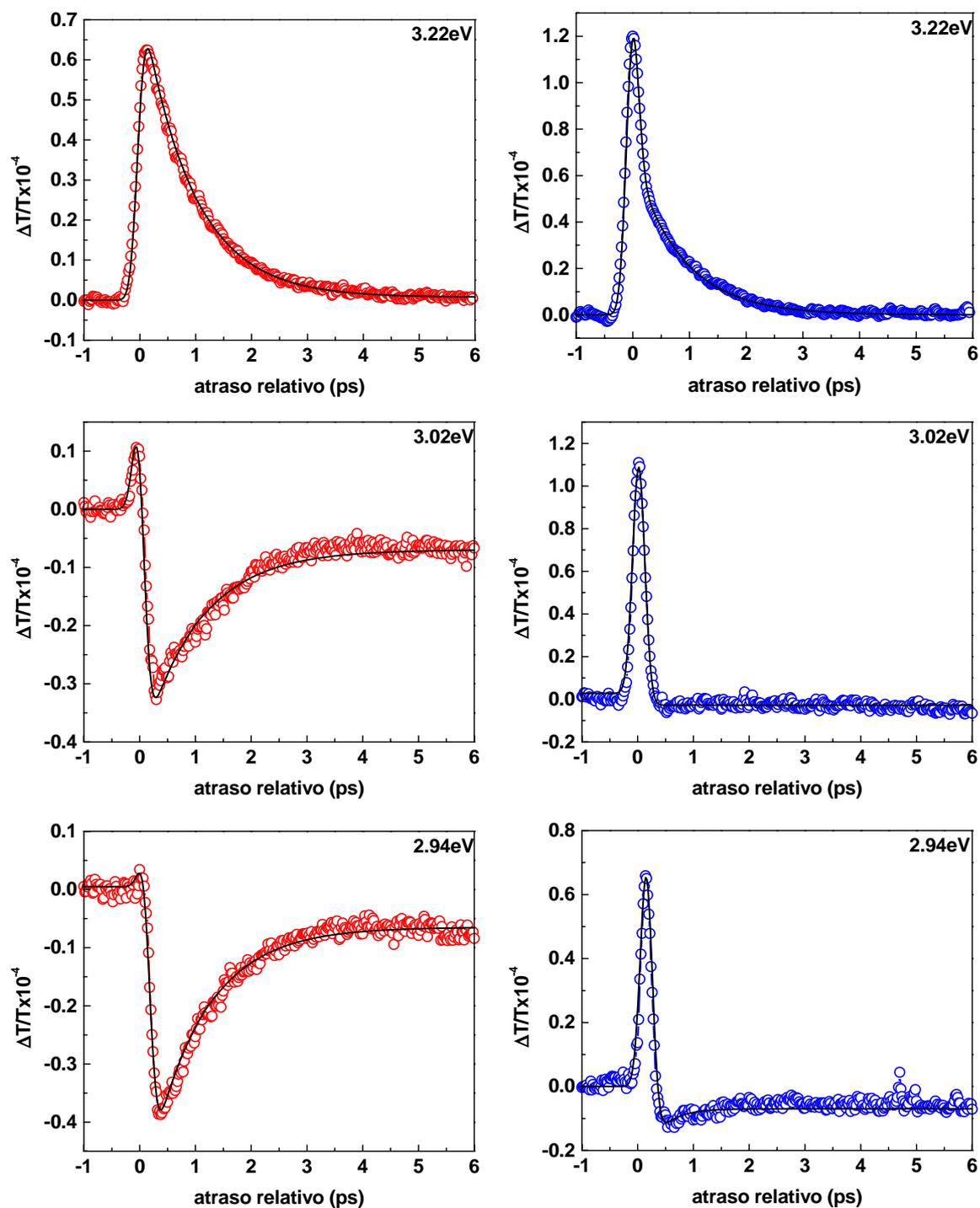


Figura 4.11: Colóide não-tratado: sinais das componentes perpendiculares, em vermelho; sinais das componentes paralelas, em azul. As linhas pretas são os ajustes teóricos

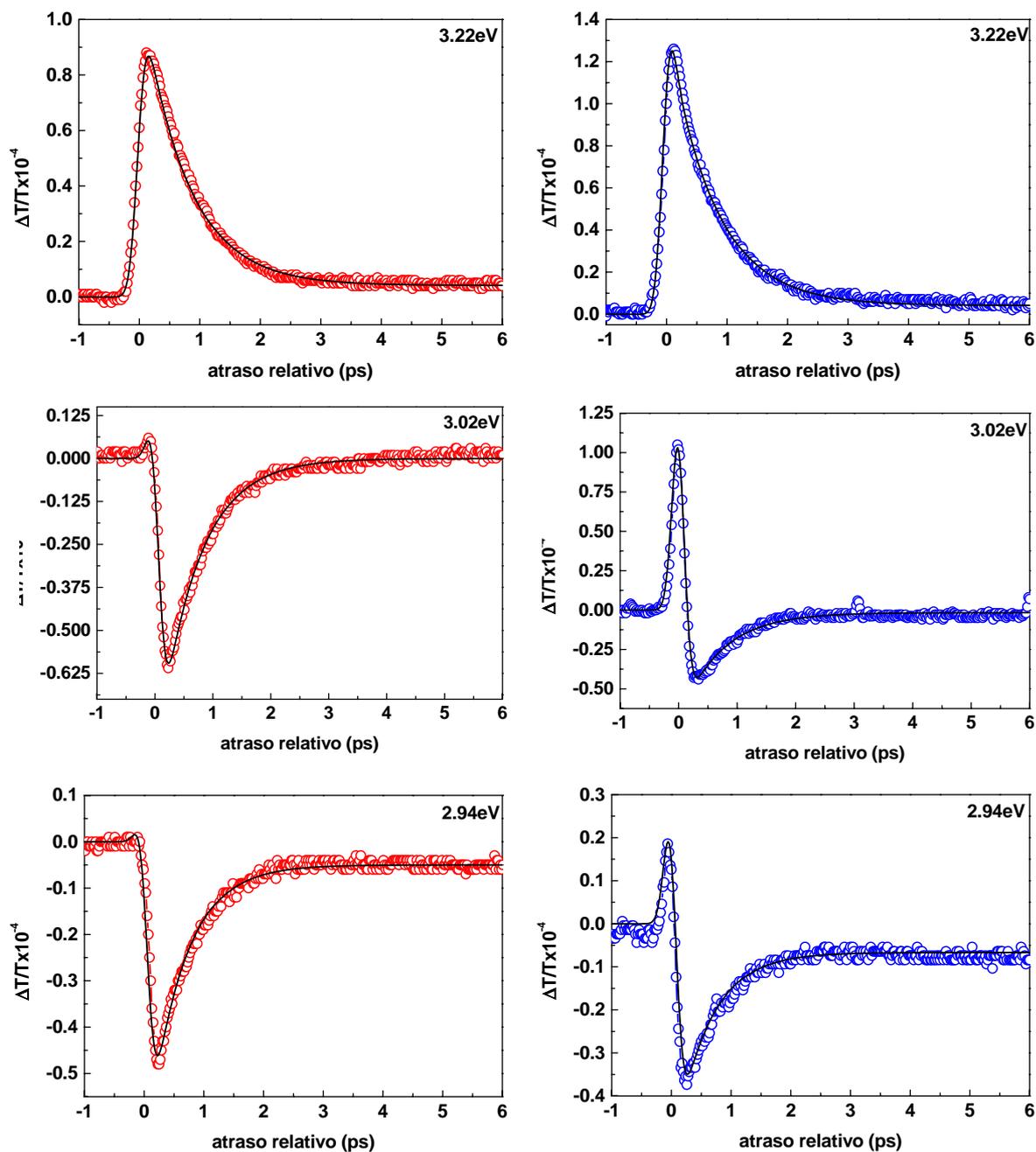


Figura 4.12: Colóide tratado: sinais das componentes perpendiculares, em vermelho; sinais das componentes paralelas, em azul. As linhas pretas são os ajustes teóricos

	Amostra Tratada	Amostra Tratada	Amostra Não-Tratada	Amostra Não-Tratada
$\hbar\omega_p =$ $2\hbar\omega_{exc}(eV)$	Amplitude da componente paralela	Amplitude da componente perpendicular	Amplitude da componente paralela	Amplitude da componente perpendicular
3.22	-0.70	-0.70	-2.20	-2.03
3.18	-0.81	-0.77	-2.68	-2.76
3.14	-0.61	-0.59	-2.02	-2.13
3.10	-0.31	-0.09	0.00	-0.83
3.06	-0.14	0.15	0.28	0.68
3.02	0.01	0.33	1.12	1.69
2.99	0.05	0.31	1.24	1.76
2.95	0.13	0.40	0.80	1.22

Tabela 4.2: Valores das amplitudes das componentes paralela e perpendicular da amostra tratada e não tratada obtidos a partir dos ajustes teóricos.

## 4.4 Análise dos Resultados

No filme fino de Ag as medidas da transmissão transiente para as componentes paralela e perpendicular apresentadas na figura (4.8a) são bem descritas pelo modelo de duas temperaturas. Neste modelo a termalização dos elétrons quentes com a rede é devido ao acoplamento elétron-fônon e ocorre num tempo característico de  $\tau_{e-f} \approx 850 fs$  [23]. Na figura (4.8b), a subtração dos sinais da componente paralela e da componente perpendicular mostram que esta diferença é muito próxima de zero, significando que a transmissão transiente nas duas componentes não apresenta diferença alguma. Isto ocorre porque o filme fino de Ag é um material policristalino para o qual o feixe de excitação não induz uma diferença significativa entre a absorção transiente para as duas componentes: a resposta ultra-rápida é a mesma para as duas polarizações.

Tanto na análise do colóide de Ag tratado quanto do colóide não-tratado, ignoraremos a diferença que ocorre em torno de  $\tau \approx 0$ , que é devido ao acoplamento coerente do feixe de prova com o de excitação por um processo de mistura de quatro ondas. Este

efeito é conhecido por *artefato coerente*, e é esperado que ocorra quando as polarizações dos feixes envolvidos são paralelas. Conforme pode ser visto na figura (4.9a), para atrasos maiores que 300 fs os sinais das componentes paralela e perpendicular apresentam apenas pequenas diferenças em suas amplitudes. O tempo de thermalização dos elétrons quentes com a rede, devido ao acoplamento elétron-fônon, são da ordem de  $\tau_{e-f} \approx 750fs$  para ambas as componentes. As diferenças residuais entre os sinais das componentes ocorrem porque, conforme foi visto no capítulo 3, seção 3.3, mesmo após o tratamento existem nanopartículas com diferentes tamanhos e formas em suspensão no colóide. A dispersão dos tamanhos e formas das partículas é pequena - a maioria das partículas são esféricas e de tamanhos muito parecidos - mas existe, e a amostra não é completamente isotrópica. Isto resulta em pequenas diferenças na resposta ultra-rápida, mesmo para tempos maiores que 300fs.

No colóide de Ag não-tratado, por outro lado, os sinais das componentes paralela e perpendicular mostrados na figura (4.10a), apresentam diferenças mais acentuadas do que no caso do colóide tratado para  $\tau \geq 300fs$ . Nos sinais referentes a fótons de sonda com energias entre 3.22eV e 3.14eV as diferenças entre as duas polarizações são apenas residuais, ao passo que para fótons com energias entre 3.10eV e 2.94eV as diferenças nas amplitudes dos sinais são mais destacadas comparadas aos fótons de maior energia. Os tempos de relaxação são praticamente os mesmos para todas as energias, ficando em torno de  $\tau_{e-f} \approx 930fs$  para ambas as polarizações.

Um dos pontos interessantes dos resultados dos nossos ajustes da função resposta aos dados experimentais é justamente o fato de que os tempos de relaxação devido à troca de energia dos elétrons quentes com a rede  $\tau_{e-f}$  são diferentes para os dois colóides, tratado e não-tratado por ablação a laser. No caso do colóide tratado obtivemos  $\tau_{e-f} \approx 750fs$  e para o colóide não-tratado obtivemos

$\tau_{e-f} \approx 930 fs$ . Esta diferença parece estar associada à diferença do tamanho médio das partículas dos dois colóides, conforme descrito na referência [31], cujo resultado principal está apresentado no gráfico (4.13). Nesta figura a linha sólida é o resultado do cálculo realizado para o tempo de relaxação  $\tau_{e-f}$ , e que é importante para nossa análise, mostrando que as partículas da amostra tratada, com  $\tau_{e-f} \approx 750 fs$  possuem diâmetros de aproximadamente 10 nm e as partículas da nossa amostra não-tratada, com  $\tau_{e-f} \approx 930 fs$  possuem diâmetros que estão acima de 30 nm. Isto significa que, embora não tenhamos um bom controle dos tamanhos e formas dessas partículas, sabemos que no colóide tratado as nanopartículas são menores que no não-tratado, o que produz a diferença nos tempos de que resfriamento da distribuição eletrônica que observamos experimentalmente.

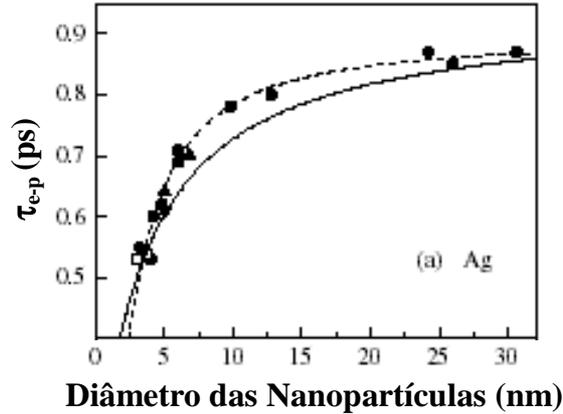


Figura 4.13: Na linha sólida, o  $\tau_{e-f}$  é calculado teoricamente na referência [31]. Esta é a curva importante para nossa análise, mostrando que as partículas com  $\tau \approx 750 fs$  possuem diâmetros de aproximadamente 10 nm e as partículas com  $\tau \approx 930 fs$  possuem diâmetros que estão acima de 30 nm. Os outros pontos e linhas não são relevantes para a nossa análise

Para evidenciar a diferença na dinâmica de relaxação entre os sinais apresentados nas figuras (4.9b) e (4.10b), para as energias de 3.06eV, 3.02eV, 2.98eV e 2.94eV, estes sinais são sobrepostos na figura (4.14), onde apresentamos os sinais das diferenças do

colóide tratado, em azul, e do não-tratado, em vermelho, e as diferenças na dinâmica de relaxação aparecem de maneira mais nítida para estes valores de energia.

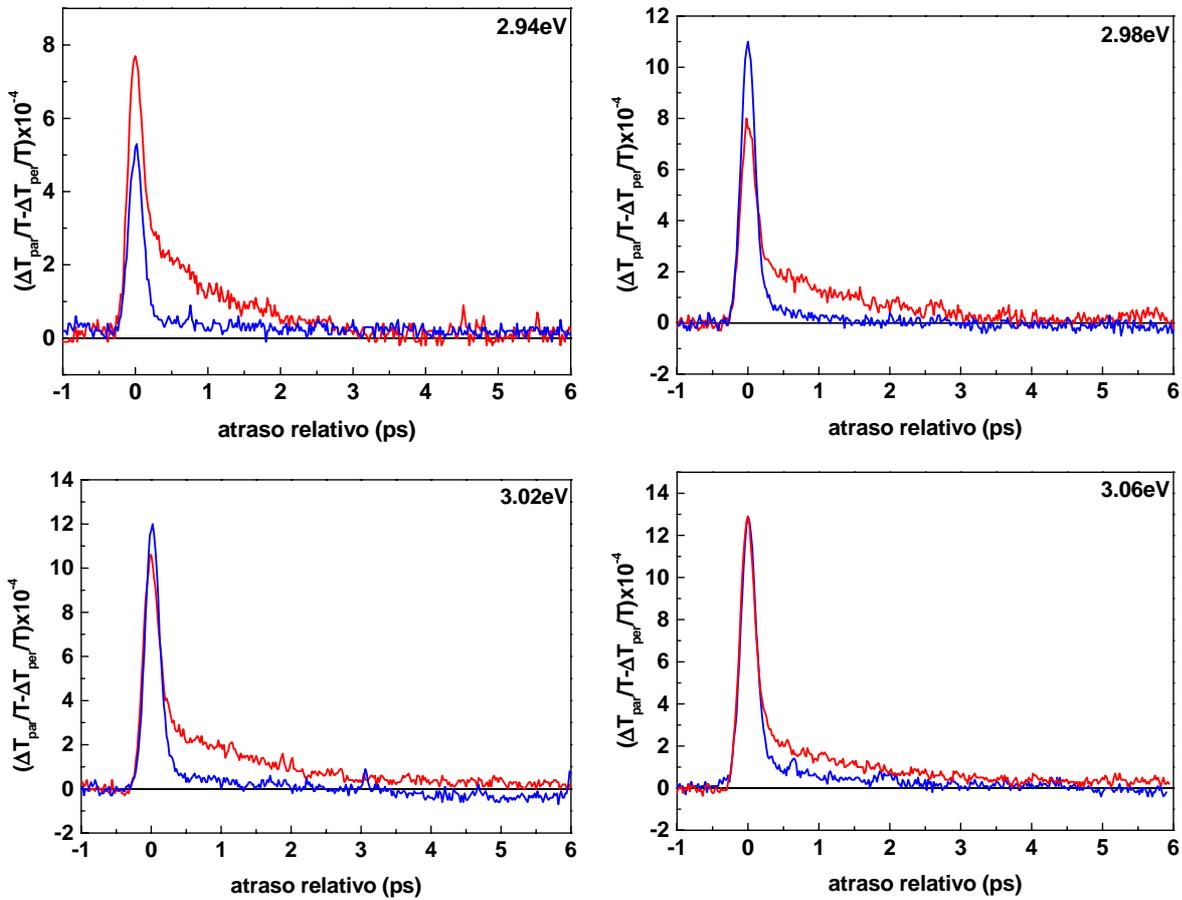


Figura 4.14: Gráficos dos sinais das diferenças de transmissão entre as componentes paralela e perpendicular para o colóide tratado em azul, e não tratado em vermelho, para energias entre 3.06eV e 2.94eV.

#### 4.4.1 Discussão Sobre a Relação Entre o Espectro de Absorção Linear e Não-Linear

No capítulo 3 foi visto que o espectro de absorção linear do colóide de Ag tratado por ablação a laser, apresentado na figura (3.3b) pode ser bem aproximado pela lorentziana obtida no capítulo 2, equação (2.58):

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{A\omega^2\Omega_R^4\Gamma}{(\omega^2 - \Omega_R^2)^2 + (\Omega_R^2\Gamma/\omega)^2}. \quad (4.4)$$

Vimos no capítulo 2 nas equações (2.73) e (2.74) que, quando a distribuição eletrônica é perturbada pelo feixe de excitação, a frequência de ressonância de plasmon sofre um deslocamento de  $\Omega_R \rightarrow \Omega_R - \Delta\Omega_R$  e um alargamento de  $\Gamma \rightarrow \Gamma + \Delta\Gamma$ , como ilustrado na figura (4.15). Nesta curva usamos parâmetros próximos aos que são obtidos para nanopartículas de Ag por outros autores [23]. Como visto na seção 2 deste capítulo, em nosso experimento o feixe de excitação é modulado pelo "PEM" numa frequência de 100KHz, e conseqüentemente a distribuição eletrônica nas partículas do colóide é perturbada nesta frequência. Como o sinal que chega nos detectores está modulado pela mesma frequência, o "lock-in" detecta a diferença entre o sinal perturbado e não perturbado,  $\Delta S$ , conforme ilustrado na figura (4.3)<sup>1</sup>. Isto encontra-se ilustrado na figura (4.16), na qual o sinal detectado está mostrado em azul, que é a diferença entre o sinal perturbado, em cinza, e o sinal não perturbado, em vermelho. O resultado desta diferença assemelha-se à *derivada do espectro de absorção linear*.

Conforme descrito na seção 2 deste capítulo, foram realizadas medidas de transmissão transiente para fótons de sonda com energias que variam entre 2.94eV e 3.22eV, de 40 em 40 meV no

---

<sup>1</sup>A modulação mostrada nesta figura está em forma de onda quadrada, apenas para ilustrar a explicação, mas a modulação produzida pelo PEM é aproximadamente senoidal.

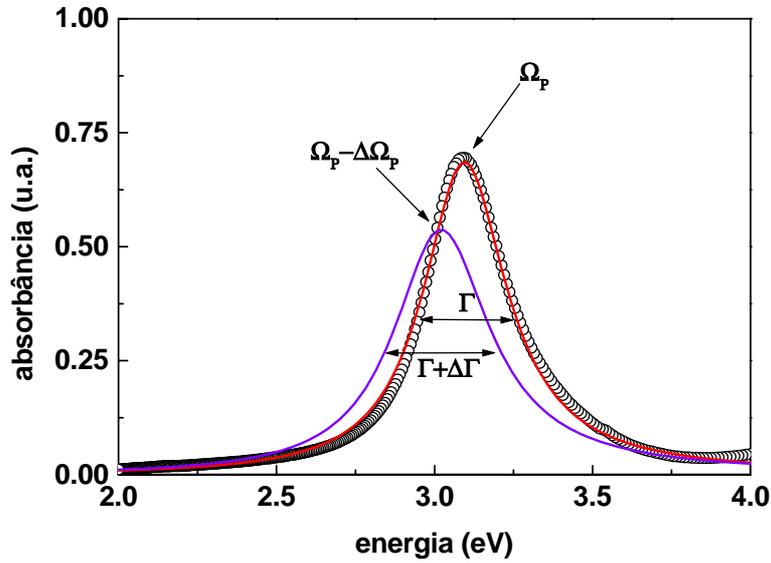


Figura 4.15: A curva formada pelos círculos abertos em preto é o espectro de absorção linear do colóide tratado; a curva em vermelho é o ajuste teórico feito pela equação (4.4) na curva em preto; a linha violeta, representa uma simulação do espectro de absorção linear perturbado pelo feixe de excitação.

intervalo  $\Delta E_p$ . A partir dos ajustes teóricos para estas medidas obtemos as amplitudes da resposta das medidas de transmissão transiente nas componentes paralela e perpendicular, para a amostra tratada e não-tratada, para cada energia do fóton de prova. Para analisar estes resultados, construímos os gráficos destas amplitudes em função da energia do fóton de sonda para cada caso e comparamos com as derivadas dos respectivos espectros de absorção linear. O resultados deste procedimento está mostrado nas figuras (4.17a) e (4.17b).

No caso da figura (4.17a), observamos que no colóide tratado, a derivada do espectro de absorção linear (linha em preto) cruza o eixo da energia no mesmo ponto,  $\approx 3.1eV$ , em que as curvas das amplitudes para as componentes paralela (quadrados em vermelho) e perpendicular (círculos em azul). Conforme já comentamos, isto significa que, as partículas da amostra tratada possuem formas esféricas e tamanhos muito parecidos, e a anisotropia in-

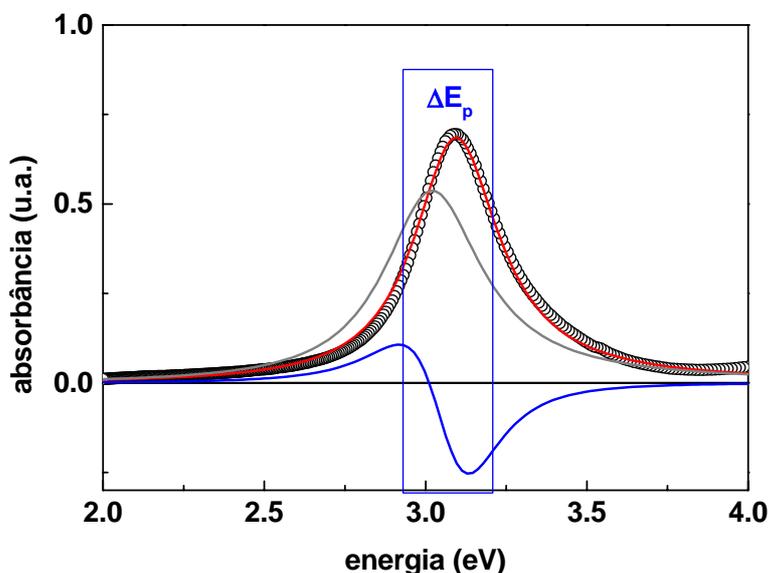


Figura 4.16: A linha vermelha é o ajuste teórico feito pela equação (4.4) no espectro de absorção linear que é o gráfico com círculos abertos pretos; a linha cinza é uma simulação do espectro de absorção perturbado; a curva em azul é a diferença entre o espectro de absorção não perturbado (linha vermelha) e espectro perturbado (linha cinza); o retângulo azul é a faixa de variação de energias do pulso de prova onde  $\Delta E \approx 0.28 eV$  (2.94eV a 3.22eV).

duzida é próxima de zero. No caso do colóide não-tratado, por outro lado, os resultados apresentados na figura (4.17b) são bastante diferentes. Nesta figura é possível verificar que o espectro de absorção linear e as amplitudes dos sinais para as componentes paralela e perpendicular cruzam o eixo da energia *em pontos diferentes*. Estes pontos são aproximadamente, 2.8eV, 3.02eV e 3.08eV, respectivamente. A diferença observada pode ser entendida ao lembrarmos que o colóide não-tratado apresenta uma forte não-homogeneidade de formas de partículas.

Para facilitar a análise deste problema supomos que todas as partículas são elípticas e idênticas, mas aleatoriamente orientadas. Após a excitação pelo pulso de bombeamento o colóide deixa de ser isotrópico. Isto deve-se ao fato de que as partículas cujo eixo maior está orientado na mesma direção da polarização do feixe

de bombeamento absorvem mais luz, por serem mais polarizáveis. Em contraste, as partículas com o eixo maior orientado na direção ortogonal absorvem menos luz, e encontram-se menos excitadas (a perturbação destas é menor). Com isto, o feixe de sonda com polarização orientada na mesma direção que o bombeamento mede a ressonância que denominamos  $\Omega_{\parallel}$ , ao passo que o feixe de sonda de polarização perpendicular mede a ressonância  $\Omega_{\perp}$ , onde  $\Omega_{\parallel} < \Omega_{\perp}$ , conforme pode ser obtido a partir dos resultados apresentados no capítulo 2 na seção 2.2.

#### 4.4.2 Modêlo Bi-modal Para a Distribuição de Tamanhos

Um dos pontos que chamam atenção ao analisarmos os resultados apresentados na figura (4.17b) é que a derivada do espectro de absorção linear do colóide não-tratado revela um comportamento, enquanto o “espectro” não-linear das amplitudes de resposta revela outro comportamento, ao contrário do que ocorre com as amostras tratadas. Em particular, a derivada do espectro linear é significativamente mais larga que o “espectro” não-linear. De certa forma isto parece um tipo de “hole-burning”, em que o feixe de bombeamento, atuando sobre uma distribuição espectral “cava” um buraco que reflete-se sobre a transmissão do feixe de sonda. Como o feixe de bombeamento na verdade produz uma transição interbanda, que é espectralmente larga, discutimos este problema em termos da seção de choque das partículas para absorção da radiação. No que segue, o tamanho das partículas é o parâmetro mais relevante, não sua forma. Para entender este ponto recordemos alguns pontos.

Dentro da aproximação de Rayleigh, é possível mostrar que o coeficiente de absorção linear na frequência  $2\omega$  para partículas

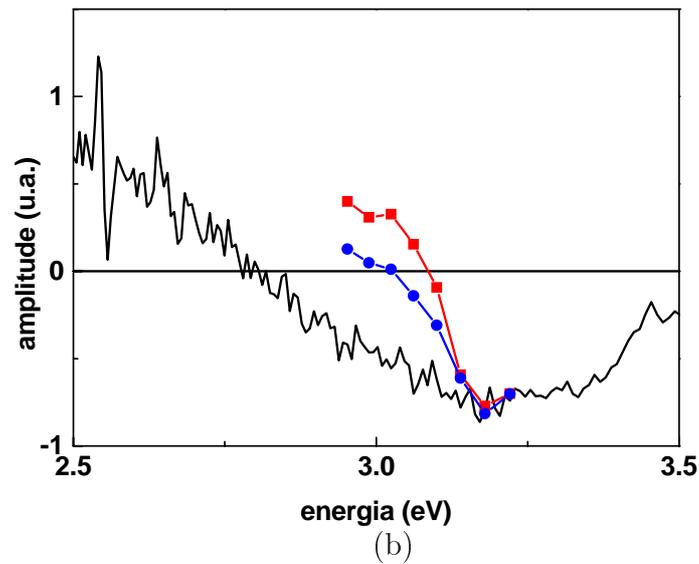
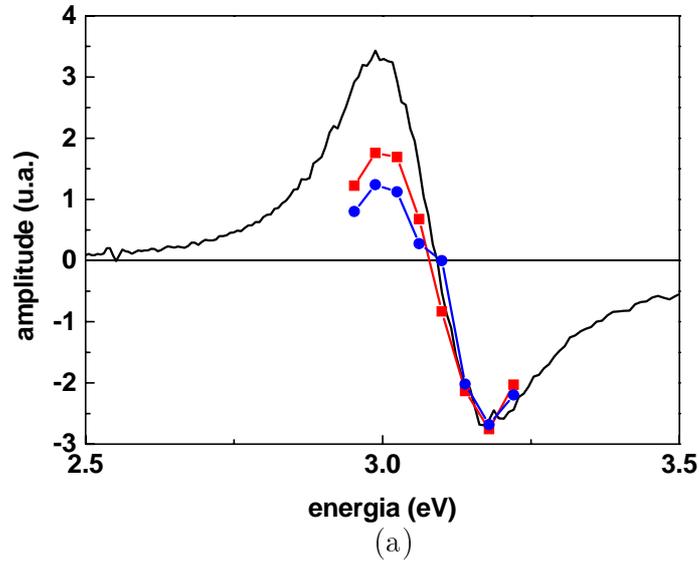


Figura 4.17: Em preto temos as derivadas dos espectros de absorção linear; para as duas figuras temos as amplitudes da função resposta da componente perpendicular, representada pelos quadrados em vermelho, e componente paralela, representada pelos círculos em azul para os casos: (a) colóide tratado e (b) colóide não-tratado.

*pequenas* de raio  $R_P$  e densidade  $n_P$ , é dado por [33]:

$$\tilde{\alpha}_P(2\omega) \propto n_P \sigma_P(2\omega) \propto n_P R_P^3, \quad (4.5)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque da partícula. No nosso experimento de excitação-prova, o feixe de excitação, que possui frequência  $\omega$ , perturba as propriedades ópticas do material enquanto que, o feixe de prova, com frequência  $2\omega$ , mede as perturbações produzidas por aquele. Seguindo esta idéia, a variação do coeficiente de absorção é:

$$\Delta\tilde{\alpha}_P(2\omega) = \frac{\partial\tilde{\alpha}(2\omega)}{\partial\epsilon} \frac{\partial\epsilon(2\omega)}{\partial u} \delta u, \quad (4.6)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica complexa do material e  $\delta u$  é a energia por unidade de volume absorvida por cada partícula. Esta última é a quantidade relevante para determinar o comportamento da variação das propriedades ópticas do material. Supondo que a densidade de partículas pequenas é  $n_P$ , a dependência de cada termo da equação (4.6) com o raio da partícula é:

$$\frac{\partial\tilde{\alpha}(2\omega)}{\partial\epsilon} \propto n_P \sigma_P(2\omega) \propto n_P R_P^3, \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial\epsilon(2\omega)}{\partial u} \propto R_P^0, \quad (4.8)$$

$$\delta u \propto \frac{\sigma(\omega)}{R_P^3} \propto \frac{R_P^3}{R_P^3} = 1. \quad (4.9)$$

A equação (4.8) descreve a variação de  $\epsilon$  com  $u$  independente do raio  $R_P$ , pois são ambas quantidades intrínsecas do material e a equação (4.9) também independente do raio  $R_P$ . Com isto, o sinal de absorção não-linear será:

$$\Delta\alpha_P(2\omega) \propto n_P R_P^3. \quad (4.10)$$

Dentro da mesma aproximação, é possível mostrar que o coeficiente de absorção linear na frequência  $2\omega$  para partículas *grandes*

de raio  $R_G$  e densidade  $n_G$ , é dado por:

$$\tilde{\alpha}_G(2\omega) \propto n_G \sigma_G(2\omega) \propto n_G R_G^\gamma, \quad (4.11)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque da partícula e  $\gamma$  é um expoente que está entre 2 e 3. De forma semelhante a anterior temos:

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}(2\omega)}{\partial \epsilon} \propto n_G \sigma_G(2\omega) \propto n_G R_G^\gamma, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial \epsilon(2\omega)}{\partial u} \propto R_G^0, \quad (4.13)$$

$$\delta u \propto \frac{\sigma_G(\omega)}{R_G^3} \propto \frac{R_G^\gamma}{R_G^3} = R_G^{\gamma-3}. \quad (4.14)$$

A equação (4.13) descreve a variação de  $\epsilon$  com  $u$  independente do raio  $R_G$ , pois são ambas quantidades intrínsecas do material e a equação (4.14) neste caso, depende de  $R_G^{\gamma-3}$ . Com isto, o sinal de absorção não-linear para partículas grandes será:

$$\Delta \alpha_G(2\omega) \propto n_G R_G^{2\gamma-3}. \quad (4.15)$$

A partir de agora simplificaremos ainda mais nossa análise, supondo o colóide pode ser representado por uma distribuição bi-modal de tamanhos de partículas, com partículas com raios pequenos e  $n_G$  para partículas com raios grandes. Desta forma, temos:

Observando os gráficos (4.17a) e (4.17b) é possível ver que teremos uma situação onde as partículas grandes dominem o espectro de absorção linear, mas em que as pequenas dominem o espectro de absorção não linear. Isto pode ser representado da seguinte forma:

$$\tilde{\alpha}_P(2\omega) < \tilde{\alpha}_G(2\omega) \Rightarrow n_P R_P^3 < n_G R_G^\gamma, \quad (4.16)$$

$$\Delta\tilde{\alpha}_P(2\omega) > \Delta\tilde{\alpha}_G(2\omega) \Rightarrow n_P R_P^3 > n_G R_G^{2\gamma-3}. \quad (4.17)$$

Isto depende da relação entre os raios das partículas e suas respectivas densidades. Isto está apresentado na forma de uma hipótese porque não temos informações precisas sobre as densidades das partículas nem de sua distribuição de formas.

## Capítulo 5

### Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho descrevemos os resultados de medidas de transmissão transiente em colóides de nanopartículas de prata, sendo que para isto fizemos uso da técnica de excitação-prova com um laser de Ti:safira de femtosegundos. Estudamos dois tipos de amostras: uma tratada e outra não-tratada por ablação a laser. Entre os resultados obtidos, pudemos verificar que os tempos de relaxação foram diferentes para estes dois tipos de amostras:  $\tau_{e-f} \approx 750fs$  e  $\tau_{e-f} \approx 930fs$ , para a amostra tratada e a não tratada, respectivamente. Estes resultados são consistentes com o fato de que para o colóide não tratado por ablação, o tamanho médio das nanopartículas é consideravelmente maior do que para o colóide tratado.

Utilizando uma variante da técnica de excitação-prova obtemos a transmissão transiente nas polarizações do feixe de prova que são paralela e perpendicular à polarização do feixe de excitação. Com isto foi possível verificar que no colóide não-tratado, em que as partículas possuem uma distribuição de formas que o diferencia do colóide tratado, é possível induzir dicroísmo pelo pulso de bombeamento. Neste caso o feixe de bombeamento diferencia as partículas não-esféricas com eixo maior orientado na mesma direção da polarização do feixe das partículas com o eixo maior

---

orientado na direção ortogonal. O fato de que observamos que  $\Omega_{\parallel} < \Omega_{\perp}$  é um reflexo desta análise.

Um dos resultados que chamam atenção é o fato de que para o colóide não tratado, em que a distribuição de tamanhos é menos homogênea, o comportamento do espectro de absorção não-linear é significativamente diferente da derivada do espectro da absorção linear, ao contrário do que ocorre para o colóide tratado. Interpretamos esta constatação em termos de um modelo simplificado para a distribuição de tamanhos das partículas. Mostramos que é possível que o espectro de absorção linear seja dominado pelas partículas de tamanho maior enquanto o espectro não-linear seja dominado pelas partículas de menor tamanho, dependendo da concentração relativa destes dois tipos de partículas e de seus respectivos tamanhos.

Com relação às perspectivas abertas por este trabalho, podemos pensar no mesmo experimento mas com um colóide onde tenhamos um bom controle sobre as formas e os tamanhos da nanopartículas. Neste caso podemos realizar medidas que possam ser melhor comparadas a alguns dos modelos descritos nesta tese, para os quais não realizamos nenhuma tentativa de ajustes quantitativos. A razão para isto foi o fato de que para isto teríamos que incluir muitos parâmetros adicionais para descrever as distribuições de tamanho e de formas que nossas amostras apresentam. Neste caso, acreditamos que teríamos um teste mais rigoroso para a teoria desenvolvida aqui.

Podemos fazer duas variações da técnica de excitação-prova:

- Podemos fazer as medidas com o pulso de prova e o de excitação com 1.55eV, para medirmos as alterações na transmissão transiente devido as transições intrabanda da prata;
- Podemos fazer as medidas com o pulso de prova e o de excitação com 3.1eV, para medirmos as alterações na transmissão transiente devido as transições interbanda da prata.

# Apêndice A

## Cálculo de Valores Médios

Calculamos os valores médios das seguintes quantidades:

$$\begin{aligned}\langle \cos^2(\theta) \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = \\ \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{3} &= \frac{1}{3}\end{aligned}\tag{A.1}$$

$$\begin{aligned}\langle \sin^2(\theta) \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin^2(\theta) \sin(\theta) d\theta = \\ \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \left(2 - \frac{2}{3}\right) &= \frac{2}{3}\end{aligned}\tag{A.2}$$

$$\langle \text{sen}^2(\phi) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi) d\phi \int_0^\pi \text{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot 2 = \frac{1}{2}$$

(A.3)

$$\langle \text{cos}^2(\phi) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{cos}^2(\phi) d\phi \int_0^\pi \text{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot 2 = \frac{1}{2}$$

(A.4)

$$\langle \text{sen}^2(\theta) \text{cos}^2(\theta) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \text{sen}^2(\theta) \text{cos}^2(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{4}{15} = \frac{2}{15}$$

(A.5)

$$\langle \text{cos}^4(\theta) \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \text{cos}^4(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{2}{5} = \frac{1}{5}$$

(A.6)

$$\begin{aligned}
\langle \text{sen}^4(\theta) \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \text{sen}^4(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta = \\
\frac{1}{4\pi} \cdot 2\pi \cdot \frac{12}{15} &= \frac{6}{15}
\end{aligned}
\tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}
\langle \text{sen}^2(\phi) \cos^2(\theta) \rangle &= \langle \cos^2(\phi) \cos^2(\theta) \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi) d\phi \int_0^\pi \cos^2(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta = \\
\frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot \frac{2}{3} &= \frac{1}{6}
\end{aligned}
\tag{A.8}$$

$$\begin{aligned}
\langle \text{sen}^2(\phi) \text{sen}^2(\theta) \rangle &= \langle \cos^2(\phi) \text{sen}^2(\theta) \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi) d\phi \int_0^\pi \cos^2(\theta) \text{sen}(\theta) d\theta = \\
\frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot \frac{4}{3} &= \frac{1}{3}
\end{aligned}
\tag{A.9}$$

$$\begin{aligned}
\langle \text{sen}^2(\theta)\cos^2(\theta)\text{sen}^2(\phi) \rangle &= \langle \text{sen}^2(\theta)\cos^2(\theta)\cos^2(\phi) \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi)d\phi \int_0^\pi \text{sen}^2(\theta)\cos^2(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta = \\
&\quad \frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot \frac{4}{15} = \frac{1}{15}
\end{aligned}
\tag{A.10}$$

$$\begin{aligned}
\langle \cos^4(\theta)\text{sen}^2(\phi) \rangle &= \langle \cos^4(\theta)\cos^2(\phi) \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi)d\phi \int_0^\pi \cos^4(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta = \\
&\quad \frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot \frac{2}{5} = \frac{1}{10}
\end{aligned}
\tag{A.11}$$

$$\begin{aligned}
\langle \text{sen}^4(\theta)\text{sen}^2(\phi) \rangle &= \langle \text{sen}^4(\theta)\cos^2(\phi) \rangle \\
&= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(\phi)d\phi \int_0^\pi \text{sen}^4(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta = \\
&\quad \frac{1}{4\pi} \cdot \pi \cdot \frac{12}{15} = \frac{1}{5}
\end{aligned}
\tag{A.12}$$

## Referências Bibliográficas

- [1] L. M. Liz-Marzán. “*Nanometals: Formation and Color*”, Materials Today, Fevereiro (2004).
- [2] H. Kuwata, H. Tamaru, K. Esumi e K. Miyano. “*Resonant Light Scattering from Metal Nanoparticles: Practical Analysis beyond Rayleigh Approximation*”. *Appl. Phys. Lett.*, **83** (2003).
- [3] Y. Hamanaka, N. Hayashi, A. Nakamura, e S. Omi. “*Ultrafast relaxation dynamics of electrons in silver nanocrystals embedded in glass*”. *Journal of Luminescence*, **76&77**, 221 (1998).
- [4] T. W. Roberti, B. A. Smith, e J. Z. Zhang. “*Ultrafast electron dynamics at the liquid-metal interface: femtosecond studies using surface plasmon in aqueous silver colloid*”. *J. Chem. Phys.*, **102**, 3860 (1995).
- [5] A. E. Siegmann. “*Lasers*”. University Science Books, (1986).
- [6] C. H. Brito Cruz e H. L. Fragnito. “*Fenômenos Ultra-rápidos*”. VII Escola Jorge André Swieca (2000).
- [7] K. L. Sala, G. A. Kenney-Wallace, e G. E. Hall. “*CW auto-correlation measurements of picosecond laser-pulses*”. *IEEE J. Quantum Electron*, **QE-16** 990 (1980).

- [8] J. C. M. Diels, J. J. Fontaine, I. C. McMichael, e F. Simoni. “Control and Measurement of Ultrashort Pulse Shapes with Femtosecond Accuracy”. *Appl. Opt.*, **24** 1270 (1985).
- [9] S. D. Brorson. “Femtosecond thermomodulation measurements of transport and relaxation in metals and superconductors.” PhD thesis, MIT (1990).
- [10] C. A. C. Bosco. “Dinâmica ultra-rápida em CdS, compostos orgânicos, e filmes finos de NiFe/NiO.” Tese de Doutorado, UFPE (2003).
- [11] H. J. Eichler, D. Langhans, e F. Massmann. “Coherence peaks in picosecond sampling experiments”. *Optics Comm.*, **50**, 117 (1984).
- [12] V. A. Gasparov e R. Huguenin. “Electron-phonon, electron-electron and electron surface scattering in metals from ballistic effects”. *Adv. Phys.*, **42**, 393 (1993).
- [13] C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, e J. G. Fujimoto. “Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold”. *Phys. Rev. B*, **50**, 15337 (1994).
- [14] R. Rosei. “Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag: Theory”. *Phys. Rev. B*, **10**, 474 (1974).
- [15] C. Kittel. “Introduction to Solid State Physics”. John Wiley & Sons (1996).
- [16] O. Madelung. “Introduction to Solid-State Theory”. Springer-Verlag (1978).
- [17] J. D. Jackson. “Classical Electrodynamics”. 2nd ed. Wiley (1975).

- [18] J. A. Stratton. “*Electromagnetic Theory*”. McGraw-Hill (1941).
- [19] R. E. Hummel. “*Electronic Properties of Materials*”. Springer-Verlag (1985).
- [20] C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos, e F. Vallée. “*Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles*”. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2264 (2001).
- [21] “*Optical Properties of Materials*”. OSE 5312 Summer (2002).
- [22] N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée, e C. Flytzanis. “*Nonequilibrium electron interactions in metal films*”. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 922 (1998).
- [23] N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, e A. Nakamura. “*Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in nanoparticles*”. *Chem. Phys.*, **251**, 215 (2000).
- [24] T. L. Perelman, S. I. Anisimov, e B. L. Kapeliov. “*Electron-emission from surface of metals induced by ultrashort laser pulses*”. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **66**, 776 (1974).
- [25] G. B. Arfken, e H. J. Weber. “*Mathematical Methods for Physicists*”. 4th ed. Academic Press (1995).
- [26] A. Yariv. “*Quantum Electronics*”. John Wiley & Sons (1989).
- [27] G. P. Agrawal. “*Nonlinear Fiber Optics*”. Academic Press (1989).
- [28] P. C. Lee, e D. Meisel. “*Absorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols*”. *J. Phys. Chem.*, **86**, 3391 (1982).

- [29] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, e G. C. Schatz. “*The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*”. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
- [30] Y. R. Shen. “*The Principles of Nonlinear Optics*”. John Wiley & Sons (1984).
- [31] A. Arbouet, et al. “*Electron-phonon scattering in metal clusters*”. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 177401 (2003).
- [32] N. Del Fatti, C. Voisin, M. Aschermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, e F. Vallée. “*Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*”. *Phys. Rev. B*, **61**, 16956 (2000).
- [33] H. C. van de Hulst. “*Light Scattering by Small Particles*”. Dover (1981).