Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira
ordem de coloides magnéticos

Eduardo Sell Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
da Universidade de São Paulo, como requisito parcial
para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto(Orientador), IF - USP

Prof. Dr. Lino Misoguti, IFSC - USP

Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad, IPEN

Prof. Dr. Paulo Alberto Nussenzveig, IF - USP

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, UnB

São Paulo

2019

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Gonçalves, Eduardo Sell

Propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem de coloides magnéticos. São Paulo, 2019.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física.
Depto. de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Ferrofluidos; 2. Espalhamento hiper Rayleigh; 3. Hiperpolarizabilidade; 4. Varredura-Z; 5. Absorção de dois fótons.

USP/IF/SBI-088/2019

University of São Paulo

Institute of Physics

Second and third order nonlinear optical properties of
magnetic colloids

Eduardo Sell Gonçalves

Advisor: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Thesis submitted to the Institute of Physics of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto(Orientador), IF - USP

Prof. Dr. Lino Misoguti, IFSC - USP

Prof. Dr. Ricardo Elgul Samad, IPEN

Prof. Dr. Paulo Alberto Nussenzveig, IF - USP

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos, UnB

São Paulo

2019

*Aos meus pais, cuja dedicação é um exemplo para mim
e à Thais, companheira em todos os momentos.*

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por todo o apoio e encorajamento que me foi dado, bem como pelo incentivo à curiosidade desde cedo.

Agradeço ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto pela sua orientação, pelas discussões e seus ensinamentos, assim como pela oportunidade da realização desse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Leonardo de Boni pelo auxílio nas medidas de espalhamento hiper Rayleigh, na análise e na compreensão dos resultados obtidos.

Ao Prof. Dr. Cristiano L. P. Oliveira, agradeço auxílio na análise dos dados de espalhamento de raios X.

Aos amigos do Grupo de Fluidos Complexos, André, Arnaldo, Daniel, Dennys, Fernando, Luiz, Maximilia e Paulo pelas conversas, discussões e momentos de descontração.

Aos amigos do período da graduação, Santista, Bruna, Daniel, Panda, Layla e Paulo, pelas conversas, encontros sempre alegres e inúmeros momentos de diversão.

Aos amigos de longa data, Kairã, Zé, Lari, Hugo e Bia, cuja amizade sobreviveu às grandes distâncias físicas.

Agradeço, pelo apoio financeiro, à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), processo 2015/20555-2, e às demais agências de fomento, CNPq, CAPES e ao INCT-FCx. Agradeço também ao Instituto de Física da USP e ao Grupo de Fluidos Complexos pelo apoio e infraestrutura necessária para a realização do trabalho.

Por fim, agradeço à Thais pelo suporte e companheirismo durante todo esse tempo, sem os quais não seria possível a realização desse trabalho.

Resumo

Nesse trabalho foram estudadas propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordens de nanopartículas magnéticas monocristalinas, dispersas em solução coloidal. Foram investigadas soluções comerciais de partículas baseadas em magnetita, Fe_3O_4 , bem como formadas por ferrite de manganês e zinco, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, sintetizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo em colaboração com pesquisadores da *Charotar University of Science and Technology*, Índia. Nesse caso, em soluções compostas por nanopartículas com formatos esféricos ou cúbicos. Propriedades não lineares de segunda ordem das nanopartículas foram estudadas por meio da técnica de espalhamento hiper Rayleigh, a fim de determinar a hiperpolarizabilidade de primeira ordem. Para a caracterização de propriedades não lineares de terceira ordem, a absorção de dois fótons foi medida por meio da técnica de varredura-Z na configuração aberta. Ademais, as propriedades ópticas lineares foram caracterizadas por espectroscopia linear de transmissão, no intervalo de radiação que abrange do infravermelho próximo ao ultravioleta. Durante os experimentos, campos magnéticos com magnitudes entre 0 Oe e 3100 Oe foram aplicados sobre as amostras. Os experimentos foram realizados com a polarização do feixe incidente na mesma direção das linhas do campo magnético, denominada configuração paralela, e no caso em que as direções da polarização e do campo magnético eram ortogonais, denominada configuração perpendicular. Características estruturais das nanopartículas, assim como sua organização na presença de campo magnético, foram estudadas por meio de medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos. Por meio dos experimentos de espalhamento hiper Rayleigh foi verificado que, para todas as partículas, medidas realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente à polarização do laser resultaram em um aumento do valor da hiperpolarizabilidade. Em medidas com o campo aplicado na direção perpendicular, uma diminuição sistemática dos valores medidos foi observada. A seção de choque de absorção de dois fótons seguiu a mesma tendência, aumentando para medidas na configuração paralela e sendo reduzida em medidas no caso perpendicular. Como as nanopartículas estão no estado superparamagnético e livres para girar na solução, a presença do campo induz a orientação das partículas, alinhando o eixo de fácil magnetização de cada nanopartícula ao campo externo. Assim, houve o alinhamento de planos cristalográficos do material. Portanto, medidas na configuração paralela resultam em valores das não linearidades estimuladas nessa direção, enquanto na configuração perpendicular, à média das projeções sobre as outras duas direções ortogonais. Por fim, na ausência de campo magnético o resultado corresponde à média de todas as orientações.

Palavras chave: Ferrofluidos, espalhamento hiper Rayleigh, hiperpolarizabilidade, varredura Z, absorção de dois fótons

Abstract

In this work, second and third order nonlinear optical properties of monocrystalline magnetic nanoparticles in colloidal dispersions were studied. Commercial solutions of magnetite-based particles, Fe_3O_4 , as well as manganese-zinc ferrite nanoparticles, $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, synthesized at the Institute of Physics, University of São Paulo in collaboration with researchers at Charotar University of Science and Technology, India, were investigated. In the latter case, solutions were composed of spherical or cubic nanoparticles. Second order nonlinear properties were studied using the hyper-Rayleigh scattering technique to determine the first order hyperpolarizability. For the characterization of third order nonlinear optical properties, the two-photon absorption was measured using the Z-scan technique in the open-aperture configuration. In addition, linear optical properties were characterized by linear transmittance spectroscopy, in the range that extends from infrared to near ultraviolet. During the experiments, magnetic fields with magnitudes between 0 Oe and 3100 Oe were applied to the samples. The experiments were performed with the polarization state of the incident beam in the same direction as the magnetic field lines, herein called parallel configuration, and in the case where the polarization and magnetic field directions were orthogonal, the perpendicular configuration. Structural characteristics of nanoparticles, as well as their organization in the presence of magnetic field, were studied by small angle X-rays scattering measurements. By means of the hyper-Rayleigh scattering experiments it was verified that, for all particles, measurements made with the magnetic field applied parallel to the laser polarization resulted in an increase of the hyperpolarizability. In measurements with the field applied in the perpendicular direction, a systematic decrease of the measured values was observed. The two-photon absorption cross-section followed the same trend, increasing for measurements in the parallel configuration and being reduced in measurements in the perpendicular case. Since the nanoparticles are in the superparamagnetic state and free to rotate within the solution, the presence of magnetic field induces the orientation of the particles, aligning the axis of easy magnetization of each particle to the external field. Thus, there was the alignment of crystallographic planes of the material. Therefore, measurements in the parallel configuration result in values of nonlinearities stimulated in that direction, while in the perpendicular configuration, the average of the projections on the other two orthogonal directions were measured. Finally, in the absence of magnetic field, the result corresponds to the average over all possible orientations.

Keywords: Ferrofluids, hyper-Rayleigh scattering, hyperpolarizability, Z-scan, two-photon absorption

Sumário

1	Introdução	19
2	Fundamentos e Modelos Teóricos	23
2.1	Coloides magnéticos	23
2.2	Princípios de óptica não linear	28
2.3	Espalhamento hiper Rayleigh	32
2.3.1	Descrição teórica do espalhamento	34
	I Espalhamento por molécula única	34
	II Espalhamento macroscópico por um conjunto de moléculas	37
2.4	Técnica de Varredura-Z	39
2.4.1	Modelo de Sheik-Bahae	43
3	Materiais e Métodos Experimentais	46
3.1	Amostras	46
3.2	Espalhamento de raios X a baixos ângulos	47
3.3	Espectroscopia UV-Vis-NIR	48
3.4	Espalhamento hiper Rayleigh	50
3.5	Varredura-Z	54
4	Resultados e Discussão	58
4.1	Espalhamento de raios X a baixos ângulos	58
4.1.1	Caracterização estrutural das nanopartículas	58
4.1.2	Efeitos da aplicação de campo magnético	60
4.2	Espectroscopia UV-Vis	66
4.3	Espalhamento hiper Rayleigh	69
4.3.1	Efeitos da taxa de repetição do chaveador-Q	69
4.3.2	Determinação da hiperpolarizabilidade	75
4.3.3	Efeitos da aplicação de campo magnético externo	79
4.4	Varredura-Z	81
4.4.1	Influência do porta-amstras	81
4.4.2	Influência de efeitos térmicos: migração de nanopartículas	83

4.4.3	Determinação da seção de choque de absorção de dois fótons	86
4.5	Efeitos do campo magnético nas propriedades ópticas	90
5	Considerações finais	94
5.1	Conclusões	94
5.2	Perspectivas	98
	Bibliografia	101
A	Resultados adicionais	110
A.1	Espectroscopia UV-VIS	110
A.2	Espalhamento hiper Rayleigh	112
A.3	Varredura-Z	115
B	Programa de Análise	116
C	Artigos científicos produzidos	118

Lista de Figuras

- 2.1 Ilustração de uma nanopartícula magnética em dispersão coloidal. A dimensão da estrutura cristalina é tipicamente da ordem de 10 nm de diâmetro e diferentes métodos podem ser utilizados para garantir a estabilidade do coloide, como o revestimento da superfície das nanopartículas por moléculas surfactantes. Nos casos em que o líquido carregador é apolar, uma única camada de surfactantes é necessária (a), enquanto para líquidos polares as nanopartículas são revestidas por duas camadas de surfactantes (b). Existem também métodos de tratamento químico da superfície da nanopartícula para a obtenção de ferrofluidos eletricamente carregados (c). 24
- 2.2 Ilustração do momento magnético das NPs orientado ao longo do eixo de fácil magnetização. Os dois sentidos ao longo do eixo são equivalentes e o momento magnético pode flutuar entre as duas orientações. 24
- 2.3 Ilustração dos mecanismos de alinhamento do momento magnético das nanopartículas ao campo. No mecanismo de Néel (a), o momento magnético desvia da direção de fácil magnetização, representada pela linha tracejada. O mecanismo Browniano (b) induz a rotação da nanopartícula em solução, de forma que o momento magnético permanece ao longo do eixo de fácil magnetização, que é alinhado ao campo. 25
- 2.4 Ilustração dos diferentes regimes de agregação das nanopartículas magnéticas em função da magnitude do campo aplicado. Em (a), não há campo aplicado e a distribuição da direção dos momentos magnéticos é aleatória. Quando um campo de magnitude menor que o primeiro campo crítico é aplicado, $H < H_{C1}$, há orientação dos momentos magnéticos à direção do campo, ilustrado em (b). Para campos entre o primeiro e o segundo valor crítico $H_{C1} < H < H_{C2}$, ilustrado em (c), há a formação de estruturas alongadas, como agulhas. Quando $H > H_{C2}$, as estruturas alongadas se agregam lateralmente, formando aglomerados maiores, apresentado em (d). 26

2.5	Ilustração da estrutura cristalina do espinélio. Os átomos de oxigênio são apresentados em azul, os átomos em sítios tetraédricos em rosa e nos sítios octaédricos em verde. Os sítios tetraédricos são apresentados em (a) e os octaédricos em (b). Uma vez que a célula unitária apresenta muitos átomos, desenhá-la como um todo não tornaria a compreensão estrutural mais clara. Portanto um quarto da célula unitária é apresentada em (c).	28
2.6	Diagrama de energia do processo de geração do segundo harmônico. Dois fótons excitam um elétron para um nível excitado virtual, que então decai para o estado de energia inicial, emitindo um único fóton com o dobro da energia dos incidentes.	33
2.7	Representação dos sistemas de coordenadas do laboratório (x, y, z) e da molécula (ξ, η, ζ) , que apresenta o eixo de anisotropia ao longo da direção ζ	35
2.8	Ilustração de parte do arranjo experimental da técnica de varredura-Z. Uma lente convergente L_1 é utilizada para focalizar o feixe e a amostra A é deslocada ao redor da posição focal, definida como $z = 0$. Na configurações fechada (a), uma íris I_1 é posicionada em frente ao detector Det. Na configuração aberta (b), outra lente L_2 é utilizada para focalizar toda a radiação transmitida pela amostra no fotodetector.	41
2.9	Desvio do feixe devido a autofocalização de uma amostra A com $n_2 > 0$ em diferentes posições ao longo do eixo z . A linha pontilhada nas figuras indica a propagação do feixe caso a amostra não apresentasse índice de refração não linear. Em (a), $z < 0$, a focalização da radiação amostra implica em um aumento da área do feixe na posição da íris I_1 , diminuindo a intensidade medida pelo detector Det. Em (b), para $z > 0$, a autofocalização implica em uma menor área iluminada na posição da íris, aumentando o valor da transmitância normalizada.	42
2.10	Diagrama de energias do fenômeno de absorção de dois fótons. A energia dos fótons absorvidos corresponde a diferença de energia entre os estados final $ j\rangle$ e inicial $ i\rangle$. O nível intermediário $ v_1\rangle$ é um nível virtual.	43
2.11	Cálculo da Eq. (2.4.6) com $\Delta\Psi = \alpha_{2PA} I_0 l_{ef}/2 = 0,15$ e $z_0 = 1,5$ mm em função do número de termos utilizados no somatório.	44

2.12	(a) Cálculo da Eq. (2.4.5) com $\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}n_2I_0l_{ef} = \pm 0,3$, representando curvas típicas obtidas pela técnica varredura-Z na configuração fechada. A curva azul corresponde ao resultado da medida de uma amostra com $n_2 > 0$, enquanto a linha alaranjada, de uma amostra com $n_2 < 0$. (b) Cálculo da Eq. (2.4.6) até $i = 20$ com $\Delta\Psi = \alpha_{2PA}I_0l_{ef}/2 = 0,15$, representando o resultado típico obtido em uma medida na configuração aberta de uma amostra que apresenta absorção de dois fótons. Em ambos os casos, $z_0 = 1,5$ mm.	45
3.1	Representação da nanopartícula de magnetita revestida pelas moléculas de surfactante, ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), com um grupo funcional de carboxilato.	46
3.2	Representação esquemática do arranjo experimental de espalhamento de raios X a baixos ângulos.	48
3.3	Representação do método de aplicação de campo magnético. Ímãs presos a um tilho são aproximados da amostra, de forma a controlar a magnitude do campo magnético uniforme. O feixe de luz é perpendicular ao plano da amostra e ao campo.	50
3.4	Trem de pulsos emitido pelo laser Antares 76-S. A envoltória do chaveador-Q contém cerca de 30 pulsos de diferentes intensidades obtidos por travamento de fases.	50
3.5	Representação esquemática do arranjo experimental, composto pelo laser Antares 76-S emitindo pulsos de $\lambda = 1064$ nm, um obturador eletromecânico (S) controlado por um microcomputador, um filtro passa-baixa (F_B) para impedir a passagem de luz visível, um detector rápido de silício (Ref) para a detecção da intensidade do feixe incidente e uma fotomultiplicadora (PMT) para a detecção do sinal não linear espalhado em direção perpendicular à de incidência, após passar por um filtro passa-banda (F_{532}) centrado em 532 nm. Para aumento da relação sinal-ruído, um espelho esférico foi posicionado na direção oposta à PMT.	51
3.6	Representação das intensidades espalhadas no ângulo sólido de detecção a partir do centro da cubeta. Parte da luz espalhada, $i^D(2\omega)$, é coletada diretamente pela lente de colimação L_{C1} e focalizada na janela da fotomultiplicadora (PMT) pela lente L_{C2} , enquanto outra fração, $i^M(2\omega)$, é refletida pelo espelho esférico novamente para o interior da amostra e então é detectada.	53

3.7	Representação do arranjo experimental de varredura-Z. Um feixe infravermelho foi focalizado por uma lente convergente L_1 e a amostra A movimentada em torno da posição focal. Para determinar o coeficiente de absorção não linear, uma segunda lente L_2 foi usada para recolher toda a luz transmitida e focalizá-la na janela de um fotodetector rápido. Como toda a luz que passa pela amostra foi coletada, o experimento foi sensível à absorção não linear.	55
3.8	Imagem do arranjo experimental para aplicação de campo magnético uniforme na região da amostra durante medidas de varredura-Z. Nessas condições, a magnitude do campo aplicado sobre a amostra corresponde a 1500 Oe. O diâmetro dos magnetos é de 12 cm e estão separados por 11 cm.	57
3.9	Transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de quartzo medida pela técnica de varredura-Z na configuração fechada. A linha contínua corresponde ao ajuste da Eq. (2.4.5).	57
4.1	Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do módulo de vetor de espalhamento q para as amostras MZS ($\circ$) e MZC ($\square$) na ausência de campo magnético externo e o ajuste correspondente da Eq. (4.1.1).	60
4.2	Padrão bidimensional de espalhamento de raios X a baixos ângulos pelas amostras MZS, obtidos na ausência de campo (a) e na presença de campo de magnitude $H = 3200$ Oe na direção horizontal (b). A faixa horizontal escura em ambas as figuras corresponde a uma região do sistema de detecção que não é sensível à radiação e é desconsiderada durante a análise dos dados. Por sua vez, a diferença no valor de intensidade entre as imagens é devido aos diferentes tempos de integração.	61
4.3	Intensidade de espalhamento de raios X ao longo dos cortes vertical e horizontal do padrão 2D de espalhamento de raios X para as amostras MZS (a) e MZC (b) e os ajustes correspondentes do modelo representado pela Eq. (4.1.2).	62
4.4	Orientação das nanopartículas em função do campo magnético externo. Em (a) são apresentadas as NPs na ausência de campo magnético, em que os momentos magnéticos das nanopartículas estão aleatoriamente orientados. Quando um campo magnético de baixa magnitude é aplicado, há o alinhamento das nanopartículas formando estruturas alongadas em solução, contudo a interação é mediada pelas faces dos cubos, conforme ilustrado em (b). Para campos com magnitude ainda maiores, o alinhamento dos cubos ocorre de acordo com as diagonais principais, a direção de fácil magnetização, apresentado em (c).	65

4.5	(a) Espectro de atenuação das amostras FluidMAG-OS em diferentes concentrações. As linhas correspondem a dados experimentais e os pontos foram utilizados para diferenciar os resultados entre as concentrações. (b) Atenuação da radiação com comprimento de onda 532 nm em função da concentração de unidades básicas.	67
4.6	Atenuação linear de luz com comprimento de onda de 532 nm pelas amostras contendo nanopartículas esféricas (●) e cúbicas (■).	67
4.7	Espectro de atenuação para nanopartículas cúbicas MZC na ausência e na presença de campo magnético de magnitude $H = 3100$ Oe. A linha contínua corresponde às medições realizadas na ausência de campo externo, enquanto a linha tracejada corresponde aos resultados obtidos com a polarização da luz paralela às linhas do campo magnético e a linha pontilhada, perpendicular.	68
4.8	(a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de moléculas de <i>p</i> NA em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas à taxa de repetição de 30 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para a concentração medida. (b) Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função do número de moléculas de <i>p</i> NA em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.	70
4.9	(a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de moléculas de <i>p</i> NA em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas à taxa de repetição de 100 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para a concentração medida. (b) Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função do número de moléculas de <i>p</i> NA em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.	71
4.10	Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente medido à taxa de repetição de 30 Hz para uma amostra de concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades/cm ³ . O final (◇) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo, sendo que o valor do expoente ajustado foi $n = 2,09(8)$, representado pela linha contínua. Por outro lado, o início (◆) não é bem descrito pelo modelo, sendo que o ajuste representado pela linha tracejada resultou em $n = 2,7(1)$	72
4.11	Intensidade do sinal espalhado por uma amostra com concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades cristalográficas/cm ³ em função da intensidade do feixe incidente para diferentes taxas de repetição do chaveador-Q. As linhas contínuas ligam os pontos e servem como uma referência visual. Nesse caso, apenas a parte final do trem de pulsos foi analisada.	73

4.12	Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente para a amostra MZS. O início (●) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo. O ajuste de lei de potências, representado pela linha contínua, resultou no expoente $n = 1,8(1)$. Por outro lado, o final do trem de pulsos (○) não segue uma lei de potências.	75
4.13	(a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de diferentes concentrações, medidas à taxa de repetição de 30 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para cada curva de espalhamento. (b) Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades de Fe_3O_4 em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.	76
4.14	Intensidade da radiação não linear espalhada em função da intensidade do feixe incidente para nanopartículas esféricas (a) e cúbicas (b) em diferentes concentrações. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para cada curva de espalhamento. Em (c), o coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ é mostrado como função de unidades de ferrite de manganês e zinco para as amostras MZS (●) e MZC (■). A linha contínua representa o ajuste linear realizado aos resultados referentes à amostra MZS e a pontilhada, à MZC.	78
4.15	Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades de magnetita, Fe_3O_4 . A linha contínua corresponde ao ajuste às medidas na ausência de campo magnético e a pontilhada, na presença. . . .	80
4.16	Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades espalhadoras para nanopartículas esféricas [(a) e (b)] e cúbicas [(c) e (d)]. A linha contínua corresponde ao ajuste às medidas na ausência de campo magnético e a pontilhada, na presença.	80
4.17	Transmitância normalizada em função da posição z de um porta-amostras construído preenchido por querosene, o líquido carregador das nanopartículas MZS e MZC.	82
4.18	Transmitância normalizada em função da posição z da amostra MZC obtidas com o acionamento do obturador (□) e com este aberto durante o experimento (■). A linha contínua corresponde ao ajuste da Eq. (2.4.6) aos dados obtidos sem o acionamento do obturador, enquanto a linha tracejada, ao ajuste aos resultados obtidos com seu acionamento.	84

4.19	(a) Transmitância normalizada referente à amostra MZC medida com diferentes valores de potência média $\langle P \rangle$ do feixe de excitação. Medidas foram realizadas sem o uso do obturador ($\blacktriangle$) e com o acionamento do obturador ($\blacktriangledown$). Nesse caso, as linhas correspondem a guias visuais. (b) Amplitude da transmitância normalizada $\Delta T_N = T_N(z_{\text{Far}}) - T_N(z = 0)$ para a amostra MZC. Foram realizadas medidas com o acionamento do obturador ($\square$), aos quais um ajuste linear foi realizado, representado pela linha contínua. Medidas também foram realizadas com o obturador aberto durante o experimento ($\blacksquare$).	85
4.20	Transmitância normalizada em função da posição z da amostra FluidMAG-OS medida na ausência de campo magnético externo. A linha contínua corresponde ao ajuste do modelo de Sheik-Bahae na configuração aberta aos dados experimentais.	87
4.21	Transmitância normalizada em função da posição z da amostra. São apresentados os resultados obtidos na ausência e presença de campo magnético de magnitude $H = 3100$ Oe para as amostras esféricas na configuração paralela (a) e perpendicular (b), bem como para as amostras cúbicas (c) e (d) nas mesmas condições. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da Eq. (2.4.6) às medidas na ausência de campo e as curvas pontilhadas, aos dados obtidos na presença de campo magnético.	88
4.22	Seção de choque de absorção de dois fótons para as nanopartículas MZS (a) e MZC (b) em função do campo magnético aplicado. Medidas foram realizadas na configuração paralela e perpendicular. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares realizados.	89
5.1	Evolução temporal da transmitância normalizada T_N para nanopartículas MZS, para comprimentos de onda entre 470 nm e 680 nm.	99
5.2	Evolução temporal da absorção do estado excitado para as amostras MZS (a) e MZC (b), para o comprimento de onda de 610 nm. Uma função exponencial de decaimento deslocada da origem foi ajustada aos dados experimentais.	100
A.1	Espectro de atenuação das amostras MZS (a) e MZC (b) em diferentes concentrações.	110
A.2	Espectro de atenuação da amostra OS à concentração de $6,5 \times 10^{19}$ unidades/cm ³ , acondicionada em um porta amostras de $l = 200$ μm de espessura.	111
A.3	Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente para uma amostra de pNA de concentração $4,8 \times 10^{19}$ moléculas/cm ³ e ajuste de função quadrática às partes inicial ($\blacklozenge$) e final ($\blacklozenge$) do trem de pulsos.	112

A.4	Intensidade do sinal espalhado por uma amostra com concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades cristalográficas/cm ³ em função da intensidade do feixe incidente para diferentes taxas de repetição do chaveador-Q, em escala logarítmica. As linhas contínuas, coloridas, ligam os pontos e servem como uma referência visual. A linha contínua preta corresponde ao ajuste de função quadrática aos dados obtidos a 30 Hz. Nesse caso, apenas a parte final do trem de pulsos foi analisada.	113
A.5	Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente medido a taxa de repetição de 30 Hz para a amostra MZS. O início (●) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo, sendo que o valor do expoente ajustado foi $n = 1,8(1)$, enquanto o final (○) não segue uma lei de potência.	113
A.6	Parte real do espectro de impedância das amostras esféricas, MZS, e dos ferrofluidos comerciais FluidMAG-OS e FluidMAG-UC/A. O patamar observado para baixas frequências é inversamente proporcional à quantidade de íons em solução.	114
A.7	Transmitância normalizada em função da posição z da amostra FluidMAG-OS obtidas com o acionamento do obturador (◊) e com o obturador aberto durante o experimento (◆).	115
B.1	Interface gráfica do <i>software</i> desenvolvido para a análise do sinal de espalhamento não linear para diferentes concentrações de uma determinada amostra. Na região “A”, à esquerda, estavam dispostos três gráficos, em que um permite a visualização dos dados de uma concentração específica, enquanto nos demais era apresentado o resultado de todas as concentrações analisadas. Na parte “B”, eram apresentadas informações adicionais da amostra, necessárias para a análise, e botões de controle de fluxo.	117

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros ajustados aos dados de espalhamento de raios X a baixos ângulos pelas amostras MZS e MZC. O parâmetro de forma foi mantido como $S_c = 0,58$ para as NPs esféricas e $S_c = 0,78(1)$ para as cúbicas.	63
4.2	Hiperpolarizabilidade de primeira ordem β e seção de choque de absorção de dois fótons α_{2PA} referentes às nanopartículas FluidMAG-OS, MZS e MZC. Os valores apresentados foram obtidos na ausência de campo magnético e com campo aplicado nas direções perpendicular ($\perp$) e paralela ($\parallel$) à direção de polarização da luz. A média ponderada dos parâmetros nas duas direções e a anisotropia são apresentadas.	91

1

Introdução

Coloides magnéticos, ou ferrofluidos, correspondem a dispersões coloidais de nanopartículas (NPs) magnéticas em um líquido carregador [1]. Tipicamente, as nanopartículas apresentam diâmetro da ordem de 10 nm e são compostas por óxidos de ferro como a maguemita (γ -Fe₂O₃), a magnetita (Fe₃O₄) e demais ferrites (MFe₂O₄, em que M é um cátion divalente, como manganês, cobalto e zinco, dentre outros). Desenvolvido inicialmente pela agência espacial NASA em 1963 para transporte de combustível na ausência de gravidade [2], por associarem as características de fluidez do líquido carregador e as propriedades magnéticas das nanopartículas os ferrofluidos são utilizados em diversas aplicações tecnológicas [3]. Por exemplo, a selagem de discos rígidos de computadores, em que um ambiente livre de poeira é necessário para garantir a leitura e escrita de informações no disco mecânico, que deve girar impulsionado por um motor. Para isso, o eixo do disco é circundado por ímãs e o espaço entre as partes é preenchido por ferrofluido, separando o disco e o motor em diferentes ambientes, obstruindo a passagem de impurezas sem impedir a rotação. Além disso, os ferrofluidos são usados para o amortecimento de vibrações e como dissipador de calor para o resfriamento de alto-falantes. Ademais, coloides magnéticos biocompatíveis tem sido usados em diversas aplicações biomédicas [3–5], dentre as quais o transporte e entrega de medicamentos (*drug delivery*), tratamento de câncer por hipertermia magnética e contraste para imagens produzidas por ressonância magnética.

A optofluídica, que corresponde à associação da óptica e fotônica à microfluídica [6–9], é um campo de pesquisa que tem sido desenvolvido rapidamente, cujo objetivo é a incorporação de materiais não sólidos em dispositivos ópticos integrados. Esses são, tradicionalmente, formados por semicondutores ou dielétricos em sistemas optoeletrônicos ou formados por fibras ópticas. Assim, novos dispositivos e funcionalidades podem ser desenvolvidas [9], como fibras ópticas com núcleo preenchido por líquidos [10] para aplicações em sensoriamento biológico [11]. Uma vez que coloides magnéticos combinam as propriedades de fluidez do líquido carregador e as propriedades magnéticas das nanopartículas, o uso de ferrofluidos em dispositivos optofluídicos tem promovido grandes inovações, como por exemplo o desenvolvimento de fibras ópticas revestidas por ferrofluidos [12, 13], cristais fotônicos coloidais [14] e microrressonadores de silício recobertos com coloides magnéticos [15, 16], casos em que as propriedades magnéticas das nanopartículas

exercem um papel importante no controle das propriedades ópticas dos dispositivos. Além disso, magnetômetros ópticos [17, 18] e sensores de campo magnético [19, 20] baseados em nanopartículas magnéticas foram desenvolvidos, além de chaves ópticas [21] reconfiguráveis [22] e ajustáveis [23], limitadores ópticos [24, 25] e absorvedores saturáveis [26, 27].

Desse modo, propriedades ópticas de nanopartículas magnéticas se tornam um fator de grande interesse. Isso porque novos dispositivos optofluídicos podem ser desenvolvidos uma vez que propriedades ópticas lineares e não lineares de ferrofluidos sejam conhecidas. Uma característica dos ferrofluidos que os diferem dos demais líquidos e colóides corresponde à possibilidade de controle do fluido por um campo magnético aplicado, bem como a auto-organização das NPs nessas condições. Nanopartículas magnéticas apresentam apenas um domínio magnético devido ao seu reduzido tamanho, de forma que existe um único vetor momento magnético alinhado em uma direção cristalográfica de mínima energia, chamada de direção de fácil magnetização [28, 29]. Quando a solução é sujeita a campos magnéticos uniformes de pequena magnitude, as nanopartículas tendem a girar na solução, de modo que seu momento magnético fique alinhado à direção do campo externo [30, 31]. Se a magnitude do campo é aumentada, as NPs começam a formar pequenas cadeias lineares. Para campos magnéticos de amplitudes ainda maiores, são formados aglomerados dessas estruturas lineares. Esta configuração é reversível, se o campo magnético for removido as cadeias são desfeitas em nanopartículas individuais [32].

Sendo assim, nesse trabalho foram determinadas propriedades ópticas não lineares de segunda e terceira ordem de nanopartículas magnéticas e efeitos da aplicação de campos magnéticos externos em tais propriedades. Foram estudadas nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e ferrite de manganês e zinco ($\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$). Nesse caso, em soluções compostas por nanopartículas com formatos esféricos ou cúbicos. O estudo de propriedades não lineares de segunda ordem das nanopartículas foi realizado por meio da técnica de espalhamento hiper Rayleigh [33, 34] (HRS, de *hyper-Rayleigh scattering*), permitindo a determinação da hiperpolarizabilidade de primeira ordem. Para a caracterização de propriedades não lineares de terceira ordem, a absorção de dois fótons foi medida por meio da técnica de varredura-Z (ZS, de *Z-Scan*) na configuração aberta [35–37]. As propriedades ópticas lineares foram caracterizadas por espectroscopia linear de transmissão, no intervalo de radiação que abrange do infravermelho próximo ao ultravioleta. Características estruturais das nanopartículas, assim como sua organização na presença de campo magnético, foram estudadas por meio de medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS, *small angle X-rays scattering*).

Estudos prévios foram realizados determinando a transmissão da radiação através de soluções formadas por nanopartículas magnéticas na presença de campos magnéticos externos [38], verificando a variação do sinal magneto-óptico [39], a modulação [40] e a dependência temporal [41] da luz transmitida de acordo com o campo magnético aplicado,

bem como a birrefringência [42] e demais fenômenos lineares [43, 44]. Por outro lado, existem poucos estudos a cerca das não linearidades ópticas de nanopartículas magnéticas. A geração de segundo harmônico foi estudada em função do campo magnético aplicado em coloides magnéticos [45] e demais nanoestruturas [46, 47], assim como o espalhamento hiper Rayleigh por nanopartículas de maguemita [48]. A técnica de geração de terceiro harmônico foi utilizada para a caracterização da susceptibilidade de terceira ordem $\chi^{(3)}$ de filmes finos de óxido de ferro (α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄) [49], enquanto a técnica de varredura-Z foi utilizada para a caracterização de propriedades não lineares de Fe₂O₃ com pulsos de nanosegundos e comprimento de onda de 1060 nm [50], e de Fe₃O₄ com pulsos de femtosegundos e 800 nm [24]. Contudo, a presença de efeitos térmicos durante as medidas, como a formação de lente térmica [51] ou a migração de nanopartículas devido ao efeito Soret [52], não foram amplamente discutidas na literatura.

Nos últimos anos, trabalhos realizados no Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física, USP, descreveram a influência do aquecimento de amostras de ferrofluidos em medidas de varredura-Z com pulsos ultrarrápidos, discutindo os efeitos da taxa de repetição dos pulsos [53] e caracterizando os efeitos cumulativos em coloides magnéticos e filmes finos produzidos a partir destas soluções [54]. Nesse caso, o arranjo experimental utilizado consistiu em um laser de titânio:safira emitindo pulsos de 800 nm, cerca de 200 femtosegundos de duração à taxa de repetição de 80 MHz, que foi reduzida a 80 Hz por um seletor de pulsos. Apesar de cada pulso rejeitado ter sua energia diminuída em 99,8%, a energia restante dos pulsos a uma alta taxa de repetição foi suficiente para induzir o aquecimento das amostras, resultando em fenômenos térmicos que influenciaram as medidas realizadas. Assim, foi adicionado um obturador eletromecânico ao longo do caminho do feixe, que permaneceu aberto durante 10 milisegundos e fechado durante 2 segundos, interrompendo completamente a iluminação da amostra pelo feixe. Ao comparar medidas de varredura-Z na configuração aberta das amostras coloidais foi verificada uma redução drástica do sinal de absorção, isso é, da profundidade do vale da curva de transmitância normalizada em função da posição da amostra. Por outro lado, não foram verificadas diferenças em medidas dos filmes finos, compostos pelas mesmas nanopartículas. Isso ocorreu pois houve o aquecimento da amostra durante medidas de coloides sem o acionamento do obturador. Assim, houve a formação de um gradiente de temperatura que induziu o movimento de nanopartículas na solução devido ao efeito Soret, verificado previamente em ferrofluidos [55, 56]. Desse modo, nanopartículas migraram para a região iluminada pelo laser ao longo das medidas e, como a concentração de absorvedores aumentou, houve um aumento na absorção. Em medidas realizadas com o acionamento do obturador houve tempo para a relaxação total dos efeitos térmicos, possibilitando a medida dos efeitos não lineares de origem eletrônica. Da mesma forma, não foram verificadas alterações nas medidas de filmes finos, posto que as nanopartículas estavam imobilizadas, não havendo meios para sua migração.

Portanto, nesse trabalho foi discutida a influência de fenômenos térmicos durante as medidas de propriedades ópticas não lineares de nanopartículas magnéticas. Tais fenômenos térmicos ocorrem devido a efeitos cumulativos, ou seja, quando o intervalo entre dois pulsos não é suficiente para que haja a dissipação de calor gerado na amostra. A caracterização adequada desses fenômenos e o desenvolvimento de métodos eficientes para evitá-los durante medidas de não linearidades ópticas de dispersões coloidais é de grande importância, uma vez que os resultados obtidos são influenciados por estes.

No capítulo 2 desse texto são apresentados fundamentos teóricos de coloides magnéticos e óptica não linear, em especial conceitos relevantes para as técnicas experimentais de espalhamento hiper Rayleigh e varredura-Z. As amostras estudadas e os arranjos experimentais utilizados para a caracterização dos materiais estudados são descritos no capítulo 3. Por fim, no capítulo 4 são descritos os resultados experimentais e suas interpretações, além de discutidos os efeitos térmicos e métodos para sua eliminação durante as medidas. Ao longo do texto, grandezas vetoriais são exibidas com fonte em negrito, por exemplo, $\mathbf{E}$ corresponde à grandeza vetorial campo elétrico, enquanto E a sua magnitude. Os resultados obtidos são apresentados utilizando a notação concisa, ou seja, a incerteza estimada para o último algarismo significativo é denotada entre parênteses.

2

Fundamentos e Modelos Teóricos

2.1 Coloides magnéticos

Coloides magnéticos ou ferrofluidos [1, 3] são dispersões coloidais formadas por nanopartículas (NPs) magnéticas, com diâmetros da ordem de 10 nm, em um líquido carregador que pode ser polar ou apolar. Tais nanopartículas tendem a se aglomerar devido às forças atrativas entre elas [1], como força magnética e força de van-der-Waals. Portanto, é necessário que existam forças repulsivas entre as nanopartículas para garantir a estabilidade do coloide. Moléculas anfifílicas são comumente utilizadas como surfactantes para promover a repulsão estérica entre as partículas, mantendo-as em solução. Nanopartículas dispersas em um meio apolar são recobertas com uma única camada de moléculas surfactantes, com a parte polar adsorvida à partícula e uma cadeia apolar em contato com a solução, conforme exemplificado na Fig. 2.1(a). Por outro lado, para coloides cujo solvente é um líquido polar, duas camadas de surfactantes são necessárias, como ilustrado na Fig. 2.1(b). Existem métodos de síntese de NPs que envolvem o tratamento químico de sua superfície, de forma que essa se torna eletricamente carregada (Fig. 2.1(c)) e assim, a repulsão elétrica é responsável por manter o coloide estável. A carga superficial é balanceada por um conjunto de contra-íons na solução, globalmente neutra. Usualmente, as partículas são formadas por ferrites e a água é o líquido carregador, sendo que a carga elétrica na superfície dos grãos varia de acordo com o pH da solução. Nesses ferrofluidos, as partículas são carregadas positivamente em meios ácidos e negativamente em meios básicos. O módulo da carga superficial é bastante reduzido na região de pH próximo à neutralidade, atingindo zero no ponto de carga nula, o que impede a estabilização do coloide magnético nessa faixa de pH [57, 58]. A funcionalização das NPs com moléculas do tipo polieletrólito, como tartarato e citrato, por sua vez, permite a existência de carga superficial em região de pH neutro e, portanto, a obtenção de um ferrofluido estável [59, 60]. Esses ferrofluidos têm potencial aplicação biomédica, uma vez que podem ser estabilizados em pH fisiológico ao contrário dos ferrofluidos convencionais.

Devido ao tamanho nanométrico, em cada partícula há apenas um domínio magnético, apresentando um único vetor momento magnético μ [28, 29, 61]. Na ausência de campos magnéticos, o momento magnético é alinhado ao longo do eixo de fácil magne-

Figura 2.1: Ilustração de uma nanopartícula magnética em dispersão coloidal. A dimensão da estrutura cristalina é tipicamente da ordem de 10 nm de diâmetro e diferentes métodos podem ser utilizados para garantir a estabilidade do coloide, como o revestimento da superfície das nanopartículas por moléculas surfactantes. Nos casos em que o líquido carregador é apolar, uma única camada de surfactantes é necessária (a), enquanto para líquidos polares as nanopartículas são revestidas por duas camadas de surfactantes (b). Existem também métodos de tratamento químico da superfície da nanopartícula para a obtenção de ferrofluidos eletricamente carregados (c).

Figura 2.2: Ilustração do momento magnético das NPs orientado ao longo do eixo de fácil magnetização. Os dois sentidos ao longo do eixo são equivalentes e o momento magnético pode flutuar entre as duas orientações.

tização (*easy axis*), uma direção cristalográfica energeticamente favorável. A orientação do vetor μ pode flutuar entre as duas direções equivalentes do eixo fácil à temperatura ambiente, conforme ilustrado na Fig. 2.2, posto que a energia térmica é suficiente para superar a barreira de energia de anisotropia magnética. Na ausência de campo magnético externo, a barreira de energia assume o valor $E_B = KV$, em que K é a constante de anisotropia magnética uniaxial e V o volume da NP. Esse estado magnético é conhecido como superparamagnetismo [28, 29], em que a presença de um campo magnético induz a magnetização das nanopartículas de modo similar a materiais paramagnéticos. Contudo, no caso das nanopartículas a magnetização é muito maior que dos materiais paramagnéticos pois o momento magnético das nanopartículas corresponde a soma dos momentos magnéticos dos átomos que a compõe.

Na ausência de campos externos o fluido não apresenta magnetização resultante, pois há uma distribuição aleatória da orientação das nanopartículas em solução. Quando um campo magnético externo é aplicado, dois mecanismos são responsáveis pelo alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas ao campo. No caso da relaxação de Néel, ilustrada na Fig. 2.3(a), a direção do momento magnético é alterada em relação à estrutura cristalina da partícula, sendo desviada do eixo de fácil magnetização. Esse mecanismo ocorre predominantemente em sistemas em que as nanopartículas estão imobilizadas, como dispersas em uma matriz sólida, e o tempo desse processo é dado por:

$$\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (2.1.1)$$

em que $E_B = KV$ é a barreira de energia, k_B a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e τ_0 o tempo característico de relaxação, usualmente no intervalo 10^{-9} s a 10^{-12} s [28, 29]. Por outro lado, na relaxação Browniana, ilustrada na Fig. 2.3(b), há rotação física da nanopartícula e a direção de magnetização permanece fixa ao longo do eixo fácil. Em um sistema coloidal à temperatura ambiente, a orientação pelo mecanismo Browniano domina o processo [29], sendo que o tempo característico de alinhamento, da ordem de centenas de microsegundos [30, 31], é dado por:

$$\tau_b = \frac{3V_H\eta}{k_B T}, \quad (2.1.2)$$

em que V_H é o volume hidrodinâmico das nanopartículas e η a viscosidade do meio.

Figura 2.3: Ilustração dos mecanismos de alinhamento do momento magnético das nanopartículas ao campo. No mecanismo de Néel (a), o momento magnético desvia da direção de fácil magnetização, representada pela linha tracejada. O mecanismo Browniano (b) induz a rotação da nanopartícula em solução, de forma que o momento magnético permanece ao longo do eixo de fácil magnetização, que é alinhado ao campo.

Além do alinhamento, devido a interações dipolo-dipolo, agregados lineares podem ser formados de acordo com a magnitude do campo aplicado [62]. Na Fig. 2.4 são apresentados diferentes regimes de agregação verificados, que são separados por dois campos

Figura 2.4: Ilustração dos diferentes regimes de agregação das nanopartículas magnéticas em função da magnitude do campo aplicado. Em (a), não há campo aplicado e a distribuição da direção dos momentos magnéticos é aleatória. Quando um campo de magnitude menor que o primeiro campo crítico é aplicado, $H < H_{C1}$, há orientação dos momentos magnéticos à direção do campo, ilustrado em (b). Para campos entre o primeiro e o segundo valor crítico $H_{C1} < H < H_{C2}$, ilustrado em (c), há a formação de estruturas alongadas, como agulhas. Quando $H > H_{C2}$, as estruturas alongadas se agregam lateralmente, formando aglomerados maiores, apresentado em (d).

críticos, H_{C1} e H_{C2} [63]. Conforme apresentado na Fig. 2.4(a), na ausência de campo há distribuição aleatória da direção dos momentos magnéticos. Quando $0 < H < H_{C1}$, há o alinhamento dos momentos magnéticos na direção do campo, mas nenhuma estrutura espacial é formada, ilustrado na Fig. 2.4(b). Se a magnitude do campo é aumentada e $H_{C1} < H < H_{C2}$, Fig. 2.4(c), as nanopartículas formam estruturas alongadas, como agulhas. O comprimento desses agregados cresce a medida que a magnitude do campo magnético aumenta. Para campos magnéticos de magnitude $H > H_{C2}$, há a formação de agregados das estruturas lineares, que se agrupam lateralmente [63, 64], conforme ilustrado na Fig. 2.4(d). Nesse caso, o espalhamento de luz pelas estruturas formadas é significativamente maior que nos dois anteriores [63].

As nanopartículas dos ferrofluidos são usualmente compostas por óxidos de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4), que apresenta, por fórmula química, um íon de ferro divalente (Fe^{2+}) e dois íons de ferro trivalentes (Fe^{3+}) ou ferrites (MFe_2O_4), em que M é um cátion divalente, como Co, Mn, Mg, Zn, Ni ou Cu. Esses materiais fazem parte do grupo de ferrites cúbicas e apresentam a estrutura cristalina do espinélio, ilustrada na Fig. 2.5, com 56

átomos por célula unitária, podendo ser descritas da forma $(A)[B_2]O_4$. Os átomos de oxigênio estão organizados em uma estrutura cubica de face centrada, enquanto os átomos metálicos ocupam os espaços entre eles. Átomos do tipo A ocupam sítios chamados tetraédricos, representados por parênteses, pois estão localizados no centro de um tetraedro com os átomos de oxigênio nos vértices, conforme apresentado na Fig. 2.5(a), enquanto os do tipo B ocupam os sítios octaédricos, Fig. 2.5(b), representados por colchetes, em que os átomos de oxigênio estão nos vértices de um octaedro [28]. De modo mais geral, as ferrites podem ser representadas como $(M_{(1-i)}Fe_i)[M_iFe_{(2-i)}]O_4$, ainda representando sítios tetraédricos em parênteses e octaédricos entre colchetes. Nesse caso, i representa o parâmetro de inversão [65]. Se $i = 0$ a estrutura corresponde ao espinélio normal, como a ferrite de zinco, em que o átomo divalente ocupa os sítios tetraédricos. Quando $i = 1$, a estrutura é chamada de espinélio inverso, o que ocorre, por exemplo, com a magnetita e com a ferrite de cobalto. Nela, os íons Fe^{3+} estão distribuídos entre os sítios tetraédricos e octaédricos e o cátion divalente está nos sítios octaédricos. Por fim, existe a estrutura intermediária, conhecida como espinélio parcialmente invertido, caso da ferrite de manganês, com $i = 0,2$. Contudo, de acordo com a síntese realizada, em particular na escala nanométrica, a distribuição dos íons M^{2+} e Fe^{3+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos pode ser alterada, resultando em estruturas parcialmente invertidas e em alterações nas propriedades magnéticas do material [66, 67]. É bem estabelecido que aumento do parâmetro de inversão não está associado diretamente aos efeitos de superfície causados pelo tamanho reduzido das nanopartículas, mas ao método de síntese em si [67, 68].

Na estrutura do espinélio, os momentos magnéticos dos átomos nos sítios tetraédricos são acoplados com os momentos dos átomos nos sítios octaédricos de forma antiferromagnética [28, 65]. Como distintos átomos possuem momentos magnéticos de diferentes magnitudes, há magnetização resultante no material. Na magnetita em escala *bulk*, por exemplo, os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} apresentam momento magnético equivalente a 4 e 5 magnetons de Bohr (μ_B), respectivamente. Como há o cancelamento dos momentos magnéticos dos íons de Fe^{3+} localizados no sítios tetraédricos e octaédricos, o momento magnético resultante por unidade cristalina corresponde àquele do íon de Fe^{2+} , $4 \mu_B$. Esse raciocínio pode ser extrapolado para as demais ferrites e tem boa concordância com os resultados experimentais [28]. É bem aceito que, à temperatura de 0 K, a direção da magnetização resultante é paralela à diagonal principal da célula unitária, direção $\langle 111 \rangle$, para todas as ferrites supracitadas com a exceção da ferrite de cobalto, cuja direção de magnetização é paralela às faces do cubo, $\langle 100 \rangle$ [28].

Figura 2.5: Ilustração da estrutura cristalina do espinélio. Os átomos de oxigênio são apresentados em azul, os átomos em sítios tetraédricos em rosa e nos sítios octaédricos em verde. Os sítios tetraédricos são apresentados em (a) e os octaédricos em (b). Uma vez que a célula unitária apresenta muitos átomos, desenhá-la como um todo não tornaria a compreensão estrutural mais clara. Portanto um quarto da célula unitária é apresentada em (c).

2.2 Princípios de óptica não linear

Quando o campo elétrico $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ da radiação, também denominado campo óptico, incide em um material dielétrico, induz a polarização das cargas que o constituem [69, 70]. O campo óptico proveniente de um laser, altamente direcional, apresenta uma direção preferencial de propagação, usualmente chamada de direção z . Assim, o campo elétrico da radiação é dado por: [71]

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \hat{e}A(\mathbf{r}, t) \exp[i(kz - \omega t)] + \text{c.c.}, \quad (2.2.1)$$

em que $\hat{e}$ é um vetor unitário que indica a direção de polarização da luz, k corresponde ao módulo do vetor de onda e ω à frequência angular da radiação, $A(\mathbf{r}, t)$ é a amplitude do campo, que varia lentamente no tempo e no espaço em relação às oscilações de período

$2\pi/\omega$ e c.c. representa o complexo conjugado do primeiro termo, de forma que $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ é uma grandeza real.

A separação de cargas resulta em diversos momentos de dipolo induzido $\mathbf{p}(t) = q\mathbf{x}(t)$, em que $\mathbf{x}(t)$ é o vetor deslocamento entre a carga positiva e a negativa e q a magnitude das cargas, iguais e de sinais opostos. Assim, um material que contém N dipolos induzidos por unidade de volume apresenta uma polarização macroscópica $\mathbf{P}(t)$ da forma:

$$\mathbf{P}(t) = N\mathbf{p}(t). \quad (2.2.2)$$

Para a descrição da polarização pela Eq. (2.2.2) foram considerados apenas fenômenos locais [71, 72], isso é, a polarização em um determinado ponto do material é determinado pelo campo elétrico naquele ponto, de forma que apenas a dependência temporal das grandezas foi considerada. Além disso, pelo princípio de causalidade, $\mathbf{P}(t)$ deve ser uma função do campo aplicado $\mathbf{E}(t)$. Para radiações de baixa intensidade, a polarização depende linearmente do campo elétrico [73, 74] e pode ser escrita da forma mais geral como: [72]

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{T}^{(1)}(t; \tau) \mathbf{E}(\tau) d\tau, \quad (2.2.3)$$

em que a notação $\mathbf{P}^{(1)}$ foi usada a fim de indicar o regime de linearidade e $\mathbf{T}^{(1)}(t; \tau)$ é um tensor de segunda ordem dependente dos tempos t e τ que representa a dependência temporal da polarização com o campo elétrico da radiação. Uma vez que o princípio da causalidade é válido, $\mathbf{T}^{(1)}(t; \tau) = 0$ para $t < \tau$. Além disso, é possível verificar a invariância temporal [71], ou seja, a polarização de um material em um instante de tempo t depende apenas do campo no instante τ e do tempo decorrido desde então, de modo que a polarização pode ser definida da forma:

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{R}^{(1)}(t - \tau) \mathbf{E}(\tau) d\tau, \quad (2.2.4)$$

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{R}^{(1)}(\tau) \mathbf{E}(t - \tau) d\tau, \quad (2.2.5)$$

em que $\mathbf{R}^{(1)}(\tau)$ é um tensor de segunda ordem definido como função de resposta linear da polarização [72], que assume valores reais posto que $\mathbf{P}(t)$ e $\mathbf{E}(t)$ são grandezas reais.

A Eq. (2.2.5) representa a polarização do meio no domínio temporal. Uma descrição alternativa e mais utilizada para a descrição de fenômenos não lineares corresponde à representação da polarização no domínio da frequência. Para isso, o campo elétrico é expresso no domínio da frequência por meio da transformada de Fourier:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega, \quad (2.2.6)$$

em que:

$$\mathbf{E}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (2.2.7)$$

Aplicando a transformada expressa na Eq. (2.2.6) na Eq. (2.2.5), a polarização linear pode ser descrita como:

$$\mathbf{P}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(1)}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega, \quad (2.2.8)$$

em que $\chi^{(1)}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{R}^{(1)}(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau$ é a susceptibilidade linear.

Para o desenvolvimento da equação Eq. (2.2.3) foi feita a hipótese que o campo elétrico incidente é de baixa intensidade, de forma que a polarização do meio depende linearmente de $\mathbf{E}(t)$. Contudo, a hipótese deixa de ser adequada para radiações mais intensas, com campo elétrico da ordem de interações interatômicas ($E \sim 10^8$ V/m). Nesse caso, a polarização do meio pode ser descrita como uma série de potências:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}^{(1)}(t) + \mathbf{P}^{(2)}(t) + \dots + \mathbf{P}^{(n)}(t) + \dots \quad (2.2.9)$$

em que $\mathbf{P}^{(1)}(t)$, descrita anteriormente, depende linearmente do campo elétrico, a polarização de segunda ordem $\mathbf{P}^{(2)}(t)$ apresenta uma dependência quadrática com o campo e assim por diante.

Assim como realizado para $\mathbf{P}^{(1)}(t)$ e expresso na Eq. (2.2.8), a polarização de ordem n pode ser escrita da forma:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) \\ \times \mathbf{E}(\omega_1) \dots \mathbf{E}(\omega_n) \exp(-i\omega_\sigma t) d\omega_1 \dots d\omega_n, \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

em que $\omega_\sigma = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n$ e a susceptibilidade não linear de ordem n é

$$\begin{aligned} \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{R}^{(n)}(\tau_1, \dots, \tau_n) \\ \times \exp[i(\omega_1\tau_1 + \dots + \omega_n\tau_n)] d\tau_1 \dots d\tau_n. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Na notação utilizada, o módulo do primeiro argumento da susceptibilidade não linear corresponde à soma de todas as frequências angulares do campo óptico incidente, enquanto o sinal negativo indica que está relacionada ao campo resultante.

A polarização pode ser escrita no domínio de frequências por meio da transformada de Fourier:

$$\mathbf{P}^{(n)}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{P}^{(n)}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega, \quad (2.2.12)$$

em que:

$$\mathbf{P}^{(n)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{P}^{(n)}(t) \exp(i\omega t) dt. \quad (2.2.13)$$

Assim, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(n)}(\omega) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(n)}(-\omega_\sigma; \omega_1, \dots, \omega_n) \\ \times \mathbf{E}(\omega_1) \cdots \mathbf{E}(\omega_n) \delta(\omega - \omega_\sigma) d\omega_1 \cdots d\omega_n, \end{aligned} \quad (2.2.14)$$

usando a definição da função delta $\delta(\omega - \omega_k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\tau(\omega - \omega_k)} d\tau$.

De modo similar ao representado na Eq. (2.2.9), a polarização no domínio das frequências foi desenvolvida em uma série de potências, ou seja:

$$\mathbf{P}(\omega) = \mathbf{P}^{(1)}(\omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\omega) + \mathbf{P}^{(3)}(\omega) + \cdots. \quad (2.2.15)$$

O campo elétrico da radiação pode ser descrito como uma superposição de componentes monocromáticas, ou seja, $\mathbf{E}(t) = \sum_k \Re[\mathbf{E}_{\omega_k} \exp(-i\omega_k t)]$, com $\omega_k \geq 0$. Diferentemente do que ocorre na óptica linear, em que as equações de onda podem ser resolvidas independentemente para cada frequência da radiação, esse princípio não é válido no caso não linear.

A componente i do vetor polarização linear $\mathbf{P}^{(1)}(\omega)$ pode então ser definida como:

$$P_i^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(\omega) E_j(\omega). \quad (2.2.16)$$

Por sua vez, para a polarização de segunda ordem $\mathbf{P}^{(2)}$, a componente i é dada por:

$$P_i^{(2)}(\omega_3) = \varepsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3; \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m), \quad (2.2.17)$$

em que $\chi^{(2)}$ corresponde à susceptibilidade de segunda ordem, um tensor de ordem 3 e 27 componentes, $\omega_3 = \omega_n + \omega_m$ e os índices (nm) indicam que o somatório deve ser realizado mantendo $\omega_n + \omega_m$ constante. Aplicando a expressão para o campo elétrico dada pela Eq. (2.2.1) para os campos $E(\omega_n)$ e $E(\omega_m)$, levando em conta todos os termos apresentados, o produto $E(\omega_n)E(\omega_m)$ apresenta dependência temporal dada por diversos termos. Por exemplo, há uma polarização não linear oscilando com frequência $\omega_n + \omega_m$, dada por $\exp[-i(\omega_n + \omega_m)t]$, processo conhecido como geração de soma de frequências (SFG, de *sum frequency generation*). Da mesma forma, um dos elementos do campo resultante é da forma $\exp[-i(\omega_n - \omega_m)t]$, e portanto $\omega_3 = \omega_n - \omega_m$, fenômeno chamado de geração de diferença de frequências (DFG, de *difference frequency generation*). No caso particular $\omega_n = \omega_m = \omega$, surgem de oscilações com frequência 2ω , chamado processo

de geração de segundo harmônico (SHG, de *second harmonic generation*), bem como um termo com campo elétrico estático, sem oscilação temporal, chamado de retificação óptica. Outros fenômenos de segunda ordem correspondem a oscilação óptica paramétrica (OPO, *optical parametric oscilation*) e amplificação óptica paramétrica (OPA, *optical parametric amplification*).

Analogamente, as componentes da polarização de terceira ordem $\mathbf{P}^{(3)}$ são dadas por:

$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(nmo)} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_n, \omega_m, \omega_o) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) E_l(\omega_o), \quad (2.2.18)$$

em que $\chi^{(3)}$ corresponde à susceptibilidade de terceira ordem, que é um tensor de ordem 4, e $\omega_4 = \omega_n + \omega_m + \omega_o$. Fenômenos descritos pela polarização de terceira ordem envolvem, por exemplo, a geração de terceiro harmônico (THG, de *third harmonic generation*), no caso em que $\omega_n = \omega_m = \omega_o = \omega$ e $\omega_4 = 3\omega$. Um fenômeno de terceira ordem amplamente estudado corresponde ao efeito Kerr óptico, ou seja, índice de refração dependente da intensidade. Nesse processo não há alteração da frequência da radiação e, no caso em que fótons de apenas um comprimento de onda incidem no material, $\omega_n = \omega_m = \omega$ e $\omega_o = -\omega$. Portanto $\omega_4 = \omega + \omega - \omega = \omega$. Além disso, existem fenômenos de absorção de dois fótons (2PA, *two-photon absorption*), que será discutido em mais detalhes nas próximas seções, mistura de quatro ondas (FWM, *four-wave mixing*), dentre outros.

Nesse trabalho são estudadas propriedades não lineares de nanopartículas pela técnica de espalhamento hiper Rayleigh, relacionado com a polarização não linear de segunda ordem por meio de um fenômeno análogo à geração de segundo harmônico, bem como por meio da técnica de varredura-Z na configuração aberta, sensível à absorção de dois fótons, portanto um fenômeno de terceira ordem.

2.3 Espalhamento hiper Rayleigh

O espalhamento hiper Rayleigh (HRS) [33, 34, 75–77] corresponde ao espalhamento elástico incoerente de radiação gerada com frequência do segundo harmônico, ou seja, com o dobro da frequência do feixe de bombeio, conforme observado primeiramente por Terhune, Maker e Savage [78]. Nesse caso, dois fótons do feixe incidente, de frequência ω , são aniquilados para a geração de um único fóton de frequência 2ω , conforme ilustrado no diagrama da Fig. 2.6.

Soluções formadas por nanopartículas ou moléculas aleatoriamente orientadas apresentam simetria de inversão, impedindo a verificação de fenômenos não lineares de ordem par. Entretanto, flutuações na orientação molecular são a principal fonte de quebra local de simetria, resultando no espalhamento da radiação de segunda ordem [76].

Figura 2.6: Diagrama de energia do processo de geração do segundo harmônico. Dois fótons excitam um elétron para um nível excitado virtual, que então decai para o estado de energia inicial, emitindo um único fóton com o dobro da energia dos incidentes.

Para soluções do tipo solvente + soluto, a intensidade do sinal espalhado $I(2\omega)$ é proporcional ao quadrado da intensidade incidente $I(\omega)$, da forma:

$$I(2\omega) = G(N_s\beta_s^2 + N\beta^2)I^2(\omega), \quad (2.3.1)$$

em que N_s e N correspondem ao número de moléculas do solvente e do soluto, respectivamente, β_s à hiperpolarizabilidade do solvente e β do soluto e G é um fator de proporcionalidade instrumental. Desse modo, as medidas de intensidade não precisam ser absolutas pois um material de referência, com hiperpolarizabilidade conhecida, pode ser utilizado para a determinação da hiperpolarizabilidade da amostra, uma vez que fatores de escala são incorporados ao termo de proporcionalidade G .

A intensidade do segundo harmônico apresenta uma relação quadrática com a intensidade incidente, de acordo com a Eq. (2.3.1), em que informações sobre a hiperpolarizabilidade β estão contidas no coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = G\beta_s^2N_s + G\beta^2N$. As grandezas β_s e N_s podem ser encontradas na literatura ou determinadas experimentalmente e N é controlada experimentalmente, de maneira que restam duas incógnitas nessa equação, G e β . Uma maneira de determinar as incógnitas é realizar o experimento em diferentes concentrações do soluto, resultando em um conjunto de equações que relacionam o coeficiente quadrático e a hiperpolarizabilidade de interesse:

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_1 &= G\beta_s^2N_s + G\beta^2N_1, \\ \mathcal{Q}_2 &= G\beta_s^2N_s + G\beta^2N_2, \\ &\vdots \\ \mathcal{Q}_n &= G\beta_s^2N_s + G\beta^2N_n. \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

Assim, a relação entre o coeficiente quadrático $\mathcal{Q}$ e a concentração do soluto N é linear, com coeficiente angular $a = G\beta^2$ e linear, $b = G\beta_s^2 N_s$. Por meio de um ajuste aos dados experimentais é possível determinar o fator G e a hiperpolarizabilidade do soluto:

$$\begin{aligned} G &= \frac{b}{\beta_s^2 N_s}, \\ \beta &= \sqrt{\frac{a\beta_s^2 N_s}{b}}. \end{aligned} \tag{2.3.3}$$

O método descrito para a determinação da hiperpolarizabilidade do soluto por meio do valor de β_s , hiperpolarizabilidade do solvente, é conhecido como método da referência interna (IRM) [33] e é pouco utilizado nos dias de hoje. Devido à diferença típica de ordens de grandeza no valor de β e β_s , valores determinados por esse método estão sujeitos a grandes erros experimentais.

Outra maneira de determinar a hiperpolarizabilidade de materiais é conhecida como método da referência externa (ERM) [79], em que um material padrão é utilizado. Nesse caso, é feita uma série de medidas de um material de referência, *ref*, com hiperpolarizabilidade conhecida, além das medidas do material de interesse (*sample*), sem alteração do fator experimental G . Um gráfico do coeficiente quadrático $\mathcal{Q}$ em função da concentração do material em solução é realizado em ambos os casos e os coeficientes angulares são comparados, posto que $a_{ref} = G\beta_{ref}^2$ e $a_{sample} = G\beta_{sample}^2$. Assim, a hiperpolarizabilidade da amostra β_{sample} pode ser determinada pela relação:

$$\beta_{sample} = \beta_{ref} \sqrt{\frac{a_{sample}}{a_{ref}}}, \tag{2.3.4}$$

em que β_{ref} é a hiperpolarizabilidade do material de referência, a_{sample} o coeficiente angular determinado para a amostra estudada e a_{ref} para a referência. Tipicamente, para medidas com feixe de bombeio com comprimento de onda de 1064 nm, a amostra de referência utilizada é a *para*-nitroanilina (*pNA*) [80].

2.3.1 Descrição teórica do espalhamento

I Espalhamento por molécula única

Considerando uma molécula alongada em uma direção, com um único eixo anarmônico, e simetria rotacional em torno desse eixo, pode-se associar um sistema de coordenadas (ξ, η, ζ) à molécula, com a direção de anisotropia ao longo do eixo ζ . As orientações dos sistemas de coordenadas do laboratório (x, y, z) e da molécula (ξ, η, ζ) estão ilustradas na Fig. 2.7 e foram definidas de forma que o eixo ζ , eixo de anisotropia da molécula, forme um ângulo $0 \leq \theta \leq \pi$ com a direção z . Como há simetria rotacional ao longo da direção ζ , não existem restrições sobre a orientação dos outros dois eixos. Portanto, a direção η

é escolhida ortogonal ao plano definido pelos eixos z e ζ e o ângulo entre a projeção de ζ no plano x, y é $0 \leq \phi \leq 2\pi$.

Figura 2.7: Representação dos sistemas de coordenadas do laboratório (x, y, z) e da molécula (ξ, η, ζ) , que apresenta o eixo de anisotropia ao longo da direção ζ .

Os ângulos ϕ e θ escolhidos correspondem ao primeiro e segundo ângulos de Euler [81], enquanto não há rotação ao longo do terceiro ângulo de Euler ψ . Desse modo, a matriz de transformação do eixo de coordenadas do laboratório para as coordenadas da molécula $T_{L,m}$ é dada por:

$$T_{L,m} = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta & \sin \phi \cos \theta & -\sin \theta \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ \cos \phi \sin \theta & \sin \phi \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad (2.3.5)$$

e a transformação inversa é descrita por:

$$T_{m,L} = T_{L,m}^{-1} = T_{L,m}^T = \begin{pmatrix} \cos \phi \cos \theta & -\sin \phi & \cos \phi \sin \theta \\ \sin \phi \cos \theta & \cos \phi & \sin \phi \sin \theta \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.3.6)$$

Um feixe de luz polarizado na direção z com intensidade I_z , propagando ao longo da direção y e incidente sobre a molécula, induz um momento de dipolo microscópico $\mathbf{p}$, cujas componentes são descritas por:

$$p_i = \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k, \quad (2.3.7)$$

em que está implícito o somatório sobre índices repetidos.

Posto que a polarização $\mathbf{p}$ é descrita de forma mais direta no sistema de coordenadas da molécula, o campo é descrito nesse mesmo sistema por meio da matriz de transformação $T_{L,m}$:

$$\begin{pmatrix} E_\xi \\ E_\eta \\ E_\zeta \end{pmatrix} = T_{L,m} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -E_z \sin \theta \\ 0 \\ E_z \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.3.8)$$

Portanto, o momento de dipolo induzido é dado por:

$$\begin{aligned} p_i = & -\alpha_{i1} E_z \sin \theta - \alpha_{i3} E_z \cos \theta + \beta_{i11} E_z^2 \sin^2 \theta \\ & - (\beta_{i13} + \beta_{i31}) E_z^2 \sin \theta \cos \theta + \beta_{i33} E_z^2 \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Contudo, como a molécula apresenta simetria rotacional em torno do eixo ζ , apenas os elementos da diagonal principal do tensor α são não nulos. Em particular, para um elipsoide de revolução, $\alpha_{11} = \alpha_{22} \neq \alpha_{33}$. Além disso, a hiperpolarizabilidade de primeira ordem está relacionada apenas com a componente ao longo do eixo de simetria. Assim, o dipolo induzido pode ser descrito de forma simplificada, de acordo com:

$$\begin{pmatrix} p_\xi \\ p_\eta \\ p_\zeta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha_{11} E_z \sin \theta \\ 0 \\ \alpha_{33} E_z \cos \theta + \beta_{333} E_z^2 \cos^2 \theta \end{pmatrix}. \quad (2.3.10)$$

Desse modo, a polarização pode ser descrita no sistema de coordenadas do laboratório por meio da matriz de transformação inversa $T_{m,L}$:

$$\begin{aligned} p_x = & (\alpha_{33} - \alpha_{11}) E_z \cos \theta \sin \theta \cos \phi + \beta_{333} E_z^2 \cos^2 \theta \sin \theta \cos \phi, \\ p_y = & (\alpha_{33} - \alpha_{11}) E_z \cos \theta \sin \theta \sin \phi + \beta_{333} E_z^2 \cos^2 \theta \sin \theta \sin \phi, \\ p_z = & (\alpha_{11} \sin^2 \theta + \alpha_{33} \cos^2 \theta) E_z + \beta_{333} E_z^2 \cos^3 \theta. \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

Uma vez definido o dipolo induzido no referencial do laboratório, a intensidade da radiação emitida pela carga oscilante à distância r perpendicular à fonte é [73]:

$$I = G(r)p^2, \quad (2.3.12)$$

em que $G(r) = \frac{\omega^4}{32\pi^2\epsilon_0 c^3 r^2}$, sendo ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo, c a velocidade da luz, $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ a frequência angular e λ o comprimento de onda da radiação.

O valor do momento de dipolo p é função dos ângulos entre a direção de orientação da molécula e o plano de polarização da luz incidente. Para moléculas em solução, a

probabilidade do ângulo entre a orientação da molécula e a direção de polarização estar entre θ e $\theta + d\theta$ é $f(\theta)d\theta = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta$, $0 \leq \theta \leq \pi$, e entre ϕ e $\phi + d\phi$, $f(\phi)d\phi = \frac{1}{2\pi} d\phi$, em que $0 \leq \phi \leq 2\pi$. Desse modo, o valor esperado das componentes quadráticas do dipolo induzido é dado por:

$$\langle p_i^2 \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta p_i^2 f(\theta) f(\phi). \quad (2.3.13)$$

Assim, integrando a Eq. (2.3.13) e fazendo as substituições:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= \frac{1}{3} (\alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}), \\ \delta\alpha &= \frac{1}{3} (\alpha_{33} - \alpha_{11}), \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

os valores esperados das componentes $\langle p_i^2 \rangle$ são dados por:

$$\begin{aligned} \langle p_x^2 \rangle &= \langle p_y^2 \rangle = \frac{3}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{35} \beta_{333}^2 E_z^4, \\ \langle p_z^2 \rangle &= \alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{7} \beta_{333}^2 E_z^4. \end{aligned} \quad (2.3.15)$$

Portanto, o valor esperado da intensidade do espalhamento de segunda ordem na direção x é dado por:

$$\langle I(2\omega) \rangle_x = \frac{6}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega), \quad (2.3.16)$$

pois a componente $\langle p_x^2 \rangle$ não contribui para a radiação espalhada na direção x . Nesse caso, há um fator de despolarização $\frac{1}{5}$, ou seja, a intensidade da radiação polarizada na direção z é mais intensa que a polarizada na direção y . Por outro lado, a intensidade espalhada na direção z é:

$$\langle I(2\omega) \rangle_z = \frac{2}{35} \beta_{333}^2 G(r) I_z^2(\omega). \quad (2.3.17)$$

As intensidades descritas nas Eq. (2.3.16) e Eq. (2.3.17) apresentam uma dependência com o comprimento de onda da radiação da forma λ^{-4} , expressa no fator $G(r)$, característica típica do espalhamento Rayleigh linear. Posto que o espalhamento descrito corresponde ao fenômeno não linear, o nome “hiper Rayleigh” é justificado.

II Espalhamento macroscópico por um conjunto de moléculas

O desenvolvimento da intensidade de espalhamento macroscópico é realizado considerando um conjunto de moléculas como as descritas no item I. Essas moléculas estão dispersas em solução de forma que as orientações são aleatórias e as distâncias intermoleculares são suficientemente grandes para que não haja interação. Considerando que as moléculas são iluminadas por um feixe polarizado na direção z com intensidade I_z , há diferenças de fase do campo incidente, de acordo com a posição, posto que há distribuição espacial das moléculas. Assim, o segundo harmônico emitido pelos diferentes espalhadores deverá ser somado para cada polarização.

Em casos que a distribuição das moléculas é homogênea e as orientações aleatórias, o meio apresenta simetria de inversão. Assim, os campos emitidos pelas moléculas orientadas tal que $0 \leq \theta \leq \pi/2$ têm fases opostas daqueles emitidos por moléculas em que $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, havendo interferência destrutiva entre eles. Contudo, como há flutuação das orientações relativas das moléculas, é possível que em algum instante existam mais moléculas com uma determinada orientação que na outra. Assim, o espalhamento hiper Rayleigh de um conjunto macroscópico de moléculas tem origem nessas flutuações de orientação. Portanto, o momento de dipolo induzido por unidade de volume oscilando à frequência 2ω é dado pela Eq. (2.3.18):

$$P_i(2\omega) = B_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega), \quad (2.3.18)$$

em que B_{ijk} é a componente ijk da susceptibilidade macroscópica de segunda ordem.

Analogamente às Eq. (2.3.11), para um elemento de volume v com dimensões lineares muito menores que o comprimento de onda do feixe incidente, que contém N moléculas independentes, orientadas aleatoriamente, as componentes da polarização macroscópica são dadas por:

$$\begin{aligned} P_x &= \frac{3\delta\alpha E_z}{v} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \sin \theta_i \cos \phi_i + \frac{\beta_{333} E_z^2}{v} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \cos \phi_i, \\ P_y &= \frac{3\delta\alpha E_z}{v} \sum_{i=1}^N \cos \theta_i \sin \theta_i \sin \phi_i + \frac{\beta_{333} E_z^2}{v} \sum_{i=1}^N \cos^2 \theta_i \sin \theta_i \sin \phi_i, \\ P_z &= \frac{N\alpha_0}{v} E_z + \frac{\delta\alpha E_z}{v} \sum_{i=1}^N (2 \cos^2 \theta_i - \sin^2 \theta_i) + \frac{\beta_{333} E_z^2}{v} \sum_{i=1}^N \cos^3 \theta_i. \end{aligned} \quad (2.3.19)$$

em que α_0 e $\delta\alpha$ foram definidos nas Eq. (2.3.14).

O valor médio das componentes da polarização apresentadas na Eq. (2.3.19) é zero. Por outro lado, ao integrar levando em conta as densidades de probabilidade orientacionais (analogamente ao caso microscópico, Eq. (2.3.13)), pode-se mostrar que:

$$\begin{aligned} \langle P_x^2 \rangle &= \langle P_y^2 \rangle = \frac{N}{v} \left(\frac{3}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{35} \beta_{333}^2 E_z^4 \right), \\ \langle P_z^2 \rangle &= \frac{N}{v} \left(N\alpha_0^2 E_z^2 + \frac{4}{5} \delta\alpha^2 E_z^2 + \frac{1}{7} \beta_{333}^2 E_z^4 \right). \end{aligned} \quad (2.3.20)$$

Desse modo, foi verificado que o espalhamento não linear causado por um conjunto de moléculas aleatoriamente orientadas, apresentadas nas Eq. (2.3.20), é equivalente à soma do espalhamento de N espalhadores individuais, Eq. (2.3.15). Portanto, a intensidade espalhada polarizada na direção $j = x$ ou y é da forma: [76, 82]

$$I_j(2\omega) = G_j N \langle \beta_{jzz}^2 \rangle I_z^2(\omega), \quad (2.3.21)$$

em que G_j inclui fatores experimentais e geométricos, como o ângulo de espalhamento e o ângulo sólido de detecção, assim como os fatores de normalização $1/35$ para $j = x$ e $1/7$ para $j = z$.

Os arranjos experimentais usuais para a determinação da hiperpolarizabilidade de primeira ordem não analisam a luz espalhada em função de sua polarização, de forma que o valor medido equivale à soma das contribuições, considerando que ambas são detectadas com a mesma sensibilidade. Assim, a intensidade do sinal de espalhamento não linear é dada por:

$$I(2\omega) = GN (\beta_{xxx}^2 + \beta_{zzz}^2) I_z^2(\omega) = GN \beta_{HRS}^2 I_z^2(\omega), \quad (2.3.22)$$

que é equivalente à Eq. (2.3.1) nos casos em que o sinal de espalhamento proveniente do solvente é desprezável com relação ao do soluto.

2.4 Técnica de Varredura-Z

Quando um material é iluminado por um feixe de alta intensidade, pode ter seu índice de refração n e seu coeficiente de absorção α alterados proporcionalmente à intensidade da luz I [83]:

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (2.4.1)$$

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{2PA} I, \quad (2.4.2)$$

em que n_0 e α_0 correspondem ao índice de refração linear e ao coeficiente de absorção linear, respectivamente. O índice de refração não linear n_2 e o coeficiente de absorção não linear α_{2PA} , nesse caso, são devidos ao efeito Kerr óptico e à absorção de dois fótons (2PA). Existem diversas técnicas experimentais para a medida dos coeficientes n_2 e α_{2PA} . Entretanto, muitas delas exigem aparatos experimentais complexos ou análises matemáticas trabalhosas. Por outro lado, a técnica de varredura-Z [35, 36, 84] é uma técnica simples e sensível, amplamente utilizada para a medida do sinal e da magnitude das propriedades não lineares dos materiais.

Contudo, outros mecanismos físicos podem produzir efeitos em que o comportamento de n e α podem ser descritos pela Eq. (2.4.1) e Eq. (2.4.2) e, se não forem identificados, podem levar a interpretações errôneas dos resultados de varredura-Z, uma vez que a técnica é sensível a todos os mecanismos que alteram a absorção e refração pelo material. Esse aspecto é particularmente importante em medidas com coloides. Um gradiente de temperatura gerado pela absorção da radiação pela amostra pode alterar seu índice de refração, gerando um comportamento de lente térmica, e nanopartículas podem se movimentar ao longo do gradiente de temperatura, devido ao efeito Soret [53, 56, 85, 86].

Sendo assim, é de grande importância a caracterização da origem da não linearidade em experimentos envolvendo a técnica de varredura-Z.

A técnica consiste em deslocar uma amostra ao longo da direção de propagação de um feixe focalizado de luz laser com perfil gaussiano (eixo z), passando pela região focal, que define a posição $z = 0$. A dependência espacial da intensidade I do feixe é dada por:

$$I(r, z) = I_0 \left(\frac{w_0}{w(z)} \right)^2 \exp \left(\frac{-2r^2}{w(z)^2} \right), \quad (2.4.3)$$

em que r corresponde à distância radial do eixo central do feixe, I_0 à intensidade no foco ($z = 0$) e no eixo ($r = 0$), $w(z)$ ao raio do feixe na posição z , isso é, a distância do eixo na qual a intensidade do feixe é reduzida por um fator $1/e^2$, e $w_0 = w(0)$ corresponde à cintura do feixe, o raio na posição focal. O raio do feixe em função da posição z é:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0} \right)^2}, \quad (2.4.4)$$

em que z_0 é o comprimento de Rayleigh, que corresponde à distância da posição focal na qual a área da secção transversal do feixe é o dobro daquela no foco. Para um feixe gaussiano de comprimento de onda λ , o comprimento de Rayleigh é dado por $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$.

Parte da luz incidente na amostra é transmitida para um detector, que registra a intensidade luminosa em função da posição z desta. Posto que a intensidade do feixe atinge o valor máximo no ponto focal da lente, as características ópticas não lineares da amostra são evidenciadas em torno dessa região. Assim, para o estudo das não linearidades, a transmitância da amostra em qualquer posição z é normalizada pela transmitância em uma posição distante do foco z_{Far} , onde ocorrem apenas efeitos lineares. Portanto, variações na transmitância normalizada $T_N(z) = T(z)/T(z_{\text{Far}})$ são devidas apenas aos fenômenos não lineares.

Na Fig. 2.8 são apresentadas duas configurações possíveis do arranjo de varredura-Z. Na configuração fechada, ilustrada na Fig. 2.8(a), uma íris é posicionada em frente ao detector de modo que apenas uma fração da luz transmitida é captada por esse. Essa configuração experimental é sensível a mudanças na refração da amostra, permitindo a determinação do índice de refração não linear, n_2 . Por outro lado, uma segunda lente convergente pode ser posicionada entre a amostra e o detector, conforme ilustrado na Fig. 2.8(b). Essa configuração é chamada de configuração aberta e é sensível a alterações na absorção da radiação, de forma que o coeficiente de absorção de dois fótons, $\alpha_{2\text{PA}}$, pode ser determinado.

Figura 2.8: Ilustração de parte do arranjo experimental da técnica de varredura-Z. Uma lente convergente L_1 é utilizada para focalizar o feixe e a amostra A é deslocada ao redor da posição focal, definida como $z = 0$. Na configurações fechada (a), uma íris I_1 é posicionada em frente ao detector Det . Na configuração aberta (b), outra lente L_2 é utilizada para focalizar toda a radiação transmitida pela amostra no fotodetector.

A técnica de varredura-Z na configuração fechada é baseada no fenômeno de autofocalização, isso é, se um feixe com perfil gaussiano incide sobre uma amostra com n_2 não nulo há a formação de um gradiente transversal de índice de refração. Assim, a amostra se comporta como uma lente convergente se $n_2 > 0$ ou divergente caso $n_2 < 0$. Supondo que um material com $n_2 > 0$ seja posicionado em $z < 0$, longe da região focal, não ocorrem fenômenos não lineares, uma vez que a intensidade luminosa é baixa. Desse modo, a transmitância normalizada é unitária. Quando a amostra se aproxima do foco ainda em $z < 0$, o aumento da intensidade resulta no efeito de autofocalização. Como a amostra se comporta como uma lente convergente, o feixe é focalizado em uma posição anterior a que estava quando existiam apenas fenômenos lineares, resultando em um feixe com maior área na região do detector e em uma diminuição na intensidade transmitida, como pode ser visto na Fig. 2.9(a). Por outro lado, para a amostra na região $z > 0$, Fig. 2.9(b), o feixe é focalizado em uma posição posterior, diminuindo sua área sobre a íris e, conseqüentemente, aumentando a transmitância. Em $z = 0$, há um efeito análogo ao de posicionar uma lente delgada na região de foco de outra lente. Para $z > 0$ distante do foco, os fenômenos não lineares deixam de ocorrer e, novamente, $T_N = 1$. Caso a amostra utilizada possua não linearidade negativa, os fenômenos descritos terão efeitos contrários, aumentando a transmitância para z negativo e diminuindo para z positivo.

Figura 2.9: Desvio do feixe devido a autofocalização de uma amostra A com $n_2 > 0$ em diferentes posições ao longo do eixo z . A linha pontilhada nas figuras indica a propagação do feixe caso a amostra não apresentasse índice de refração não linear. Em (a), $z < 0$, a focalização da radiação amostra implica em um aumento da área do feixe na posição da íris I_1 , diminuindo a intensidade medida pelo detector Det. Em (b), para $z > 0$, a autofocalização implica em uma menor área iluminada na posição da íris, aumentando o valor da transmitância normalizada.

Por outro lado, a técnica de varredura- Z na configuração aberta é sensível às variações da absorção devido a fenômenos não lineares, como a absorção de dois fótons. O diagrama de energias nesse caso é ilustrado na Fig. 2.10, em que a energia de separação entre os níveis corresponde a soma da energia de dois fótons incidentes. Portanto, o elétron faz uma primeira transição devida à absorção de um fóton para um nível intermediário virtual, que surge da interação do campo com o material. É necessário que mais um fóton seja absorvido dentro de um intervalo de tempo $\Delta t'$ dado pelo princípio de incerteza de Heisenberg, tal que $\Delta t' \sim \hbar/(2\Delta E)$, em que ΔE é a diferença de energia entre o nível virtual e o próximo nível real do material [74]. Desse modo, a probabilidade de absorção de dois fótons depende da taxa de chegada do segundo fóton, o que torna a absorção de dois fótons dependente da intensidade incidente. Posto que o fenômeno ocorre apenas quando a densidade de fótons por unidade de tempo é muito alta, é acessível apenas com a focalização de lasers de pulsos ultracurtos. A medida que a amostra é aproximada da posição focal há o aumento da densidade de fótons em decorrência da redução da área iluminada, de forma que o resultado típico de experimentos de varredura- Z na configuração aberta de uma amostra que apresenta absorção de dois fótons corresponde a um vale em torno da posição $z = 0$.

Figura 2.10: Diagrama de energias do fenômeno de absorção de dois fótons. A energia dos fótons absorvidos corresponde a diferença de energia entre os estados final $|j\rangle$ e inicial $|i\rangle$. O nível intermediário $|v_1\rangle$ é um nível virtual.

2.4.1 Modelo de Sheik-Bahae

O modelo de Sheik-Bahae [35, 36] é utilizado para descrever os resultados obtidos em medidas de varredura-Z em ambas as configurações aberta e fechada e tem seu domínio de validade satisfeito quando as mudanças na transmitância normalizada T_N são devidas aos fenômenos eletrônicos induzidos por um feixe laser com perfil gaussiano e a espessura l da amostra é tal que $l \ll z_0$. De acordo com o modelo, a transmitância normalizada $T_N(z)$ para a configuração fechada é descrita por:

$$T_N(z) = 1 + \frac{8\pi}{\lambda} \frac{n_2 I_0 l_{ef}(z/z_0)}{[1 + (z/z_0)^2][9 + (z/z_0)^2]}, \quad (2.4.5)$$

em que $l_{ef} = \frac{1 - \exp(-\alpha_0 l)}{\alpha_0}$ é a espessura efetiva da amostra. Por outro lado, para a configuração aberta, a transmitância normalizada é:

$$T_N(z) = \sum_{i=0}^{\infty} (i+1)^{-3/2} \left[\frac{-\alpha_{2PA} I_0 l_{ef}}{(1 + (z/z_0)^2)} \right]^i. \quad (2.4.6)$$

Uma vez que a Eq. (2.4.6) apresenta uma soma infinita, essa deve ser truncada. Buscando definir o momento em que isso pudesse ser feito sem alteração significativa nos resultados, o cálculo de uma série de curvas foi realizado truncando a equação no caso $i = 1$, $i = 2$ e assim sucessivamente, até $i = 20$, mantendo $\Delta\Psi = \alpha_{2PA} I_0 l_{ef}/2 = 0,15$ e $z_0 = 1,5$ mm. O resultado é apresentado na Fig. 2.11, sendo possível perceber a ausência de mudanças significativas a partir do termo $i = 3$. Apesar disso, foi definido que todos os cálculos seriam realizados até $i = 20$, visto que o tempo de cálculo não sofre alterações perceptíveis.

Figura 2.11: Cálculo da Eq. (2.4.6) com $\Delta\Psi = \alpha_{2PA}I_0l_{ef}/2 = 0,15$ e $z_0 = 1,5$ mm em função do número de termos utilizados no somatório.

A equação Eq. (2.4.5) foi calculada em função de z com $\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}n_2I_0l_{ef} = \pm 0,3$, assim como a Eq. (2.4.6), até o termo $i = 20$ do somatório com $\Delta\Psi = \alpha_{2PA}I_0l_{ef}/2 = 0,15$ e ambas são apresentadas na Fig. 2.12. Nos dois casos, $z_0 = 1,5$ mm. A linha azul e contínua na Fig. 2.12(a) corresponde ao resultado típico obtido em uma medida na configuração fechada de uma amostra com índice de refração não linear positivo, enquanto a linha alaranjada e pontilhada, de uma amostra com $n_2 < 0$. Por outro lado, a Fig. 2.12(b) representa o resultado típico obtidos em medidas por meio da técnica de varredura-Z na configuração aberta de amostras que apresentam absorção de dois fótons.

Figura 2.12: (a) Cálculo da Eq. (2.4.5) com $\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}n_2I_0l_{ef} = \pm 0,3$, representando curvas típicas obtidas pela técnica varredura-Z na configuração fechada. A curva azul corresponde ao resultado da medida de uma amostra com $n_2 > 0$, enquanto a linha alaranjada, de uma amostra com $n_2 < 0$. (b) Cálculo da Eq. (2.4.6) até $i = 20$ com $\Delta\Psi = \alpha_{2PA}I_0l_{ef}/2 = 0,15$, representando o resultado típico obtido em uma medida na configuração aberta de uma amostra que apresenta absorção de dois fótons. Em ambos os casos, $z_0 = 1,5$ mm.

3

Materiais e Métodos Experimentais

3.1 Amostras

Nanopartículas magnéticas, monocristalinas, em dispersões coloidais, que apresentavam diferenças na composição e na morfologia foram estudadas. Dentre essas, três tipos de nanopartículas foram separados em dois grupos principais. O primeiro foi formado por soluções comerciais contendo nanopartículas de magnetita e o segundo, por nanopartículas sintetizadas no Grupo de Fluidos Complexos, GFCx-IFUSP, em colaboração com pesquisadores da *Charotar University of Science and Technology*, Índia.

A solução comercial estudada foi o ferrofluido FluidMAG-OS, sintetizado pela empresa Chemicell e composto por nanopartículas constituídas por magnetita (óxido de ferro, Fe_3O_4) dispersas em água. Em trabalhos anteriores, o diâmetro das nanopartículas foi determinado por difração de raios X (XRD) e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [87]. O diâmetro determinado pela técnica de XRD foi $D_{XRD} = 16(1)$ nm e, pela análise das imagens de TEM, foi definido o diâmetro médio das nanopartículas como $D_{TEM} = 10,7$ nm e a largura da distribuição como $\sigma_{TEM} = 0,3$ nm. Os resultados são compatíveis, de acordo com a relação $D_{XRD} \sim D_{TEM} \exp 2,5\sigma_{TEM}^2$ [88]. A fim de evitar a aglomeração, as partículas foram revestidas por dupla camada de moléculas surfactantes, ácido oleico, com um grupo funcional de carboxilato, conforme representado na Fig. 3.1, adaptada da informação oficial do fabricante¹.

Figura 3.1: Representação da nanopartícula de magnetita revestida pelas moléculas de surfactante, ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), com um grupo funcional de carboxilato.

¹http://www.chemicell.com/products/nanoparticles/docs/PI_fluidMAG-OS_4113.pdf

As nanopartículas sintetizadas no GFCx-IFUSP foram formadas por ferrite de manganês e zinco, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, por meio do método de decomposição térmica a altas temperaturas. Esse método permite o controle da distribuição de tamanho das nanopartículas na solução e de sua morfologia ao separar os processos de nucleação e crescimento das NPs [89–91]. Muita atenção é dedicada a esse sistema devido à baixa temperatura de Curie, assim como à resposta magnética dependente da temperatura na faixa que compreende entre 300 K e 450 K [92, 93].

Diferentes rotas de síntese foram utilizadas para a elaboração de soluções contendo nanopartículas esféricas, rotuladas como MZS, e nanopartículas cúbicas, MZC, surfactadas com uma camada de ácido oleico e dispersas em querosene. A determinação da forma e da distribuição de tamanhos das nanopartículas foi determinada por meio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos e é apresentada no capítulo 4.

A normalização dos dados pela concentração de unidades básicas de interação da radiação com a matéria foi necessária a fim de realizar a comparação dos resultados obtidos entre os grupos de amostras, bem como com aqueles encontrados na literatura. Posto que a incidência de luz em um meio dielétrico induz a formação de dipolos devido a separação de cargas ligadas, sendo que a polarização resultante é uma característica dos constituintes do material [83, 94], a unidade básica corresponde às unidades cristalográficas, ou seja, a magnetita (Fe_3O_4) no caso das amostras FluidMAG-OS ou a ferrite de manganês e zinco, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para as amostras MZS e MZC. Essa forma de normalização foi utilizada em trabalhos anteriores [54] e permite a comparação de resultados experimentais obtidos com diferentes sistemas. Para um sistema coloidal cuja fração volumétrica de material sólido em solução ϕ é conhecida, o número de unidades básicas por unidade de volume N é calculado como:

$$N = \phi \frac{\rho N_A}{M}, \quad (3.1.1)$$

em que ρ é a densidade de massa, e M a massa molar do material e N_A a constante de Avogadro. No caso da magnetita, $\rho = 5,18 \text{ g/cm}^3$ e $M = 231,6 \text{ g/mol}$, enquanto para as ferrites, foi determinado $\rho = 5,28 \text{ g/cm}^3$ por meio de medidas de difração de raios X [95] e $M = 235,8 \text{ g/mol}$.

3.2 Espalhamento de raios X a baixos ângulos

A técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) foi utilizada para a caracterização estrutural das nanopartículas, bem como para a compreensão da organização das nanopartículas sob influência de campos magnéticos externos, utilizando um equipamento do modelo Xenocs-XEUSS. A fonte de raios X utilizada, Genix3D, possuía um ânodo de cobre e emitia radiação com comprimento de onda $\lambda = 1,5411 \text{ \AA}$ (Cu K_α). Dois conjuntos de fendas foram utilizados para a colimação do feixe e o padrão bidimen-

sional de espalhamento foi detectado por um sistema Pilatus 300 K (Dectris). Todo o sistema, desde a fonte, incluindo a amostra, até o detector, foi mantido em vácuo para evitar ruído no sinal detectado causado pelo espalhamento pelo ar.

As amostras foram acondicionadas em tubos capilares de quartzo de diâmetro 1,5 mm e posicionadas 0,833 m distantes do detector. Campos magnéticos com magnitudes entre 0 e 3100 Oe foram aplicados usando diferentes conjuntos de ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, comumente conhecido como ímã NdFeB), posicionados de modo a gerar campos uniformes na direção horizontal na região de incidência do feixe de raios X na amostra. Esses valores de campo magnético foram medidos com um gaussímetro e sensores de efeito Hall. Apesar do módulo da indução magnética B ser medido em gauss (G) pelo equipamento, os valores de campo H são apresentados em oersted (Oe) ao invés de amperes por metro (A/m), do Sistema Internacional, pois numericamente $1 \text{ Oe} = 1 \text{ G}$ para as medidas feitas no ar.

Na Fig. 3.2 é apresentado um diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado, bem como os vetores de onda incidente $\mathbf{k}_0$, do feixe direto $\mathbf{k}_d$ e espalhado $\mathbf{k}_{sc}$. O ângulo entre os vetores de onda do feixe direto e espalhado é definido como 2θ , e o vetor de espalhamento é definido como $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{sc} - \mathbf{k}_d$.

Figura 3.2: Representação esquemática do arranjo experimental de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

3.3 Espectroscopia UV-Vis-NIR

Medidas do espectro de transmissão da luz pelas nanopartículas foram realizadas no intervalo de comprimentos de onda entre 220 nm e 1100 nm. Para isso, foi utilizada uma fonte de luz formada por lâmpadas halógena de tungstênio e de deutério, DH-2000-BAL (Mikropack), cuja radiação foi transmitida por uma fibra óptica multimodal até a amostra, enquanto a fração transmitida foi coletada e direcionada por meio de outra fibra óptica multimodal até o espectrofotômetro, USB4000 (OceanOptics).

Para a obtenção do espectro de transmissão pela amostra, o espectro de emissão da fonte foi registrado pelo *software* de aquisição de dados, levando em conta possíveis perdas ao longo do caminho óptico. A diminuição na transmitância devida à presença da

amostra pode ter diferentes origens, como reflexão na superfície de separação de meios e absorção da radiação pelo líquido carregador das nanopartículas (isso foi evitado registrando a transmissão da radiação através do porta amostras preenchido pelo líquido carregador, sem as partículas dispersas), assim como absorção e espalhamento da radiação pelas nanopartículas. Assim, a transmitância $T(\lambda)$ é dada por:

$$T(\lambda) = \frac{I_a(\lambda) - I_f(\lambda)}{I_r(\lambda) - I_f(\lambda)}, \quad (3.3.1)$$

em que $I_a(\lambda)$ corresponde à intensidade da luz transmitida pela amostra, $I_r(\lambda)$ pela da referência, isto é, a cubeta preenchida pelo líquido carregador, e $I_f(\lambda)$ a intensidade do sinal medido pelo espectrofotômetro com as lâmpadas apagadas.

O espectro de atenuação foi calculado a partir do espectro de transmissão por meio de:

$$T(\lambda) = 10^{-A(\lambda)}, \quad (3.3.2)$$

em que $A(\lambda)$ corresponde à atenuação da radiação, em unidades de densidade óptica (D.O.). A atenuação é decorrente da absorção da luz pelo material, por meio de excitação eletrônica entre níveis de energia, assim como do espalhamento Rayleigh, uma vez que o diâmetro das nanopartículas é muito menor que o comprimento de onda da luz. Isto é:

$$A(\lambda) = A_{abs}(\lambda) + A_{scat}(\lambda), \quad (3.3.3)$$

em que $A_{abs}(\lambda)$ é a contribuição da absorção e $A_{scat}(\lambda)$ do espalhamento para a atenuação da radiação.

A fim de determinar o espectro de atenuação com as amostras em presença de campo magnético, dois pares de ímãs NdFeB de formato circular, com 12 cm de diâmetro, foram posicionados sobre um trilho e utilizados para aplicar campo magnético uniforme na região da amostra, conforme ilustrado na Fig. 3.3. A magnitude do campo foi controlada entre 0 e 3100 Oe alterando a distância entre os magnetos e foi medida pelo gaussímetro e um sensor de efeito Hall. A radiação proveniente da fonte incidiu perpendicularmente na face da amostra e, posto que a luz era despolarizada, um polarizador de calcita (Thorlabs GL-10, não revestido) foi utilizado para polarizar a luz nas direções vertical e horizontal, possibilitando a realização de medidas nas configurações paralela e perpendicular.

Figura 3.3: Representação do método de aplicação de campo magnético. Ímãs presos a um tilho são aproximados da amostra, de forma a controlar a magnitude do campo magnético uniforme. O feixe de luz é perpendicular ao plano da amostra e ao campo.

3.4 Espalhamento hiper Rayleigh

Medidas da amplitude do espalhamento não linear foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (IFSC-USP) por meio de uma extensão [96, 97] da técnica convencional de medidas de espalhamento hiper Rayleigh proposta por Clays e Persoons [33, 34]. Um trem de pulsos, ilustrado na Fig. 3.4, de comprimento de onda $\lambda = 1064$ nm, proveniente de um laser de estado sólido Nd:YAG (Antares 76-S, Coherent) era composto por cerca de trinta pulsos de 100 picosegundos de duração e separados por 13 nanosegundos, obtidos por meio de travamento de fases, modulados por uma envoltória gerada por um chaveador-Q, com cerca de 150 ns de largura a meia altura, cuja taxa de repetição podia ser variada entre 3 Hz e 1 kHz. A utilização de um sistema como esse tem como vantagem a utilização da variação intrínseca da intensidade dos pulsos para o estudo da hiperpolarizabilidade. Assim, não há a necessidade de um sistema mecânico para controle da intensidade do feixe incidente na amostra, por exemplo, a variação do ângulo relativo entre uma placa de onda de $\lambda/2$ e um polarizador.

Figura 3.4: Trem de pulsos emitido pelo laser Antares 76-S. A envoltória do chaveador-Q contém cerca de 30 pulsos de diferentes intensidades obtidos por travamento de fases.

Figura 3.5: Representação esquemática do arranjo experimental, composto pelo laser Antares 76-S emitindo pulsos de $\lambda = 1064 \text{ nm}$, um obturador eletromecânico (S) controlado por um microcomputador, um filtro passa-baixa (F_B) para impedir a passagem de luz visível, um detector rápido de silício (Ref) para a detecção da intensidade do feixe incidente e uma fotomultiplicadora (PMT) para a detecção do sinal não linear espalhado em direção perpendicular à de incidência, após passar por um filtro passa-banda (F_{532}) centrado em 532 nm. Para aumento da relação sinal-ruído, um espelho esférico foi posicionado na direção oposta à PMT.

Os experimentos foram realizados utilizando o arranjo ilustrado na Fig. 3.5. O feixe infravermelho (comprimento de onda $\lambda = 1064 \text{ nm}$) foi focalizado no centro de uma cubeta de base quadrada, 10 mm de lado, pela lente L_F de distância focal 3,5 cm. O suporte construído para a cubeta permitia o alojamento dessa somente numa posição, evitando alterações na geometria do espalhamento. Posto que o espalhamento não linear é isotrópico [98] no plano da mesa ótica para um feixe verticalmente polarizado, uma fotomultiplicadora (PMT), Hamamatsu H5783P, com resolução temporal de cerca de 1 ns e sensibilidade espectral de 300 nm a 650 nm foi usada para a detecção da radiação espalhada na direção ortogonal à de incidência do laser. Um sistema colimador formado pelas lentes L_{C1} e L_{C2} , ambas de 8 cm de diâmetro e distância focal de 8 cm, foi utilizado para coletar a luz espalhada e focalizá-la na janela de entrada do tubo fotomultiplicador. Um filtro passa-banda centrado em 532 nm e largura de banda de 10 nm (F_{532}) foi posicionado à frente do detector, a fim de evitar que radiações de demais comprimentos de onda fossem detectadas. Buscando aumentar a relação sinal-ruído, um espelho esférico M com raio de curvatura de 8 cm foi adicionado no lado oposto ao da fotomultiplicadora, com centro de curvatura coincidente com o ponto focal da lente L_F e da lente colimadora L_{C1} , onde o sinal não linear é gerado, aumentando o ângulo sólido total de detecção. Apesar de existir um atraso relativo entre o pulso emitido diretamente na direção da PMT e daquele emitido em direção ao espelho esférico devido à maior distância percorrida que

esse, 16 cm a mais, o tempo entre os pulsos é de cerca de 533 ps, menor que a resolução temporal da fotomultiplicadora, de forma que apenas um pulso elétrico é gerado. A fim de evitar a detecção de radiação proveniente de fontes externas, as lentes de focalização e detecção, a amostra, o espelho esférico e a fotomultiplicadora foram posicionados no interior de uma caixa de dimensões 50 cm $\times$ 30 cm $\times$ 30 cm com uma única abertura, onde um filtro passa-baixa (F_B) foi posicionado garantindo a entrada do feixe laser e evitando harmônicos eventualmente gerados em outros elementos ópticos. Além disso, foi utilizado um obturador eletromecânico (S) controlado por um computador para diminuir o tempo de iluminação da amostra, bem como determinar o sinal de fundo, ou seja, o sinal da fotomultiplicadora quando não há qualquer fonte de iluminação. Um detector rápido de silício foi utilizado para medir o sinal de referência (Ref), proporcional à intensidade do feixe incidente. Ademais, um par de polarizadores de calcita foi utilizado a fim de reduzir a intensidade máxima incidente na amostra, buscando uma boa relação sinal-ruído sem que fenômenos indesejáveis ocorressem. Tanto o sinal de referência do laser quanto o sinal de espalhamento não linear foram registrados por um osciloscópio de 1 GHz (Tektronix TDS 684C) e salvos em um microcomputador. Os resultados foram obtidos efetuando médias de ao menos 5000 medidas, ou seja, após 5000 trens de pulsos incidirem sobre a amostra.

É importante ressaltar que o sinal medido pelos detectores não corresponde à intensidade total do feixe incidente, mas a valores proporcionais a essas grandezas. Isso ocorre pois a reflexão do feixe laser na superfície do filtro F_B é utilizada para a caracterização da intensidade incidente, enquanto apenas a radiação espalhada em um determinado ângulo sólido é detectada. Contudo, esse fenômeno é considerado para a caracterização da hiperpolarizabilidade das amostras posto que o método da referência externa é utilizado e as constantes de proporcionalidade estão incluídas no fator experimental G apresentado na Eq. (2.3.22).

A geração do segundo harmônico acontece na região focal devido à existência de campos eletromagnéticos intensos. Como há atenuação da radiação gerada devido tanto a absorção linear quanto ao espalhamento, a intensidade do sinal detectado $S(2\omega)$ é menor que a intensidade gerada e, portanto, é necessário corrigir o sinal medido levando em conta a atenuação da radiação pela amostra. Assim, sendo $I^T(2\omega)$ a intensidade do segundo harmônico gerado no centro da cubeta e espalhada isotropicamente e $I(2\omega)$ a fração de $I^T(2\omega)$ no ângulo sólido de detecção, o coeficiente de proporcionalidade entre as grandezas está incluso do parâmetro experimental G e é caracterizado pelo método da referência externa. Conforme ilustrado na Fig. 3.6, parte da luz espalhada, $i^D(2\omega)$, é coletada diretamente pela lente de colimação e focalizada na janela da fotomultiplicadora, enquanto outra fração, $i^M(2\omega)$, é refletida pelo espelho esférico novamente para o interior da amostra e então é coletada pelo PMT. Visto que a geração do sinal não linear ocorre no centro da cubeta, a radiação espalhada na direção do detector percorre metade do com-

Figura 3.6: Representação das intensidades espalhadas no ângulo sólido de detecção a partir do centro da cubeta. Parte da luz espalhada, $i^D(2\omega)$, é coletada diretamente pela lente de colimação L_{C1} e focalizada na janela da fotomultiplicadora (PMT) pela lente L_{C2} , enquanto outra fração, $i^M(2\omega)$, é refletida pelo espelho esférico novamente para o interior da amostra e então é detectada.

primento da cubeta, enquanto aquela refletida pelo espelho percorre meio comprimento antes da reflexão e, após, o comprimento total da cubeta até a detecção. Portanto, a intensidade do sinal detectado é:

$$S(2\omega) = i^D(2\omega) \times 10^{-\frac{1}{2}A(2\omega)} + i^M(2\omega) \times 10^{-\frac{3}{2}A(2\omega)}, \quad (3.4.1)$$

em que $A(2\omega)$ é a densidade óptica da amostra correspondente ao comprimento total da cubeta, conforme a Eq. (3.3.2).

Uma vez que a distância focal da lente colimadora L_{C1} e o centro de curvatura do espelho esférico coincidem com o centro da cubeta, $i^D(2\omega) = i^M(2\omega) = \frac{1}{2}I(2\omega)$, conforme ilustrado na Fig. 3.6, e então, $S(2\omega) = \frac{1}{2}I(2\omega) \left(10^{-\frac{1}{2}A(2\omega)} + 10^{-\frac{3}{2}A(2\omega)} \right)$, ou, de modo mais adequado:

$$I(2\omega) = \frac{2S(2\omega)}{10^{-\frac{1}{2}A(2\omega)} + 10^{-\frac{3}{2}A(2\omega)}}. \quad (3.4.2)$$

Caso não haja atenuação da radiação, isso é $A(2\omega) = 0$, a intensidade detectada é igual à gerada, de modo que $I(2\omega) = S(2\omega)$.

Medidas da intensidade da radiação espalhada foram realizadas em função da concentração das amostras. As nanopartículas de magnetita, FluidMAG-OS, foram medidas com concentrações entre $2,2 \times 10^{16}$ e $1,3 \times 10^{17}$ unidades cristalográficas/cm³, enquanto as amostras MZS, formadas por esferas, foram medidas entre $1,8 \times 10^{16}$ e $3,7 \times 10^{16}$ unidades de ferrite de manganês e zinco por centímetro cúbico, e a amostra formada por cubos, MZC, entre $3,0 \times 10^{16}$ e $6,3 \times 10^{16}$ unidades/cm³.

Uma vez que as nanopartículas apresentam um momento de dipolo permanente associado à rede cristalina do material, a aplicação de campo magnético externo uniforme

influencia as partículas em solução, posto que os momentos magnéticos individuais tendem a ser alinhados ao campo externo. Em sistemas coloidais à temperatura ambiente, o principal mecanismo de orientação é o Browniano [29], com tempo característico descrito pela Eq. (2.1.2), de forma que toda a nanopartícula é rotacionada durante o processo de alinhamento. Assim, torna-se interessante estudar a hiperpolarizabilidade com o campo magnético aplicado nas direções paralela e perpendicular à polarização do laser, visto que diferentes planos atômicos da estrutura cristalina das nanopartículas são alinhados. Portanto, os experimentos de espalhamento hiper Rayleigh foram realizados também na presença de campos magnéticos uniformes, aplicados com um par de ímãs NdFeB. A distância entre os ímãs foi mantida fixa durante o experimento e menor que as dimensões dos magnetos, a fim de evitar efeitos de borda e consequente deformação das linhas de campo magnético. Nanopartículas de magnetita foram estudadas sob a influência de campo de magnitude 800 Oe, enquanto um campo de magnitude 3000 Oe foi aplicado às nanopartículas de ferrite de manganês e zinco. A magnitude dos campos foi medida pelo gaussímetro com sensor de efeito Hall. Medidas foram realizadas com a direção das linhas de campo na mesma direção que a polarização do feixe incidente, configuração paralela, e no caso em que as direções eram ortogonais, configurações perpendicular. Para isso, uma placa de onda $\lambda/2$ foi usada a fim de alterar a direção de polarização da radiação.

3.5 Varredura-Z

O coeficiente de absorção de dois fótons, α_{2PA} , foi medido por meio da técnica de varredura-Z na configuração aberta, como ilustrado na Fig. 3.7. O arranjo experimental, localizado nos laboratórios do GFCx-IFUSP, consistiu em um feixe infravermelho com perfil Gaussiano e comprimento de onda de 800 nm, emitido por um sistema amplificador Astrella, Coherent. O feixe foi focalizado por uma lente L_1 , de distância focal de 200 mm, e a amostra foi transladada em torno da região focal ao longo da direção de propagação do feixe. A totalidade da luz transmitida pela amostra foi coletada por uma segunda lente convergente L_2 e focalizada na janela de entrada de um fotodetector rápido (Thorlabs SV2-FC). Para cada posição da amostra o sinal do detector foi registrado por um osciloscópio de 1 GHz (Tektronix TDS 684C) e armazenado em um microcomputador, também utilizado para controlar a alteração da posição da amostra e acionar o obturador. Uma placa de onda $\lambda/2$ e um polarizador foram utilizados para controlar a intensidade do feixe incidente na amostra. As dispersões coloidais estudadas foram alocadas em um porta-amostras construído por dois pedaços de lâmina de microscópio e um espaçador de teflon de 200 μm de espessura. Os efeitos do porta-amostras contruído nos resultados obtidos é discutido na seção 4.4.1.

O sistema amplificador foi formado por um laser de titânio:safira que gerou pulsos “semente” por travamento de fases, com duração da ordem de 50 fs e baixas energias, da

Figura 3.7: Representação do arranjo experimental de varredura-Z. Um feixe infravermelho foi focalizado por uma lente convergente L_1 e a amostra A movimentada em torno da posição focal. Para determinar o coeficiente de absorção não linear, uma segunda lente L_2 foi usada para recolher toda a luz transmitida e focalizá-la na janela de um fotodetector rápido. Como toda a luz que passa pela amostra foi coletada, o experimento foi sensível à absorção não linear.

ordem de nanojoules, à taxa de repetição de 82 MHz. Alguns desses pulsos são injetados em um amplificador regenerativo, onde tem sua energia aumentada até a ordem de milijoules. Nesse estágio, a taxa de repetição foi reduzida para 1 kHz. Foi possível atingir tais valores de energia sem danificar os elementos ópticos pois os pulsos passaram por um estágio de alongamento temporal antes da amplificação. Após a saída do amplificador, os pulsos foram comprimidos temporalmente, de forma que a largura de pulso τ passou a ser 76 fs na saída do laser. Esse processo de alongamento temporal do pulso para posterior amplificação e então compressão temporal é conhecido como amplificação de pulso com *chirp* (CPA, de *chirped pulse amplification*).

A fim de evitar fenômenos cumulativos que pudessem levar a efeitos térmicos durante as medidas [54, 56], a taxa de repetição foi reduzida para 100 Hz por meio do sistema eletrônico de controle de entrada de pulsos no estágio de amplificação. Ao contrário do que ocorreu quando a taxa de repetição foi alterada por meio de um seletor de pulsos [54], a mudança da taxa de repetição dessa maneira não resultou em pulsos de baixa energia incidentes na amostra, que a altas taxas de repetição podem induzir efeitos térmicos, conforme verificado em experimentos anteriores [54, 99]. Não obstante, buscando verificar a existência de fenômenos cumulativos mesmo a taxa de repetição de 100 Hz, foram realizados experimentos em que um obturador eletromecânico foi adicionado ao caminho do feixe e acionado eletronicamente, permanecendo 10 ms aberto, permitindo a passagem de um único pulso, e 2 s fechado. Durante o período em que o obturador permanece fechado, eventuais efeitos térmicos relaxam completamente pois há dissipação de calor nessa escala de tempo.

Na técnica varredura-Z, a transmitância da amostra em todas as posições z foi normalizada pela transmitância em uma posição distante do foco z_{Far} , onde ocorrem apenas efeitos lineares. Portanto, as variações na transmitância normalizada $T_N(z) = T(z)/T(z_{\text{Far}})$

foram devidas apenas a efeitos não lineares de origem eletrônica. Para determinar o coeficiente de absorção de dois fótons a partir das curvas de transmitância normalizada obtidas no experimento de varredura-Z foi utilizado o modelo de Sheik-Bahae para a configuração aberta (Eq. (2.4.6), até o termo $i = 20$).

Devido à pequena espessura do porta-amstras, os experimentos foram realizados com a solução FluidMAG-OS à concentração de $6,5 \times 10^{19}$ unidades/cm³, enquanto a MZS à concentração de $9,3 \times 10^{19}$ unidades/cm³ e a MZC, à $4,3 \times 10^{19}$ unidades/cm³. A seção de choque de absorção de dois fótons $[100] \sigma_{2PA}$ foi então calculada como:

$$\sigma_{2PA} = \frac{h\nu}{N} \alpha_{2PA}, \quad (3.5.1)$$

em que $h\nu$ é a energia do fóton incidente e N a concentração de unidades cristalográficas, Fe₃O₄ ou Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄, de acordo com a amostra estudada. A seção de choque de absorção de dois fótons usualmente é fornecida em unidades de Göppert-Mayer, em que $1 \text{ GM} = 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ s fóton}^{-1}$.

Campos magnéticos externos de amplitude entre 0 e 3100 Oe, com magnitude medida por um gaussímetro com sensor por efeito Hall, foram implementados em experimentos de varredura-Z de nanopartículas constituídas de ferrite de manganês e zinco. Trabalhos anteriores caracterizaram a dependência de fenômenos não lineares de terceira ordem de nanopartículas de magnetita com o campo magnético aplicado [99, 101]. Para os experimentos, dois pares de ímãs NdFeB, que apresentavam forma de disco com diâmetro de 12 cm, foram fixados em suportes que podiam ser movidos em um trilho, permitindo o controle da intensidade do campo magnético de acordo com a distância entre os dois polos, de modo similar ao ilustrado na Fig. 3.3. Trabalhos anteriores [101] determinaram a inhomogeneidade de campo nessas condições como da ordem de 0,5%. O porta-amstras também foi anexado ao trilho, entre os ímãs, e o todo conjunto foi preso ao estágio de translação e movido ao longo da direção de propagação do feixe, garantindo que o campo magnético não fosse alterado durante a medida. Uma imagem do arranjo experimental é apresentada na Fig. 3.8. Como nas medições de HRS, o experimento foi realizado com o campo magnético em direções paralela e perpendicular à polarização da luz, empregando uma placa de onda $\lambda/2$ para alterar o estado de polarização do feixe.

Foram realizadas medidas na configuração fechada de uma amostra de quartzo de 1 mm de espessura, conforme apresentado na Fig. 3.9. O quartzo possui índice de refração bem definido na literatura $n_2 = 2,7(3) \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$ [102–105], sendo usado como referência para determinar o comprimento de Rayleigh como $z_0 = 1,5(2) \text{ mm}$, assim como a cintura do feixe $w_0 = 20(2) \mu\text{m}$. Os resultados obtidos referentes a amostra de quartzo foram utilizadas para determinar a intensidade do feixe incidente, sendo que os experimentos com nanopartículas magnéticas foram realizados com I_0 na ordem de $80 \text{ GW}/\text{cm}^2$.

Figura 3.8: Imagem do arranjo experimental para aplicação de campo magnético uniforme na região da amostra durante medidas de varredura-Z. Nessas condições, a magnitude do campo aplicado sobre a amostra corresponde a 1500 Oe. O diâmetro dos magnetos é de 12 cm e estão separados por 11 cm.

Figura 3.9: Transmitância normalizada em função da posição para uma amostra de quartzo medida pela técnica de varredura-Z na configuração fechada. A linha contínua corresponde ao ajuste da Eq. (2.4.5).

4

Resultados e Discussão

4.1 Espalhamento de raios X a baixos ângulos

4.1.1 Caracterização estrutural das nanopartículas

A caracterização estrutural nas nanopartículas foi realizada por meio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos, que permite a medida das nanopartículas em solução, sem a necessidade de preparações específicas das amostras, como é o caso da necessidade de secagem para medidas de microscopia eletrônica, por exemplo.

Primeiramente, foram realizadas medidas sem a aplicação de campo magnético, permitindo a determinação da forma e da distribuição de tamanhos das NPs em solução. Nesse caso, a partir do padrão bidimensional de espalhamento medido foi obtida uma curva unidimensional de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, em que 2θ é o ângulo de espalhamento e λ o comprimento de onda da radiação. Esse procedimento é realizado integrando o resultado experimental sobre o ângulo azimutal ϕ , no plano da imagem.

A intensidade medida foi modelada como o espalhamento de um conjunto de nanopartículas de forma e tamanho característico. Nesse caso, a intensidade é dada por:

$$I_{\text{part}}(q) = \int_0^\infty D(r)V(r)^2 P(q, r) dr, \quad (4.1.1)$$

em que $D(r)$ é uma função que representa uma distribuição de tamanho do número de partículas, com raio médio R_0 e variância σ^2 , $V(r)$ o volume de uma partícula com dimensão característica r e $P(q, r)$ o fator de forma de uma partícula com dimensão característica r . Para o caso de partículas esféricas, por exemplo, r corresponde ao raio das esferas. Usualmente, a distribuição de tamanho de nanopartículas $D(r)$ sintetizadas quimicamente é do tipo lognormal. Contudo, para o caso de distribuições estreitas, de variância pequena, como foi verificado para as nanopartículas estudadas, a função lognormal tende a uma distribuição gaussiana. Assim, como as duas distribuições são equivalentes, a gaussiana foi utilizada.

O modelo das nanopartículas foi então criado usando uma distribuição aleatória de pontos no interior de uma determinada forma, aplicando as seguintes restrições, simultaneamente:

$$\left. \begin{array}{l} |x| < r \\ |y| < r \\ |z| < r \\ \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} < S_c \sqrt{3}r \end{array} \right\},$$

em que S_c é um parâmetro relacionado à forma da nanopartícula. Se $S_c = 1$, a forma da nanopartícula é a de um cubo com metade do comprimento do lado r , se $\frac{1}{\sqrt{3}} < S_c < 1$, a partícula corresponde a um cubo com vértices arredondados e, se $S_c = \frac{1}{\sqrt{3}}$, a uma esfera de raio r . Para cada forma foi incluída uma camada circundante de espessura constante t e densidade eletrônica relativa ρ_{out} , representando as moléculas surfactantes de ácido oleico. A densidade eletrônica do núcleo da NP foi fixada $\rho_{\text{shell}} = 1,0$, enquanto S_c , t e ρ_{out} , parâmetros estruturais, foram otimizados ajustando-os aos dados experimentais, juntamente com parâmetros de polidispersão de tamanho r e σ . O fator de forma $P(q, r)$ foi calculado por meio do método de Monte Carlo [106, 107].

Assim, os dados experimentais de intensidade de espalhamento para as amostras MZS e MZC na ausência de campo magnético são mostrados na Fig. 4.1, bem como o ajuste correspondente dado pela Eq. (4.1.1). As curvas unidimensionais foram obtidas por integração azimutal do padrão de espalhamento isotrópico 2D. Esses resultados experimentais foram utilizados para ajustar os parâmetros estruturais referentes às esferas e cubos, ou seja, R_0 , σ , S_c , t , e ρ_{out} . Para as amostras MZS foi fixado $S_c = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58$, de modo que os parâmetros geométricos foram obtidos, sendo o raio da esfera $R_0 = 66,0(2)$ Å e a polidispersão relativa $\sigma_{\text{Rel}} = \sigma/R_0 = 0,23(1)$, enquanto os parâmetros do surfactante foram $t = 4(1)$ Å e $\rho_{\text{out}} = 0,3(1)$. Por outro lado, os resultados de ajuste para amostras MZC foram $S_c = 0,78(1)$, no intervalo $\frac{1}{\sqrt{3}} < S_c < 1$, o que significa que a forma das nanopartículas corresponde a um cubo com vértices arredondados. A dimensão característica, isso é, a metade do tamanho do cubo, foi determinada como $R_0 = 48(6)$ Å e a largura relativa da distribuição $\sigma_{\text{Rel}} = 0,32(1)$, enquanto os parâmetros da camada externa, $t = 8(2)$ Å e $\rho_{\text{out}} = 0,4(1)$.

Portanto, o modelo ajustado aos resultados de espalhamento de raios X a baixos ângulos mostrou que as nanopartículas MZS apresentam formas esféricas de diâmetro médio 13,2(4) nm, enquanto as NPs da amostra MZC correspondem a cubos com vértices arredondados e lado 10(1) nm. Neste texto, por simplicidade, as amostras MZS e MZC são chamadas de nanopartículas esféricas e cúbicas.

Figura 4.1: Intensidade de espalhamento de raios X, $I(q)$, em função do módulo de vetor de espalhamento q para as amostras MZS ($\circ$) e MZC ($\square$) na ausência de campo magnético externo e o ajuste correspondente da Eq. (4.1.1).

4.1.2 Efeitos da aplicação de campo magnético

Medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos foram realizadas na presença de campos magnéticos uniformes, aplicados na direção horizontal por ímãs permanentes de NdFeB e de magnitudes entre 0 Oe e 3200 Oe. É bem documentado na literatura que, na presença de campo magnético uniforme, as nanopartículas de ferrofluido são orientadas ao campo e formam estruturas lineares, como agulhas [62–64, 101], devido a interações dipolares entre as NPs.

O modelo utilizado para representar as nanopartículas e a estrutura na qual estão organizadas foi dado por:

$$I(q) = S_k \times I_{\text{part}}(q) S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \eta, q) S_G(R_G, q) + I_F, \quad (4.1.2)$$

em que S_k e I_F correspondem a um fator de escala e uma constante de fundo, respectivamente, e $I_{\text{part}}(q)$ é a intensidade de espalhamento de uma nanopartícula, apresentado na Eq. (4.1.1). $S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \eta, q)$ é o fator de estrutura para esferas rígidas com raio médio de interação R_{HS} e fração volumétrica η , que contém também informações sobre a interação entre as partículas, desenvolvido por Kinning e Thomas [108]. O termo $S_G(R_G, q)$ é o fator de estrutura de um agregado com raio de giro R_G [109, 110], dado por:

$$S_G(R_G, q) = 1 + S_k^G \times \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right),$$

em que S_k^G é um fator de escala. Apesar do fato da descrição exata de nanopartículas orientadas requerer cálculos complexos [111], o método proposto com os fatores de estrutura apresentados descreve adequadamente as interações entre partículas e a aglomeração induzida pelo campo magnético.

Os parâmetros de forma das nanopartículas, R_0 , σ , t e ρ_{out} (e portanto $I_{\text{part}}(q)$), foram determinados pelo ajuste do modelo apresentado na Eq. (4.1.1) aos dados experimentais de SAXS, Fig. 4.1, uma vez que a presença do campo magnético não altera a forma das nanopartículas cristalinas. Tais parâmetros foram mantidos fixos e apenas os parâmetros relacionados aos fatores de estrutura foram otimizados durante o processo de ajuste das curvas de espalhamento obtidas na presença de campo magnético. Assim, as características das estruturas formadas são definidas pelos parâmetros S_k^G , R_G , R_{HS} e η .

Na Fig. 4.2 são apresentadas imagens bidimensionais do padrão de espalhamento das amostras MZS na ausência de campo e com o campo máximo aplicado, $H = 3200$ Oe. O espalhamento na ausência de campo, Fig. 4.2(a), foi isotrópico posto que correspondeu à média temporal e orientacional das nanopartículas em solução. Por outro lado, quando o campo magnético foi aplicado (Fig. 4.2(b)), o padrão de espalhamento se tornou anisotrópico pois estruturas alongadas são formadas na solução. Uma vez que a radiação espalhada na direção vertical foi mais intensa que na direção horizontal, foram formadas estruturas alongadas organizadas na direção horizontal, a mesma direção das linhas do campo magnético.

Figura 4.2: Padrão bidimensional de espalhamento de raios X a baixos ângulos pelas amostras MZS, obtidos na ausência de campo (a) e na presença de campo de magnitude $H = 3200$ Oe na direção horizontal (b). A faixa horizontal escura em ambas as figuras corresponde a uma região do sistema de detecção que não é sensível à radiação e é desconsiderada durante a análise dos dados. Por sua vez, a diferença no valor de intensidade entre as imagens é devido aos diferentes tempos de integração.

No caso anisotrópico, a integração azimutal sobre toda a faixa angular $[0, 2\pi]$ não pôde ser feita pois a informação era dependente da direção analisada. Portanto, as integrações foram feitas em pequenos intervalos do ângulo azimutal $\Delta\phi = 20^\circ$ ao redor das direções vertical e horizontal.

É apresentada, na Fig. 4.3, a integração ao longo dos cortes horizontal e vertical para a nanopartícula MZS (Fig. 4.3(a)) e MZC (Fig. 4.3(b)) sob ação de campo magnético de diferentes magnitudes. O resultado obtido na ausência de campo é o mesmo para ambas as direções dos cortes e coincide com o valor após a integração sobre todo o intervalo $\Delta\phi = 2\pi$, enquanto as medidas realizadas na presença de campo resultaram em diferenças nos valores ao longo dos cortes horizontal e vertical para pequenos valores de q . Os parâmetros ajustados são apresentados na Tab. 4.1.

Figura 4.3: Intensidade de espalhamento de raios X ao longo dos cortes vertical e horizontal do padrão 2D de espalhamento de raios X para as amostras MZS (a) e MZC (b) e os ajustes correspondentes do modelo representado pela Eq. (4.1.2).

Tabela 4.1: Parâmetros ajustados aos dados de espalhamento de raios X a baixos ângulos pelas amostras MZS e MZC. O parâmetro de forma foi mantido como $S_c = 0,58$ para as NPs esféricas e $S_c = 0,78(1)$ para as cúbicas.

		Corte Horizontal					Corte Vertical				
Parâmetro	$H = 0$	$H = 600$	$H = 1800$	$H = 2200$	$H = 3200$	$H = 600$	$H = 1800$	$H = 2200$	$H = 3200$	$H = 600$	$H = 3200$
MZS	R_0 (Å)	66,0(2)	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0	66,0
	σ_{Rel}	0,23(1)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
	R_G (Å)	–	–	–	–	–	–	–	–	136(14)	143(7)
	R_{HS} (Å)	–	91(2)	92(2)	88(2)	87(2)	76(6)	93(3)	98(1)	106(6)	98(1)
	η	–	0,070(4)	0,075(5)	0,093(5)	0,146(7)	0,06(1)	0,08(1)	0,15(8)	0,044(9)	0,15(8)
MZC	R_0 (Å)	48(6)	45(3)	67(1)	67	67	67	67	67	45(3)	67
	σ_{Rel}	0,32(1)	0,36(3)	0,20(3)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,36(3)	0,20
	R_G (Å)	–	–	–	–	–	–	–	–	107(1)	139(5)
	R_{HS} (Å)	–	100(9)	70,8(6)	58(1)	68(1)	74(6)	53,6(4)	70(1)	100(9)	70(1)
	η	–	0,02(1)	0,21(3)	0,132(8)	0,204(3)	0,02(1)	0,106(2)	0,189(3)	0,02(1)	0,189(3)

A partir dos resultados obtidos nos experimentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos na ausência de campo, apresentados na Fig. 4.1, foi possível verificar que o sistema é composto por nanopartículas isoladas, com baixa dispersão de tamanhos. Contudo, quando o campo magnético foi aplicado, houve a tendência de aglomeração das nanopartículas, formando estruturas alongadas. Dessa forma, a distância entre elas diminuiu, o que foi modelado pelo fator de estrutura de esfera rígida $S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \eta, q)$, resultando em uma diminuição da intensidade de espalhamento. Por outro lado, a formação de agregados resulta em um aumento na intensidade de espalhamento, desde que as dimensões do agregado sejam observáveis pelo arranjo experimental. Um agregado linear, como os que são formados por nanopartículas magnéticas na presença de campo, apresentam dois tamanhos característicos, um perpendicular ao campo (direção vertical) e outro paralelo ao campo (direção horizontal). Assim, há informações sobre a largura do agregado nos valores de intensidade de espalhamento de raios X na direção vertical, enquanto informações sobre o comprimento total da estrutura alongada estão contidas no espalhamento na direção horizontal. É possível verificar nos resultados apresentados na Fig. 4.3 que, em valores pequenos de q , há um aumento na intensidade espalhada para os cortes verticais, enquanto uma diminuição na intensidade é observada nos cortes horizontais. Portanto, o aumento da intensidade na direção vertical indica que a dimensão do agregado nessa direção contribui para a intensidade de espalhamento. Agregados que apresentam $R_G \sim 13$ nm na direção vertical (ou seja, dimensão da ordem de 26 nm), são formados por duas partículas posto que o diâmetro das NPs é da ordem de ~ 14 nm. Por outro lado, não foi possível observar qualquer aumento na intensidade nos dados obtidos na direção horizontal, apenas a diminuição causada pelo fator de estrutura de esfera rígida $S_{\text{HS}}(R_{\text{HS}}, \eta, q)$, o que implica no fato de que o comprimento dos agregados é maior que a resolução do equipamento. Como o tamanho máximo D_{max} de um objeto observado por meio da técnica de SAXS é da ordem de $D_{\text{max}} \sim \pi/q_{\text{min}}$ e $q_{\text{min}} \sim 0,13 \text{ nm}^{-1}$ no presente caso, tem-se $D_{\text{max}} \sim 23$ nm. O espalhamento gerado por agregados com dimensões maiores não são observados pois são obstruídos pelo *beam-stopper*. Sendo assim, a partir dos dados obtidos é possível afirmar que há a formação de agregados com comprimento maiores que a dimensão característica D_{max} .

No caso dos cubos, foi observado um efeito adicional interessante, ilustrado na Fig. 4.4. Para os casos $H = 0$ e $H = 600$ Oe, o tamanho característico da nanopartícula R , metade do lado do cubo, é da ordem de 48 Å. Na ausência de campo, há orientação aleatória dos momentos magnéticos das nanopartículas, conforme apresentado na Fig. 4.4(a). Por outro lado, quando o campo $H = 600$ Oe foi aplicado, houve a formação de estruturas maiores, contudo a interação entre as nanopartículas é mediada pelas faces dos cubos, de modo que não houve o alinhamento total dos momentos magnéticos, conforme ilustrado na Fig. 4.4(b). Entretanto, campos de maior magnitude induzem o aumento do tamanho característico para 68 Å. Uma vez que o tamanho cristalino da nanopartícula não é afetado

pela presença de campo magnético, esse efeito é devido à orientação dos cubos, que podem apresentar diferentes dimensões de acordo com a orientação. Considerando um cubo centrado em um sistema cartesiano de coordenadas (x, y, z) , a projeção ao longo dos eixos (direções 100, 010, 001 e os valores negativos equivalentes), tem dimensões $2R$, enquanto nas direções xy , xz e yz (110, 011, 101 e os análogos negativos), a dimensão característica equivale a $2R\sqrt{2}$. Por fim, a projeção ao longo da diagonal do cubo (direção 111), a dimensão característica é $2R\sqrt{3}$. As nanopartículas estudadas correspondem a cubos com vértices arredondados, de modo que a dimensão máxima, ao longo da diagonal da estrutura é $2RS_c\sqrt{3}$. Para as nanopartículas MZC foi obtido $S_C = 0,78$ e $R = 48 \text{ \AA}$, de forma que a dimensão máxima corresponde a $130 \text{ \AA}$, ou seja, a metade da dimensão máxima equivale a $65 \text{ \AA}$, compatível com o valor obtido pelo ajuste do modelo aos dados experimentais de SAXS. Dessa forma, tais considerações geométricas simples permitem a conclusão que, sob ação de campo magnético, as nanopartículas MZC são alinhadas ao longo da diagonal principal do cubo (direção 111), conforme ilustrado na Fig. 4.4(c), resultando no aumento da dimensão característica projetada no resultado de espalhamento.

Figura 4.4: Orientação das nanopartículas em função do campo magnético externo. Em (a) são apresentadas as NPs na ausência de campo magnético, em que os momentos magnéticos das nanopartículas estão aleatoriamente orientados. Quando um campo magnético de baixa magnitude é aplicado, há o alinhamento das nanopartículas formando estruturas alongadas em solução, contudo a interação é mediada pelas faces dos cubos, conforme ilustrado em (b). Para campos com magnitude ainda maiores, o alinhamento dos cubos ocorre de acordo com as diagonais principais, a direção de fácil magnetização, apresentado em (c).

Assim, os dados SAXS sumarizados na Tab. 4.1 foram utilizados para modelar os agregados formados pelas nanopartículas magnéticas na presença de campo magnético. Para campos aplicados com maior magnitude, $H = 3200$ Oe, estruturas de cerca de ~ 26 nm de largura foram formadas. Conforme discutido anteriormente, o comprimento total dos agregados não é acessível por meio do experimento realizado. Contudo, é maior que a dimensão máxima observada pelo arranjo, D_{max} , da ordem de três nanopartículas alinhadas. A existência de uma direção preferencial na solução pode ser confirmada pelo padrão anisotrópico de espalhamento apresentado na Fig. 4.2(b). Valores semelhantes foram observados para outras magnitudes, indicando que não foram formadas grandes estruturas, como aglomerados das estruturas lineares.

4.2 Espectroscopia UV-Vis

Primeiramente, o espectro de atenuação foi medido com as amostras no regime de baixa concentração, em condições similares às aquelas utilizadas nos experimentos de espalhamento hiper Rayleigh. Nanopartículas de magnetita, amostras FluidMAG-OS, foram estudadas em concentrações entre $4,3 \times 10^{16}$ e $2,0 \times 10^{17}$ unidades/cm³, em cubetas de quartzo com $l = 1$ mm de comprimento. As amostras foram diluídas utilizando água milli-Q e descartadas após as medidas. O espectro de atenuação das amostras é apresentado na Fig. 4.5(a). Visto que a atenuação da radiação deve ser levada em conta na análise de resultados de espalhamento não linear, essa foi estudada em função da concentração da amostra para o comprimento de onda de 532 nm, de interesse nos experimentos de HRS. Assim, é mostrada na Fig. 4.5(b) a atenuação da luz com comprimento de onda 532 nm em função da concentração de unidades cristalográficas básicas de magnetita (Fe₃O₄). A relação entre essas grandezas é linear, conforme verificado pelo ajuste realizado aos dados.

Da mesma maneira, o espectro de atenuação das amostras baseadas em ferrite de manganês e zinco foi obtido para as amostras em diferentes concentrações, acondicionadas em cubetas quadradas de $l = 10$ mm de comprimento, e são apresentados nas Fig. A.1, apêndice A. Na Fig. 4.6 é exibida a densidade óptica em 532 nm das amostras em função da concentração de unidades de ferrite de manganês e zinco, de forma que a dependência linear entre as grandezas foi verificada. Como as duas amostras são do mesmo material, apresentando diferenças apenas no tamanho e na forma das nanopartículas, a absorção deve ser a mesma quando normalizando os resultados pelas unidades básicas de interação entre luz e matéria. Isso pode ser verificado na Fig. 4.6, de modo que um único ajuste linear foi realizado aos dados experimentais correspondentes às nanopartículas esféricas e cúbicas. As medidas de atenuação da radiação foram repetidas com as nanopartículas sujeitas a campos magnéticos externos, de mesma magnitude que foi utilizada nos experimentos de HRS, sendo que os resultados obtidos não diferem daqueles apresentados na Fig. 4.5 e Fig. 4.6.

Figura 4.5: (a) Espectro de atenuação das amostras FluidMAG-OS em diferentes concentrações. As linhas correspondem a dados experimentais e os pontos foram utilizados para diferenciar os resultados entre as concentrações. (b) Atenuação da radiação com comprimento de onda 532 nm em função da concentração de unidades básicas.

Figura 4.6: Atenuação linear de luz com comprimento de onda de 532 nm pelas amostras contendo nanopartículas esféricas (●) e cúbicas (■).

Além da determinação da atenuação da radiação pelas amostras no regime diluído, o espectro de atenuação foi medido para as amostras nas mesmas condições que os experimentos de varredura-Z. Para isso, as soluções foram acondicionadas em um porta-amostras de $l = 200 \mu\text{m}$ de comprimento e medidas em concentrações maiores, ou seja, $6,5 \times 10^{19}$ unidades/ cm^3 para as amostras FluidMAG-OS, enquanto para as amostras MZS, $9,3 \times 10^{19}$ unidades/ cm^3 e $4,3 \times 10^{19}$ unidades/ cm^3 para as MZC. Ademais, efeitos do campo magnético externo foram verificados para as nanopartículas MZS e MZC.

Assim, espectros de atenuação para as nanopartículas cúbicas, MZC, são apresentados na Fig. 4.7 para comprimentos de onda entre 550 nm e 1000 nm. Os resultados foram obtidos com a solução na ausência de campo e com o campo máximo aplicado, $H = 3100$ Oe, quando utilizada luz com polarização paralela e perpendicular ao campo magnético. Do mesmo modo, o espectro de atenuação da amostra FluidMAG-OS na ausência de campo é apresentado na Fig. A.2.

Figura 4.7: Espectro de atenuação para nanopartículas cúbicas MZC na ausência e na presença de campo magnético de magnitude $H = 3100$ Oe. A linha contínua corresponde às medições realizadas na ausência de campo externo, enquanto a linha tracejada corresponde aos resultados obtidos com a polarização da luz paralela às linhas do campo magnético e a linha pontilhada, perpendicular.

A partir dos dados experimentais apresentados na Fig. 4.7 é possível verificar um pequeno aumento na absorção para medidas conduzidas na configuração paralela e uma leve redução para os experimentos na configuração perpendicular, como verificado para nanopartículas de magnetita em condições semelhantes [101]. No entanto, a diferença é desprezável quando comparada com os erros experimentais ($\pm 0,001$). Como observado anteriormente [101, 112], campos magnéticos com magnitudes menores que 1600 Oe não são suficientes para influenciar o espectro de atenuação de nanopartículas de magnetita. Portanto, a pequena mudança observada aqui, mesmo para um campo externo de maior

magnitude, é um indicativo de um menor momento magnético das nanopartículas de ferrite estudadas quando comparadas com nanopartículas de magnetita de diâmetros semelhantes. Dessa forma, pode-se concluir que não foram observadas diferenças significativas na absorção linear das amostras devido à presença do campo externo.

4.3 Espalhamento hiper Rayleigh

4.3.1 Efeitos da taxa de repetição do chaveador-Q

Conforme verificado em trabalhos anteriores [54, 113], é de extrema importância garantir a inexistência de fenômenos térmicos, que ocorrem devido a efeitos cumulativos [54, 56], durante medidas de propriedades ópticas não lineares de ferrofluidos. Portanto, buscando verificar a influência de tais fenômenos, foram realizadas medidas de espalhamento não linear por nanopartículas magnéticas em função da taxa de repetição do chaveador-Q do laser, com valores entre 5 Hz e 800 Hz, sem alteração da taxa de repetição dos pulsos de picosegundos, obtidos por travamento de fases. Valores mais baixos da taxa de repetição do chaveador-Q implicam em maiores intervalos entre dois trens de pulsos consecutivos, aumentando o tempo para a dissipação de calor e impedindo o aumento de temperatura da amostra devido a trens de pulsos sucessivos.

Apesar de serem esperados efeitos cumulativos em medidas com altas taxas de repetição de nanopartículas magnéticas, não são esperadas diferenças em medidas de moléculas de *para*-nitroanilina (*p*NA), posto que nesse caso não há absorção de radiação nos comprimentos de onda envolvidos no experimento, seja do feixe fundamental ($\lambda = 1064$ nm) ou do segundo harmônico espalhado ($\lambda = 532$ nm). Portanto, buscando avaliar a estabilidade do sistema de medida a diferentes taxas de repetição do chaveador-Q, foram realizadas medidas de espalhamento não linear das moléculas de referência, *p*NA, dispersas em dimetilsulfóxido (DMSO), utilizando diferentes taxas de repetição do chaveador-Q (30 Hz e 100 Hz). Na Fig. 4.8(a) é apresentada a intensidade do sinal espalhado $I(2\omega)$ em função da intensidade do feixe incidente, $I(\omega)$, obtida a 30 Hz para concentrações no intervalo entre $1,7 \times 10^{19}$ e $7,2 \times 10^{19}$ moléculas/cm³. A relação quadrática entre as grandezas é verificada por meio do ajuste de uma função parabólica realizado aos dados e apresentado como curvas contínuas na figura. Apesar dos valores de $I(2\omega)$ e $I(\omega)$ serem apresentados em unidades arbitrárias, fatores de escala são apresentados nos gráficos posto que devem ser levados em conta para a determinação da hiperpolarizabilidade das amostras pelo método da referência externa. Cada um dos coeficientes quadráticos $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ obtidos no procedimento de ajuste em função da concentração de moléculas em solução está apresentado na Fig. 4.8(b). A dependência linear entre as grandezas foi verificada por meio do ajuste de uma função linear (linha contínua).

Figura 4.8: (a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de moléculas de *p*NA em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas à taxa de repetição de 30 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para a concentração medida. (b) Coeficiente quadrático $Q = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função do número de moléculas de *p*NA em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.

Por outro lado, o espalhamento não linear pelas moléculas de *para*-nitroanilina medido à taxa de repetição de 100 Hz é apresentado na Fig. 4.9. A intensidade do sinal espalhado em função da intensidade incidente para soluções de diferentes concentrações, entre $2,8 \times 10^{19}$ e $5,4 \times 10^{19}$ moléculas por centímetro cúbico é apresentada na Fig. 4.9(a), bem como os respectivos ajustes da função quadrática. Na Fig. 4.9(b) pode ser observado o coeficiente quadrático proveniente dos ajustes em função da concentração de moléculas e o ajuste linear aos dados experimentais.

Os resultados de intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe de bombeio apresentados nas Fig. 4.8(a) e 4.9(a) são bem descritos pelo modelo utilizado, expresso pela Eq. (2.3.22), pois a relação quadrática entre as grandezas é verificada. Do mesmo modo, os coeficientes quadráticos obtidos dependem linearmente da concentração de moléculas em solução, conforme observado nas Fig. 4.8(b) e 4.9(b), de acordo com o previsto teoricamente. Visto que os resultados foram obtidos em condições diferentes, a comparação quantitativa entre os coeficientes lineares não é adequada, uma vez

Figura 4.9: (a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de moléculas de *pNA* em diferentes concentrações. As medidas foram realizadas à taxa de repetição de 100 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para a concentração medida. (b) Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função do número de moléculas de *pNA* em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.

que parâmetros experimentais expressos pelo fator G na Eq. (2.3.22) foram modificados. A diferença na ordem de grandeza entre os coeficientes quadráticos $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ apresentados nas Fig. 4.8(b) e 4.9(b) não está associada à maior eficiência de geração de segundo harmônico em um dos casos, mas a diferentes fatores de proporcionalidades, que são levados em conta pelo fator experimental G . Contudo, posto que os resultados experimentais são bem descritos pelo modelo teórico existente, é possível concluir que a alteração do número de trem de pulsos incidentes na amostra não altera o sistema de medidas.

A estabilidade do sistema de detecção em diferentes taxas de repetição do chaveador-Q foi verificada. Portanto, o sinal de espalhamento não linear da amostra FluidMAG-OS à concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades/ cm^3 , foi estudado em função da taxa de repetição do chaveador-Q, com valores 5 Hz, 10 Hz, 30 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 300 Hz, 500 Hz e 800 Hz.

Desse modo, a intensidade de espalhamento $I(2\omega)$ medida a 30 Hz é apresentada em função da intensidade incidente na Fig. 4.10. Um ajuste de lei de potências, da forma

Figura 4.10: Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente medido à taxa de repetição de 30 Hz para uma amostra de concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades/cm³. O final ($\diamond$) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo, sendo que o valor do expoente ajustado foi $n = 2,09(8)$, representado pela linha contínua. Por outro lado, o início ($\blacklozenge$) não é bem descrito pelo modelo, sendo que o ajuste representado pela linha tracejada resultou em $n = 2,7(1)$.

$f(x) = Ax^n$, foi realizado aos dados experimentais, em que A é um parâmetro de escala e o valor esperado do expoente é $n = 2$ para fenômenos de segunda ordem. Primeiramente, há uma observação importante a ser feita aos dados experimentais apresentados. Uma vez que o trem de pulsos é aproximadamente simétrico com relação ao pulso mais intenso, conforme ilustrado na Fig. 3.4, pode ser separado em duas partes, o “Início”, em que os pulsos sucessivos apresentam um aumento na intensidade, e o “Final”, em que a intensidade de pulsos decresce com o tempo. Em situações em que o espalhamento não linear é o único fenômeno físico em ocorrência, as duas partes devem estar superpostas em gráficos da intensidade espalhada em função da incidente, conforme apresentado na Fig. A.3 (Apêndice A) para medidas de soluções de *para*-nitroanilina. Nos resultados apresentados na Fig. 4.10, por sua vez, é possível constatar que não há superposição total das partes inicial e final do pulso. O ajuste de lei de potências realizado a cada uma das partes leva a conclusão que a parte “Final” é propriamente descrita pelo modelo, pois $n = 2,09(8)$, compatível com o valor esperado. Para a parte inicial, os dados não são adequadamente descritos pela função, resultando em $n = 2,7(1)$. Isso pode ser entendido como uma alteração no sistema durante o início do pulso, uma dinâmica que resulta em um comportamento transiente que perdura por aproximadamente 100 ns, equivalente a metade da envoltória do chaveador-Q, até a estabilização subsequente e, por fim, apenas a ocorrência

do espalhamento não linear. Assim que o regime estacionário é atingido, o que ocorre na parte final do pulso, o único processo físico corresponde ao espalhamento hiper Rayleigh e então a relação quadrática é observada. Portanto, foi definido que apenas a parte final do pulso seria analisada em medidas de espalhamento pelas nanopartículas FluidMAG-OS, garantindo que apenas efeitos ópticos não lineares de segunda ordem fossem observados.

Uma vez verificado que o final do trem de pulsos foi bem descrito pelo modelo, procurou-se determinar o efeito da taxa de repetição do chaveador-Q. Assim, a intensidade do sinal espalhado em função do incidente pode ser observada na Fig. 4.11 para todas as taxas de repetição estudadas, em que os pontos experimentais são conectados por linhas que servem como guia visual. Os resultados também são apresentados na Fig. A.4, em escala logarítmica.

Figura 4.11: Intensidade do sinal espalhado por uma amostra com concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades cristalográficas/cm³ em função da intensidade do feixe incidente para diferentes taxas de repetição do chaveador-Q. As linhas contínuas ligam os pontos e servem como uma referência visual. Nesse caso, apenas a parte final do trem de pulsos foi analisada.

Os resultados obtidos para 5 Hz, 10 Hz, 30 Hz e 50 Hz são compatíveis entre si, indicando que nessas condições não foram verificados fenômenos cumulativos no sistema, visto que a alteração no tempo para relaxação da amostra não alterou o resultado obtido. Por sua vez, para o resultado obtido a 100 Hz, uma análise cautelosa é necessária. Apesar de cada ponto experimental ser compatível com aqueles obtidos a taxas de repetição menores, é possível observar uma tendência nos dados em conjunto. Para valores de $I(\omega)$ entre 0,10 e 0,20, a intensidade espalhada medida a 100 Hz é sistematicamente menor que aquela medida a 30 Hz, enquanto para $I(\omega) > 0,20$, $I(2\omega)$ aumenta rapidamente. Isso sugere que a relação quadrática não é adequada para descrever os dados obtidos. Por fim,

nos casos em que a taxa de repetição estava acima dos 100 Hz, a amplitude do sinal detectado pela fotomultiplicadora diminuiu à medida que a frequência aumentou e, sobretudo, a relação quadrática entre as grandezas deixou de ser verificada. Portanto, não houve tempo suficiente para que a amostra relaxasse ao estado inicial antes da chegada do trem de pulsos seguinte. Como o tempo entre pulsos foi menor que 10 ms, tempo característico de formação de lente térmica, foi possível a formação de um gradiente térmico na amostra, originando fenômenos cumulativos [54, 56].

Desse modo, os resultados apresentados na Fig. 4.11 evidenciam o surgimento de fenômenos espúrios, além do espalhamento não linear, quando a taxa de repetição do chaveador-Q foi maior que 100 Hz, caso limítrofe em que a relação quadrática deixa de ser válida. Portanto, foi definido que medidas posteriores de espalhamento hiper Rayleigh seriam feitas a 30 Hz, uma vez que fenômenos cumulativos não foram verificados nessa condição. O valor definido é suficientemente distante do caso limiar de 100 Hz e do limite inferior de detecção do sistema, 5 Hz.

Da mesma maneira, a fim de determinar a hiperpolarizabilidade de primeira ordem das nanopartículas baseadas em ferrite de manganês e zinco, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, os efeitos da taxa de repetição do chaveador-Q foram verificados a fim de garantir a ausência de fenômenos cumulativos durante as medidas. Assim como definido anteriormente para as amostras FluidMAG-OS, experimentos foram realizados a 30 Hz buscando verificar a compatibilidade entre os resultados e o modelo proposto. A intensidade de espalhamento $I(2\omega)$, medida a 30 Hz, pelas nanopartículas MZS é apresentada em função da intensidade incidente na Fig. 4.12 em escala logarítmica e na Fig. A.5 em escala linear. Analogamente ao que foi verificado para as nanopartículas de magnetita, nos resultados apresentados na Fig. 4.12 não há superposição das partes inicial e final do trem de pulsos. Contudo, ao contrário do fenômeno verificado na Fig. 4.10, nos resultados de espalhamento obtidos pelas amostras MZS e MZC, a parte inicial segue o comportamento esperado, diferentemente do final do trem de pulsos. Um ajuste de uma função do tipo lei de potências, da forma $f(x) = Ax^n$, foi realizado aos dados experimentais e é apresentado na Fig. 4.12. Nesse caso, o expoente encontrado para a parte inicial foi $n = 1,8(1)$, compatível com o valor esperado $n = 2$, enquanto a parte final não segue uma lei de potências.

Foi verificado que a evolução temporal do sinal espalhado ocorre de forma inversa para os dois conjuntos de amostras, ou seja, o final do trem de pulsos seguiu a relação quadrática no caso das amostras FluidMAG-OS, enquanto o início foi adequado ao modelo para as MZS e MZC. Visto que não houve superposição das partes inicial e final do trem de pulsos, houve alterações na amostra durante o período determinado pelo chaveador-Q. No caso da amostra de magnetita, houve uma dinâmica que resultou em um comportamento transiente até a estabilização subsequente, enquanto para as amostras MZS e MZC, existiu um fenômeno físico mais lento que o óptico não linear, alterando a parte final do trem de pulsos. As nanopartículas FluidMAG-OS, MZS e MZC foram revestidas com moléculas

Figura 4.12: Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente para a amostra MZS. O início (●) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo. O ajuste de lei de potências, representado pela linha contínua, resultou no expoente $n = 1,8(1)$. Por outro lado, o final do trem de pulsos (○) não segue uma lei de potências.

surfactantes de ácido oleico, a fim de evitar a aglomeração. Assim, a alteração do sinal espalhado não foi devida a essas moléculas. Uma hipótese sobre a origem da alteração do sinal de espalhamento corresponde à polarização e ao transporte de cargas livres devido ao campo elétrico da luz. Na Fig. A.6 é apresentada a parte real do espectro de impedância das amostras MZS, FluidMAG-OS e FluidMAG-UC/A, amostra similar à FluidMAG-OS, porém sem moléculas surfactantes e com cargas superficiais para estabilizar o coloide. A amplitude do platô observado para baixas frequências é proporcional à resistência da solução. Pode ser observado que as amostras FluidMAG apresentam mais íons em solução, cerca de 5 ordens de grandeza, em comparação com a amostra MZS. Dessa forma, aquelas amostras estão mais sujeitas ao movimento de cargas que, por sua vez, altera a estabilidade das nanopartículas em solução. Ainda de acordo com essa hipótese, não foi possível realizar medidas de espalhamento não linear das amostras FluidMAG-UC/A pois um sinal estável não foi observado. Como a estabilidade dessas amostras se deve ao balanço de cargas em solução, a presença de campos elétricos intensos pode provocar a aglomeração das nanopartículas, de forma que o sinal de espalhamento fosse alterado constantemente.

4.3.2 Determinação da hiperpolarizabilidade

Após identificar características do sistema que poderiam alterar os dados experimentais, garantindo que apenas fenômenos ópticos não lineares estivessem presentes durante

Figura 4.13: (a) Intensidade do sinal não linear espalhado em função da intensidade incidente por soluções de diferentes concentrações, medidas à taxa de repetição de 30 Hz do chaveador-Q. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para cada curva de espalhamento. (b) Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades de Fe_3O_4 em solução e o ajuste linear realizado aos dados experimentais, representado pela linha contínua.

as medidas e, portanto, assegurando a validade do modelo, o estudo tradicional do sinal de espalhamento hiper Rayleigh de nanopartículas magnéticas foi realizado. Nanopartículas de magnetita dispersas em água, amostra FluidMAG-OS, foram estudadas em concentrações entre $2,2 \times 10^{16}$ e $1,3 \times 10^{17}$ unidades/ cm^3 . Assim, a intensidade do sinal espalhado $I(2\omega)$ em função da intensidade do feixe fundamental $I(\omega)$ é apresentada na Fig. 4.13(a) para as diferentes concentrações. Uma vez que as amostras apresentam absorção e espalhamento da radiação com comprimento de onda do segundo harmônico, 532 nm, o sinal detectado foi corrigido levando em conta todas as fontes de atenuação, calculado a partir dos coeficientes obtidos no ajuste linear presente na Fig. 4.5(b). Os pontos experimentais foram ajustados por uma função quadrática, representada por linhas contínuas na figura, de modo que a adequação ao modelo pode ser verificada. Na Fig. 4.13(b), por outro lado, é apresentado o coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades básicas de magnetita, em que a relação linear é verificada conforme o previsto pelo modelo, em concordância com as conclusões anteriores de que a parte final do trem de

pulsos e medidas realizadas a baixas taxas de repetição são adequadas para a quantificação do espalhamento hiper Rayleigh.

O método da referência externa foi então utilizado para determinar a hiperpolarizabilidade de primeira ordem das nanopartículas estudadas, normalizada pela concentração de unidades de magnetita, Fe_3O_4 . Desse modo, a hiperpolarizabilidade foi calculada de acordo com a Eq. (2.3.4), em que a referência utilizada foi o resultado obtido para as moléculas de *para*-nitroanilina, medida a 30 Hz. Posto que $\beta^{p\text{NA}} = 28,8 \times 10^{-30} \text{ cm}^5/\text{esu}$ [80] corresponde à hiperpolarizabilidade das moléculas de *p*NA dissolvidas em DMSO, pôde-se concluir que a hiperpolarizabilidade para as nanopartículas de magnetita corresponde a $\beta^{OS} = 8,5(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, valor comparável aquele medido para outras nanopartículas, como por exemplo nanoesferas de ouro de diâmetro similar [114], NPs de prata [115, 116] e cobre [116], normalizadas pelo número de átomos.

Do mesmo modo, experimentos de HRS à taxa de repetição de 30 Hz foram realizados com as amostras contendo nanopartículas de ferrite de manganês e zinco, em soluções com concentrações entre $1,8 \times 10^{16}$ e $3,7 \times 10^{16}$ unidades/ cm^3 para as nanopartículas esféricas, MZS, enquanto para as amostras cúbicas, MZC, de $3,0 \times 10^{16}$ a $6,3 \times 10^{16}$ unidades/ cm^3 . Assim, a intensidade de espalhamento $I(2\omega)$ corrigida, levando em conta a atenuação, é apresentada como uma função da intensidade incidente $I(\omega)$ para amostras MZS e MZC nas Fig. 4.14(a) e Fig. 4.14(b), respectivamente. A dependência quadrática entre as duas grandezas, expressa pela Eq. (2.3.22), foi ajustada aos resultados experimentais e é apresentada como linhas contínuas em ambas as figuras.

A partir das funções de segundo grau ajustadas aos dados experimentais nas Fig. 4.14(a) e Fig. 4.14(b), foram obtidos os valores dos coeficientes quadráticos $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$, que são apresentados na Fig. 4.14(c) em função da concentração de unidades de espalhamento para as amostras contendo nanopartículas esféricas e cúbicas. Nesse caso, as barras de erro são menores que os pontos experimentais e correspondem à incerteza do parâmetro de ajuste. As linhas contínua e tracejada apresentadas nessa figura correspondem ao ajuste aos dados experimentais, cujo coeficiente linear é proporcional à hiperpolarizabilidade de primeira ordem β das amostras. Como referência externa para a determinação da hiperpolarizabilidade das amostras estudadas foram utilizadas as nanopartículas de magnetita FluidMAG-OS, de hiperpolarizabilidade determinada na Fig. 4.13. Portanto, para a amostra contendo nanopartículas esféricas $\beta^\circ = 9,5(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto para a cúbica, $\beta^\square = 7,8(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$.

Apesar de serem constituídas do mesmo material, o valor calculado para hiperpolarizabilidade das nanopartículas esféricas, MZS, foi maior que aquele para as amostras MZC, mesmo quando o coeficiente quadrático foi estudado em função da concentração de unidades de $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Foi verificado que nanopartículas metálicas que contém pontas acentuadas apresentam maiores valores de hiperpolarizabilidade [114], mas há uma redução nesse valor quando as pontas são arredondadas. Do mesmo modo, para

Figura 4.14: Intensidade da radiação não linear espalhada em função da intensidade do feixe incidente para nanopartículas esféricas (a) e cúbicas (b) em diferentes concentrações. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da função quadrática para cada curva de espalhamento. Em (c), o coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ é mostrado como função de unidades de ferrite de manganês e zinco para as amostras MZS (●) e MZC (■). A linha contínua representa o ajuste linear realizado aos resultados referentes à amostra MZS e a pontilhada, à MZC.

uma determinada forma de nanopartícula, a hiperpolarizabilidade normalizada pela raiz quadrada do número de átomos que a constituem aumenta com o tamanho da nanopartícula [114]. No presente caso, as nanopartículas estudadas não apresentam ressonância plasmônica de superfície, o que pode ser verificado pela ausência de picos no espectro de atenuação da luz. Além disso, a amostra MZC é formada por nanopartículas cúbicas de vértices arredondados, de modo que não há um aumento do campo local devido a extremidades acentuadas. Sendo assim, as diferenças nos valores de β verificadas entre as amostras MZS e MZC são devidas a diferença do volume total das nanopartículas, assim como verificado para nanopartículas esféricas de ouro [114]. Nanopartículas magnéticas apresentam uma estrutura do tipo núcleo-superfície com relação aos spins resultantes dos átomos. Na superfície das nanopartículas há uma camada de spins desorientados, enquanto no núcleo há a orientação de spins [117, 118]. Como as nanopartículas MZC apresentam menor diâmetro que as MZS, há um número maior de nanopartículas dis-

persas em solução quando o número de unidades básicas é o mesmo. Assim, a relação superfície-volume, e portanto os efeitos da camada de spins desorientados, é maior para as nanopartículas MZC. Como o valor da hiperpolarizabilidade medido pela técnica de espalhamento hiper Rayleigh está associada à média orientacional dos espalhadores em solução, a camada de spins desorientados induz a diminuição de β . Portanto, o menor valor de $\beta^\square$ com relação a β° é devido à maior influência da camada superficial de spins desorientados.

4.3.3 Efeitos da aplicação de campo magnético externo

Após a caracterização da primeira hiperpolarizabilidade das nanopartículas, buscou-se investigar os efeitos devidos à orientação das NPs por meio da aplicação de campo magnético externo sobre o sistema. Para isso, ímãs permanentes de NdFeB foram posicionados paralelamente entre si, criando um campo uniforme na direção vertical na região da amostra. Os experimentos com a polarização da radiação na direção vertical e horizontal foram realizados na ausência e na presença de campo magnético na direção vertical, alternadamente, para cada concentração, e os resultados obtidos para $H = 0$ foram utilizados como referência externa para as medidas com campo magnético aplicado sobre as amostras. Desse modo, foi possível garantir que a concentração das amostras foi a mesma em ambas as medidas, reduzindo possíveis fontes de erro na determinação da hiperpolarizabilidade. Para tanto, os magnetos utilizados foram sustentados por elementos de montagem óptica, a fim de garantir que o campo magnético aplicado tivesse sempre a mesma intensidade, uma vez que a posição relativa entre a amostra e os ímãs não foi alterada.

Os experimentos realizados na presença de campo magnético foram executados tanto na configuração paralela quanto na configuração perpendicular. A fim de cumprir o experimento nas duas configurações, uma placa de meia-onda foi utilizada para alterar a direção de polarização do feixe incidente, e esteve ao longo do caminho do feixe durante todo o experimento a fim de manter o parâmetro experimental G na Eq. (2.3.1) constante.

Os resultados são apresentados na Fig. 4.15 em função da concentração das unidades espalhadoras para as amostras de magnetita e na Fig. 4.16 para as amostras MZS e MZC, na presença e ausência de campo magnético. Os resultados obtidos na configuração paralela são apresentados nas Fig. 4.15(a), 4.16(a) e 4.16(c) para as amostras FluidMAG-OS, MZS e MZC, respectivamente. Nas Fig. 4.15(b), 4.16(b) e 4.16(d) são apresentados os resultados obtidos na configuração perpendicular. Os valores de espalhamento medidos pela fotomultiplicadora foram corrigidos de acordo com a Eq. (3.4.2) pelos mesmos valores utilizados sem campo magnético, pois não são verificadas alterações na absorção linear devido ao campo aplicado.

Figura 4.15: Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades de magnetita, Fe_3O_4 . A linha contínua corresponde ao ajuste às medidas na ausência de campo magnético e a pontilhada, na presença.

Figura 4.16: Coeficiente quadrático $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ em função da concentração de unidades espalhadoras para nanopartículas esféricas [(a) e (b)] e cúbicas [(c) e (d)]. A linha contínua corresponde ao ajuste às medidas na ausência de campo magnético e a pontilhada, na presença.

Para todas as nanopartículas estudadas, experimentos realizados na presença de campo externo na configuração paralela resultaram no aumento do valor da hiperpolarizabilidade quando comparado às medidas sem campo externo. Assim, nanopartículas de magnetita apresentaram $\beta_{\parallel}^{OS} = 9,8(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto para nanopartículas esféricas (MZS) foi calculado $\beta_{\parallel}^{\circ} = 10,1(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, e para as cúbicas (MZC) $\beta_{\parallel}^{\square} = 8,1(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$. Por outro lado, em medidas realizadas na configuração perpendicular, uma diminuição no sinal não linear espalhado pôde ser observada, apesar da diferença não ser tão pronunciada quanto para a configuração paralela. Contudo, o sinal obtido com campo magnético aplicado foi sistematicamente menor que aquele medido na ausência de campo. Assim, a hiperpolarizabilidade para o caso perpendicular foi calculado como $\beta_{\perp}^{OS} = 8,1(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para a amostra FluidMAG-OS, $\beta_{\perp}^{\circ} = 9,3(3) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para a solução MZS e $\beta_{\perp}^{\square} = 7,4(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ para a amostra MZC.

Em todos os resultados apresentados nas Fig. 4.15 e Fig. 4.16 existem diferenças entre os coeficientes quadráticos $\mathcal{Q} = I(2\omega)/I^2(\omega)$ obtidos para $H = 0$ com a polarização do feixe na direção vertical e horizontal. Isso acontece devido a mudanças no fator experimental G , decorrentes da alteração do estado de polarização do feixe incidente. Apesar da variação do coeficiente quadrático, a hiperpolarizabilidade das nanopartículas no caso isotrópico é independente da polarização incidente. Para a determinação da hiperpolarizabilidade das nanopartículas na presença de campo em uma determinada configuração, a hiperpolarizabilidade na ausência de campo, na mesma configuração experimental, foi utilizada como referência externa. Dessa forma, apesar da alteração da intensidade do sinal espalhado, o valor da hiperpolarizabilidade foi propriamente determinado para os dois estados de polarização do feixe incidente.

4.4 Varredura-Z

4.4.1 Influência do porta-amostras

As medidas foram realizadas em porta-amostras de espessura de $200 \mu\text{m}$, construídos utilizando lâminas de vidro de microscópio cortadas em larguras de aproximadamente 15 mm e mantidas distantes por espaçadores de teflon, posicionados em três das quatro arestas. Essas foram coladas, de forma que a abertura foi utilizada para o preenchimento com ferrofluido e, em seguida, também fechada para evitar a evaporação do líquido carregador. Posto que cada lâmina de vidro apresenta espessura em torno de 1 mm , a espessura total das lâminas é muito maior que da amostra e, portanto, a influência do porta-amostras no sinal não linear deve ser verificada. Da mesma maneira, medidas foram realizadas com o porta-amostras preenchido apenas com o líquido carregador.

Medidas iniciais foram realizadas por meio da técnica de varredura-Z na configuração fechada, buscando medir o índice de refração não linear n_2 das nanopartículas. Contudo, o

porta-amostras de vidro apresenta sinal não linear nessas condições. Quando comparados os resultados do porta-amostras vazio e preenchido com amostras de ferrofluido não foram observadas diferenças, indicando que a magnitude de n_2 da dispersão coloidal é muito menor que a do vidro.

Por outro lado, foi verificado que o porta-amostras não apresenta sinal de absorção não linear na faixa de intensidades utilizadas, que será descrita detalhadamente na seção 4.4.2. Da mesma forma, sinais de absorção não linear não foram verificados ao preencher o porta-amostras com os líquidos carregadores das nanopartículas, água no caso das amostras FluidMAG-OS ou querosene no caso das MZS e MZC. A Fig. 4.17 apresenta resultados da transmitância normalizada em função da posição do porta-amostras preenchido com querosene, em que é possível observar flutuações do valor medido muito menores que a incerteza experimental, em torno de $T_N = 1$, conforme esperado para amostras que não apresentam absorção não linear. Sendo assim, pode-se concluir que medidas de sinais não lineares na configuração aberta são devidas à presença das nanopartículas.

Figura 4.17: Transmitância normalizada em função da posição z de um porta-amostras construído preenchido por querosene, o líquido carregador das nanopartículas MZS e MZC.

4.4.2 Influência de efeitos térmicos: migração de nanopartículas

A fim de estudar propriedades ópticas não lineares de terceira ordem das nanopartículas, como a absorção de dois fótons, foi utilizada a técnica de varredura-Z na configuração aberta. Assim como no caso das medidas realizadas por meio da técnica de espalhamento hiper Rayleigh, primeiramente buscou-se identificar a existência de fenômenos térmicos de origem cumulativa, bem como determinar procedimentos para evitá-los. Em trabalhos anteriores [54, 56, 113] foi evidenciada a existência de fenômenos cumulativos, que induziam um gradiente térmico e o deslocamento de nanopartículas ao longo desse gradiente, efeito Soret [52], e, a fim de reduzir esses efeitos, um obturador eletromecânico foi adicionado ao longo do caminho do feixe, mantendo a amostra sem iluminação por períodos longos e possibilitando a dissipação de calor.

As medidas foram realizadas utilizando pulsos de comprimento de onda de 800 nm e largura temporal de 76 fs, à taxa de repetição de 100 Hz. O obturador foi posicionando no caminho do feixe, permanecendo fechado durante dois segundos para então ser aberto por dez milissegundos, garantindo a passagem de um único pulso nesse intervalo. O sistema amplificado utilizado nesse experimento difere daquele composto por um oscilador e seletor de pulsos, utilizado em trabalhos anteriores [54, 113]. Dessa forma, a origem de efeitos térmicos não está relacionada a pulsos de baixa energia com alta taxa de repetição devido ao vazamento de polarização, mas a efeitos cumulativos causados pelos pulsos amplificados em si.

Na Fig. 4.18 são apresentados os resultados de transmitância normalizada da amostra MZC à concentração de $4,3 \times 10^{19}$ unidades de ferrite/cm³, acondicionada em um porta amostras de 200 μm de comprimento. Resultados foram obtidos com o acionamento do obturador durante o experimento, bem como em medidas realizadas com o obturador aberto durante todo o procedimento experimental. O mesmo procedimento foi realizado com as amostras FluidMAG-OS à concentração de $6,5 \times 10^{19}$ unidades/cm³ e é apresentado na Fig. A.7. É possível verificar que os resultados obtidos com e sem o acionamento do obturador, tanto para as amostras de ferrite de manganês e zinco quanto para as de magnetita, são equivalentes levando em conta os erros experimentais. Da mesma maneira, os ajustes da Eq. (2.4.6) aos dados resultam em valores compatíveis. Desse modo, foi verificado que não existem efeitos térmicos, de origem cumulativa, em medidas realizadas sem o acionamento do obturador nas condições experimentais utilizadas. Uma vez que o uso do obturador acarreta em um aumento das incertezas experimentais, foi definido que os experimentos seriam realizados sem seu acionamento.

Figura 4.18: Transmitância normalizada em função da posição z da amostra MZC obtidas com o acionamento do obturador ($\square$) e com este aberto durante o experimento ($\blacksquare$). A linha contínua corresponde ao ajuste da Eq. (2.4.6) aos dados obtidos sem o acionamento do obturador, enquanto a linha tracejada, ao ajuste aos resultados obtidos com seu acionamento.

Posteriormente, a dependência do sinal de absorção não linear foi estudado em função da potência média $\langle P \rangle$ do feixe de excitação. Sem alteração na taxa de repetição, um polarizador em conjunto com uma placa de onda de $\lambda/2$ foi utilizado para alterar a energia de cada pulso incidente na amostra, mantendo fixa a direção do polarizador e alterando a direção do eixo da placa de onda. As curvas de transmitância normalizada são apresentadas na Fig. 4.19(a), enquanto o valor da profundidade do vale $\Delta T_N = T_N(z_{\text{Far}}) - T_N(z = 0)$, ou seja, a diferença entre a transmitância normalizada no foco $z = 0$ e em uma posição distante do foco z_{Far} , é apresentado na Fig. 4.19(b) em função da potência média. Posto que foi verificada a possibilidade da realização de medidas sem o uso do obturador, o procedimento experimental foi inicialmente realizado dessa maneira para as potências entre $5,7 \mu\text{W}$ e $9,7 \mu\text{W}$, de modo que a amplitude da curva de transmitância normalizada aumentou com a potência. A partir daí, o experimento foi realizado acionando o obturador durante as medidas, aumentando a potência de excitação de $16,6 \mu\text{W}$ a $23,2 \mu\text{W}$ e então reduzindo a $5,5 \mu\text{W}$, buscando verificar a reversibilidade do fenômeno. Contudo, conforme pode ser observado na Fig. 4.19(b), a variação na amplitude da curva ΔT_N em função da potência média incidente cresce mais rapidamente para medidas realizadas sem o acionamento do obturador, indicando a presença de efeitos térmicos. Além disso, foi verificada a relação linear entre ΔT_N e $\langle P \rangle$ em medidas realizadas com o acionamento do obturador, uma vez que efeitos cumulativos não estiveram presentes durante as medidas.

Figura 4.19: (a) Transmitância normalizada referente à amostra MZC medida com diferentes valores de potência média $\langle P \rangle$ do feixe de excitação. Medidas foram realizadas sem o uso do obturador ($\blacktriangle$) e com o acionamento do obturador ($\blacktriangledown$). Nesse caso, as linhas correspondem a guias visuais. (b) Amplitude da transmitância normalizada $\Delta T_N = T_N(z_{\text{Far}}) - T_N(z = 0)$ para a amostra MZC. Foram realizadas medidas com o acionamento do obturador ($\square$), aos quais um ajuste linear foi realizado, representado pela linha contínua. Medidas também foram realizadas com o obturador aberto durante o experimento ($\blacksquare$).

Conforme verificado em trabalhos anteriores [54, 56, 113], o aquecimento local devido a absorção do feixe incidente causa um gradiente de temperatura que induz efeitos como a formação de lente térmica bem como o efeito Soret [52], migração de nanopartículas ao longo da direção do gradiente de temperatura. Uma vez que os experimentos foram realizados na configuração aberta, portanto sensíveis a mudanças na absorção, a formação de lente térmica não afeta os resultados obtidos pois causa apenas mudanças na refração da luz. Por outro lado, a migração de partículas para o centro do feixe aumenta a absorção

linear uma vez que o número de absorvedores aumenta. Desse modo, o uso do obturador permite que a amostra fique longos períodos sem ser iluminada, havendo tempo suficiente para que o calor gerado localmente seja difundido e o sistema retorne ao equilíbrio térmico. Por fim, é possível verificar que medidas realizadas com e sem o obturador são coincidentes no caso da menor potência utilizada, em concordância com o resultado apresentado nas Fig. 4.18 e A.7. Neste caso, não houve aquecimento da amostra após pulsos sucessivos, de modo que não foi formado um gradiente térmico que desse origem aos demais fenômenos espúrios. Assim, foi definido que as medidas seriam realizadas sem o uso do obturador, garantindo que a potência utilizada fosse pequena o suficiente para não induzir efeitos térmicos no sistema. Nesse caso, foram utilizados pulsos com energia entre 50 nJ e 100 nJ.

4.4.3 Determinação da seção de choque de absorção de dois fótons

Após a determinação das situações em que os fenômenos térmicos ocorrem, a absorção não linear das amostras foi estudada por meio da técnica de varredura-Z. Experimentos foram realizados sem o uso do obturador, respeitando as condições observadas para evitar efeitos térmicos.

Primeiramente, a absorção de dois fótons por nanopartículas de magnetita dispersas em água foi estudada na ausência de campo magnético externo. A partir dos resultados de transmitância normalizada em função da posição da amostra, apresentados na Fig. 4.20, o coeficiente de absorção de dois fótons α_{2PA} foi determinado. Assim, por meio da Eq. (3.5.1), a seção de choque de absorção de dois fótons foi calculada, de forma que $\sigma_{2PA}^{OS} = 43(5)$ GM.

Os fenômenos de absorção não linear em nanopartículas de magnetita foram estudados no GFCx-IFUSP em diversas ocasiões anteriores [53, 54, 87, 101]. Assim, o resultado obtido pôde ser utilizado a fim de testar a acurácia das medidas realizadas por meio da técnica de varredura-Z durante esse trabalho. Em particular, a seção de choque de absorção de dois fótons foi medida para nanopartículas de magnetita em dispersões coloidais e em filmes finos como $\sigma_{2PA}^{Fe_3O_4} = 50(2)$ GM [54]. Dessa forma, o valor obtido aqui é compatível com o determinado anteriormente, o que atesta a exatidão do sistema de medidas e a reprodutibilidade dos resultados de experimentos realizados com coloides magnéticos.

Figura 4.20: Transmitância normalizada em função da posição z da amostra FluidMAG-OS medida na ausência de campo magnético externo. A linha contínua corresponde ao ajuste do modelo de Sheik-Bahae na configuração aberta aos dados experimentais.

A dependência da absorção de dois fótons por nanopartículas de magnetita com a magnitude de campo magnético aplicado foi determinada previamente [101]. Assim, nesse trabalho foi dado ênfase à determinação da seção de choque de absorção de dois fótons das nanopartículas constituídas por ferrite de manganês e zinco, bem como os efeitos do campo magnético aplicado. Portanto, a transmitância normalizada em função da posição z é apresentada na Fig. 4.21 para as amostras MZS e MZC. Na Fig. 4.21(a) são apresentados os resultados obtidos para nanopartículas MZS na ausência de campo externo e com campo $H = 3100$ Oe aplicado na direção paralela à polarização do feixe, bem como os ajustes de Eq. (2.4.6) para ambos os conjuntos de dados. A Fig. 4.21(b), por outro lado, apresenta os resultados obtidos para o caso $H = 0$ e $H = 3100$ Oe na configuração perpendicular. No caso paralelo, a amplitude dos dados de transmitância normalizada obtidos na presença do campo é maior que aqueles obtidos na ausência. Por outro lado, em medidas realizadas na configuração perpendicular, não foram observadas diferenças significativas. Da mesma forma, na Fig. 4.21(c) são apresentados resultados obtidos para as amostras MZC na ausência de campo e com campo aplicado na direção paralela, enquanto na Fig. 4.21(d) são mostrados resultados obtidos com $H = 0$ e com campo na direção perpendicular. Assim como observado para as amostras MZS, a amplitude da transmitância normalizada obtida em medidas com campo aplicado paralelamente à polarização do laser é maior que a obtida na ausência de campo. Para o caso perpendicular, houve redução da profundidade do vale quando as medidas com e sem campo magnético aplicado foram comparadas.

Figura 4.21: Transmitância normalizada em função da posição z da amostra. São apresentados os resultados obtidos na ausência e presença de campo magnético de magnitude $H = 3100$ Oe para as amostras esféricas na configuração paralela (a) e perpendicular (b), bem como para as amostras cúbicas (c) e (d) nas mesmas condições. As curvas contínuas correspondem aos ajustes da Eq. (2.4.6) às medidas na ausência de campo e as curvas pontilhadas, aos dados obtidos na presença de campo magnético.

Por meio dos ajustes da Eq. (2.4.6) aos dados experimentais apresentados na Fig. 4.21, o coeficiente de absorção de dois fótons α_{2PA} pôde ser determinado. No entanto, para uma comparação adequada das medições, os resultados devem ser normalizados pelo número de absorvedores. Portanto, a seção de choque de absorção de dois fótons σ_{2PA} foi calculada pela Eq. (3.5.1) e os resultados obtidos são apresentados nas Fig. 4.22(a) e Fig. 4.22(b) para as nanopartículas esféricas e cúbicas, respectivamente. Nas figuras, os pontos preenchidos correspondem às medidas obtidas na configuração paralela e os pontos vazados, na configuração perpendicular. É possível observar que, para ambas as nanopartículas, houve um aumento sistemático na seção de choque de absorção de dois fótons para medidas realizadas na configuração paralela, enquanto há uma diminuição no valor obtido em medidas realizadas na configuração perpendicular. Assim, a seção de choque de absorção de dois fótons apresenta uma dependência similar àquela observada para a hiperpolarizabilidade de primeira ordem quando o campo magnético é aplicado. Para ambas as partículas foram

realizados ajustes de funções lineares a cada um dos conjuntos de dados, com o vínculo que o coeficiente linear (σ_{2PA} medida na ausência de campo) fosse o mesmo, independente da polarização do feixe incidente. Isso é, seja x_i o campo magnético aplicado e $y_i^{\parallel}$ e $y_i^{\perp}$ os valores experimentais de seção de choque de absorção de dois fótons obtidos no caso paralelo e perpendicular, respectivamente. Para uma função de ajuste $f(x) = a + b \times x$, com a e b parâmetros de ajuste, pôde-se definir as funções de desvio quadrático:

$$d_1^2 = \left[\sum_i \left(y_i^{\parallel} - a - b_1 \times x_i \right) \right]^2, \quad (4.4.1)$$

$$d_2^2 = \left[\sum_i \left(y_i^{\perp} - a - b_2 \times x_i \right) \right]^2, \quad (4.4.2)$$

de forma que foram buscados os parâmetros a , b_1 e b_2 em que a função erro $err = d_1^2 + d_2^2$ assumisse seu valor mínimo.

Figura 4.22: Seção de choque de absorção de dois fótons para as nanopartículas MZS (a) e MZC (b) em função do campo magnético aplicado. Medidas foram realizadas na configuração paralela e perpendicular. As linhas contínuas correspondem aos ajustes lineares realizados.

A seção de choque de absorção de dois fótons σ_{2PA} calculada na ausência de campo para as amostras MZS apresentou valor compatível com aquele determinado para as nanopartículas MZC, isto é, $\sigma_{2PA}^{\circ} = 18(1)$ GM e $\sigma_{2PA}^{\square} = 17(1)$ GM. Assim como o verificado para a atenuação linear, apresentada na Fig. 4.6, a seção de choque de absorção de dois fótons foi independente da forma e do tamanho da nanopartícula.

Os valores da seção de choque de absorção de dois fótons medidos para as amostras MZS e MZC, $\sigma_{2PA}^{\circ} = 18(1)$ GM e $\sigma_{2PA}^{\square} = 17(1)$ GM, respectivamente, correspondem a cerca de metade do valor verificado para as nanopartículas de magnetita, $\sigma_{2PA}^{OS} = 43(5)$ GM. Nas nanopartículas estudadas, transições eletrônicas que ocorrem na faixa de energias usada nesse trabalho (para um fóton de 800 nm, $E_f = 1,55$ eV, de forma que transições devidas a absorção de dois fótons apresentam energia em torno de 3,11 eV) correspondem a transições entre íons de Fe^{2+} em sítios octaédricos e íons Fe^{3+} em sítios tetraédricos da estrutura do espinélio [119, 120], $[Fe^{2+}]t_{2g} \rightarrow (Fe^{2+})e$, chamadas de transferência de cargas inter-valência (*intervalence charge transfer*, IVCT). Nessa representação, diminui-se uma unidade na carga do íon destino. No caso das ferrites, os íons Fe^{2+} são substituídos por outros cátions divalentes, ou seja, íons Mn^{2+} e Zn^{2+} , modificando as energias e a probabilidade de transição. Contudo transições IVCT $[M^{2+}] \rightarrow [Fe^{2+}]e$ foram identificadas em ferrites de níquel e cobalto [121] com separação entre bandas menores que a energia de 3,11 eV, portanto uma transição possível nesse caso. Além disso, foram verificadas transferência de cargas inter-subrede (*intersublattice charge transfer*, ISCT) com energias de transição menores que 3,11 eV, $(Fe^{3+})t_2 \rightarrow [Fe^{2+}]t_{2g}$, que envolvem dois íons Fe^{3+} em diferentes sítios cristalográficos [120, 121]. Sendo assim, a redistribuição catiônica, que resulta na estrutura do espinélio parcialmente invertido, influencia diretamente as transições possíveis e, portanto, no valor da seção de choque de absorção de dois fótons. Ferrites de zinco e de manganês e zinco foram estudadas, verificando a distribuição de íons de zinco em sítios octaédricos, resultando em uma quantidade correspondente de íons de ferro em sítios tetraédricos [122, 123]. Uma vez que o processo de síntese das nanopartículas MZS e MZC foi o mesmo, com exceção da alteração da morfologia, é esperado que a redistribuição catiônica ocorra de modo semelhante, pois inversão está associada ao processo de síntese, não ao tamanho das NPs ou a efeitos de superfície [67, 68]. Isso é corroborado pelo valor compatível da seção de choque de absorção de dois fótons medido para as nanopartículas MZS e MZC.

4.5 Efeitos do campo magnético nas propriedades ópticas

Os resultados obtidos nos experimentos de espalhamento hiper Rayleigh e varredura-Z na ausência de campo externo e com campo aplicado, em ambas as configurações paralela e perpendicular, estão resumidos na Tab. 4.2 para as nanopartículas FluidMAG-OS, MZS e MZC.

Tabela 4.2: Hiperpolarizabilidade de primeira ordem β e seção de choque de absorção de dois fótons α_{2PA} referentes às nanopartículas FluidMAG-OS, MZS e MZC. Os valores apresentados foram obtidos na ausência de campo magnético e com campo aplicado nas direções perpendicular ($\perp$) e paralela ($\parallel$) à direção de polarização da luz. A média ponderada dos parâmetros nas duas direções e a anisotropia são apresentadas.

	FluidMAG-OS	MZS	MZC
$\beta_0 (\times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu})$	8,5(1)	9,5(2)	7,8(1)
$\beta_{\parallel} (\times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu})$	9,8(2)	10,1(2)	8,1(2)
$\beta_{\perp} (\times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu})$	8,1(1)	9,3(3)	7,4(1)
$\langle \beta \rangle (\times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu})$	8,6(1)	9,6(3)	7,7(2)
$\delta\beta$ (%)	17(2)	8(3)	8(2)
$\sigma_{2PA}(H = 0 \text{ Oe})$ (GM)	43(5)	18(1)	17(1)
$\sigma_{2PA\parallel}(H = 3100 \text{ Oe})$ (GM)	—	21(1)	21(1)
$\sigma_{2PA\perp}(H = 3100 \text{ Oe})$ (GM)	—	16(1)	15(1)
$\langle \sigma_{2PA} \rangle$ (GM)	—	18,1(7)	17,2(7)
$\delta\sigma_{2PA}$ (%)	—	23(6)	27(6)

Quando ferrofluidos são submetidos a campos magnéticos uniformes, o momento magnético de cada nanopartícula é orientado à direção do campo aplicado. Como as nanopartículas estão em solução, com liberdade de movimentos, o mecanismo principal de alinhamento ao campo externo é o mecanismo Browniano, de modo que há alinhamento do eixo de fácil magnetização às linhas de campo. O tempo característico de orientação das NPs é da ordem de centenas de microsegundos [30, 31]. Uma vez que as nanopartículas são monocristalinas, há o alinhamento de planos cristalográficos do material. Portanto, as diferenças verificadas nos parâmetros ópticos não lineares mostrados nas Fig. 4.15 a Fig. 4.22 são devidas ao alinhamento dos planos cristalográficos e, conseqüentemente, à anisotropia do sistema. Na configuração paralela os parâmetros não lineares β e σ_{2PA} são medidos em uma direção cristalográfica paralela ao momento magnético das NPs, enquanto na configuração perpendicular, ao valor médio das outras duas direções ortogonais ao eixo fácil e entre si. Sistemas formados por nanopartículas magnéticas similares na forma de filmes finos não apresentaram diferenças nas propriedades ópticas não lineares uma vez que estavam imobilizadas [101]. Por outro lado, a anisotropia pôde ser verificada quando as NPs estiveram dispersas em soluções coloidais [101], demonstrando o fato de que os fenômenos observados se devem à rotação das nanopartículas. Além disso, a formação de estruturas alongadas, como agulhas, não altera os parâmetros ópticos uma vez que não há coalescência das nanopartículas, apenas organização ao longo de uma direção preferencial.

Em medidas de atenuação da luz não foram observadas alterações devido ao campo magnético no intervalo definido pelas incertezas experimentais, apesar de ser esperado que as nanopartículas apresentem alguma anisotropia na absorção. Do mesmo modo, a formação de aglomerados de nanopartículas tende a aumentar a intensidade de luz espalhada, o que resultaria na alteração do espectro de atenuação. O fato das alterações não terem sido verificadas está em concordância com os resultados obtidos por espalhamento de raios X a baixos ângulos, uma vez que apenas pequenas estruturas estão sendo formadas devido ao campo magnético externo.

A presença do campo magnético alterou visivelmente os parâmetros ópticos não lineares β , medido para as três amostras, e σ_{2PA} , medido para as partículas MZS e MZC. Os valores medidos das duas grandezas aumentou nos casos em que o campo magnético foi paralelo à polarização do laser e decresceram quando foram aplicadas perpendicularmente ao estado de polarização do feixe, independentemente da forma da nanopartícula. Assim, pôde-se calcular a anisotropia da hiperpolarizabilidade de primeira ordem $\delta\beta = (\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) / \beta_{\parallel}$ referente às nanopartículas de magnetita FluidMAG-OS $\delta\beta^{OS} = 17(2)\%$, às nanopartículas esféricas $\delta\beta^{\circ} = 8(3)\%$ e cúbicas, $\delta\beta^{\square} = 8(2)\%$. Do mesmo modo, a anisotropia da seção de choque de absorção de dois fótons $\delta\sigma_{2PA} = (\sigma_{2PA\parallel} - \sigma_{2PA\perp}) / \sigma_{2PA\parallel}$ também foi calculada, sendo $\delta\sigma_{2PA}^{\circ} = 23(6)\%$ para nanopartículas esféricas e $\delta\sigma_{2PA}^{\square} = 27(6)\%$ para as cúbicas. Portanto, pôde ser verificado que as nanopartículas apresentam anisotropia nos parâmetros ópticos não lineares. Para as nanopartículas de ferrite de manganês e zinco, a anisotropia da hiperpolarizabilidade e da seção de choque de absorção de dois fótons é independente da forma da nanopartícula. De acordo com os resultados obtidos nos experimentos de SAXS, o momento magnético das nanopartículas cúbicas está ao longo da diagonal principal dos cubos, sendo que campos magnéticos maiores que 600 Oe são suficientes para induzir o alinhamento das nanopartículas ao longo dessa direção. Assim, campos magnéticos de magnitudes utilizadas nesse trabalho são suficientes para alinhar os planos cristalográficos tanto das partículas MZS como MZC, de forma que a anisotropia nos parâmetros foi a mesma.

A presença de campo magnético resultou no alinhamento de planos cristalográficos do material. As medidas na configuração paralela correspondem às projeções dos tensores não lineares na direção paralela ao eixo de fácil magnetização, enquanto medidas na configuração perpendicular correspondem à média das projeções ao longo das outras duas direções ortogonais. Na ausência de campo magnético, por outro lado, o valor medido corresponde à média da projeção dos tensores ao longo das três dimensões, uma vez que o nanopartículas são orientadas aleatoriamente. Isso pode ser verificado calculando o valor médio da hiperpolarizabilidade, ou seja, $\langle\beta\rangle = \frac{1}{3}(\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp})$. Assim, para as amostras de magnetita $\langle\beta\rangle^{OS} = 8,6(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto para as amostras MZS, $\langle\beta\rangle^{\circ} = 9,6(3) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ e MZC, $\langle\beta\rangle^{\square} = 7,7(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$. Em todos os casos, os valores médios calculados são compatíveis com os valores medidos para os sistemas na

ausência de campo magnético. Assim, a hipótese que alterações nas propriedades ópticas não lineares medidas estão relacionadas à anisotropia do sistema é suportada. Portanto, o efeito do campo magnético consiste em orientar as nanopartículas em solução, permitindo medidas ao longo das diferentes direções cristalográficas.

5

Considerações finais

5.1 Conclusões

As propriedades ópticas de nanopartículas magnéticas constituídas de magnetita, Fe_3O_4 , FluidMAG-OS, e ferrite de manganês e zinco, $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_3\text{O}_4$, contendo nanopartículas esféricas (MZS) ou cúbicas (MZC), foram estudadas. Para tanto, as técnicas de espalhamento hiper Rayleigh (HRS) e varredura-Z (ZS) foram utilizadas, determinando a hiperpolarizabilidade de primeira ordem β das nanopartículas, assim como a seção de choque de absorção de dois fótons $\alpha_{2\text{PA}}$. Além disso, o espectro de atenuação linear, composto pela absorção e o espalhamento da radiação, foi medido. A distribuição de tamanhos e a forma das nanopartículas foram estudadas por meio da técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS). Posto que cada nanopartícula possui um único momento magnético e está livre para girar na solução, tais experimentos foram realizados na presença de campo magnético uniforme, que induz o alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas à direção do campo.

Propriedades estruturais das nanopartículas foram estudadas por meio da técnica de SAXS a fim de determinar a forma e distribuição de tamanhos das NPs em solução. A partir do padrão bidimensional de espalhamento medido foi obtida uma curva unidimensional de intensidade de espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q . A análise dos resultados levou à conclusão que, para as amostras MZS, esféricas, o raio equivale a $R_0 = 66,0(2) \text{ \AA}$ e o desvio padrão relativo da distribuição de tamanho a $\sigma_{\text{Rel}} = 0,23(1)$. Por outro lado, os resultados de ajuste para amostras MZC indicam que a forma das nanopartículas corresponde a um cubo com vértices arredondados. A dimensão característica, isso é, a metade do tamanho do cubo, foi determinada como $R_0 = 48(6) \text{ \AA}$ e a largura relativa da distribuição como $\sigma_{\text{Rel}} = 0,32(1)$.

Uma vez determinadas a forma e tamanho das nanopartículas, medidas de espalhamento de raios X foram realizadas na presença de campos magnéticos uniformes, com magnitudes entre 0 Oe e 3200 Oe. Em medidas realizadas com campo magnético de magnitude $H = 3200 \text{ Oe}$ foram formadas estruturas de cerca de $\sim 26 \text{ nm}$ de largura, cujo o comprimento total é maior que a resolução do equipamento. No caso das nanopartículas cúbicas, um efeito interessante pôde ser observado. Para $H = 0$ e $H = 600 \text{ Oe}$,

o tamanho característico da nanopartícula R_0 , metade do lado do cubo, foi da ordem de 48 Å. Contudo, campos de maior magnitude aparentemente induzem o aumento do tamanho característico para 68 Å. Uma vez que o tamanho cristalino da nanopartícula não é afetado pela presença de campo magnético, esse efeito é devido a orientação dos cubos, que podem apresentar diferentes dimensões de acordo com a orientação considerada. Dessa forma, considerações geométricas simples permitem a conclusão que, sob ação de campo magnético, as nanopartículas MZC são alinhadas ao longo da diagonal principal do cubo, resultando no aumento da dimensão característica projetada no resultado de espalhamento.

A técnica de espalhamento hiper Rayleigh (HRS) foi utilizada para a determinação da hiperpolarizabilidade de primeira ordem, β . Buscando verificar a existência de fenômenos térmicos durante as medidas, o sinal de espalhamento não linear pelas amostras FluidMAG-OS foi estudado em diferentes valores da taxa de repetição do chaveador-Q do laser, entre 5 Hz e 800 Hz. Foi verificado que fenômenos físicos de origem térmica, devidos a efeitos cumulativos, não estavam presentes em medidas realizadas com taxas de repetição equivalentes a 5 Hz, 10 Hz, 30 Hz e 50 Hz. Assim, os resultados da intensidade espalhada $I(2\omega)$ em função da intensidade incidente $I(\omega)$ não foram alteradas nesses casos. Por outro lado, nas medições a 300 Hz, 500 Hz e 800 Hz foi clara a alteração dos resultados, evidenciando que efeitos cumulativos estiveram presentes durante os experimentos. Por fim, em medidas realizadas a 100 Hz foi possível observar uma tendência nos resultados obtidos, indicando que a relação quadrática não foi adequada para descrevê-los. Portanto, foram realizadas medidas de espalhamento não linear em função da concentração de unidades espalhadoras das nanopartículas FluidMAG-OS, MZS e MZC com a taxa de repetição do chaveador-Q equivalente a 30 Hz.

Além disso, mesmo para baixas taxas de repetição, o modelo que descreve a intensidade espalhada em função da incidente, que segue uma relação quadrática, não foi adequado para descrever todos os dados experimentais adquiridos. Nos resultados obtidos para as amostras FluidMAG-OS, apenas a parte final do trem de pulsos foi bem descrita pelo modelo quadrático, indicando a existência de algum fenômeno físico com dinâmica da ordem de uma centena de nanosegundos, até atingir um regime estacionário. A partir desse momento, o processo de espalhamento não linear passou a ser o único fenômeno físico em ocorrência, de modo que o modelo passou a ser adequado para descrever os dados experimentais. Por outro lado, para as amostras MZS e MZC, a parte inicial do trem de pulsos foi adequadamente descrita pelo modelo quadrático, indicando que o fenômeno verificado para as amostras FluidMAG-OS não estavam presentes. Dessa forma, os resultados obtidos referentes às amostras de magnetita foram analisados levando em conta apenas a parte final do trem de pulsos, enquanto para as amostras MZS e MZC, a parte inicial foi analisada.

Soluções de nanopartículas magnéticas foram estudadas em diferentes concentrações na ausência e sob influência de campo magnético. As medidas foram realizadas tanto com a polarização do laser paralela ao campo magnético, quanto na condição perpendicular. Assim, foram determinadas para a amostra FluidMAG-OS as hiperpolarizabilidades na ausência de campo $\beta^{OS} = 8,5(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, na presença de campo na configuração paralela $\beta_{\parallel}^{OS} = 9,8(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ e na configuração perpendicular $\beta_{\perp}^{OS} = 8,1(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$. De maneira similar, para as nanopartículas de ferrite de manganês e zinco foram determinadas as hiperpolarizabilidades das nanopartículas esféricas $\beta^{\circ} = 9,5(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ na ausência de campo, $\beta_{\parallel}^{\circ} = 10,1(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ com o campo na configuração paralela e $\beta_{\perp}^{\circ} = 9,3(3) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ na configuração perpendicular. Para as nanopartículas cúbicas, na ausência de campo $\beta^{\square} = 7,8(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto a hiperpolarizabilidade equivale a $\beta_{\parallel}^{\square} = 8,1(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ com o campo na direção paralela e a $\beta_{\perp}^{\square} = 7,4(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ na direção perpendicular. Em todos os casos, foi verificado que medidas realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente à polarização do laser resultaram em um aumento do valor da hiperpolarizabilidade. No entanto, em medidas com o campo aplicado na direção perpendicular, uma diminuição sistemática dos valores medidos foi observada.

Sob a ação de campo magnético, as nanopartículas tendem a alinhar os momentos magnéticos individuais ao campo externo, bem como formar pequenos agregados lineares. Assim, as diferenças na hiperpolarizabilidade medida podem ser entendidas como uma consequência do alinhamento de planos cristalográficos do material e à anisotropia do sistema. Em medidas na configuração paralela, a hiperpolarizabilidade medida corresponde à hiperpolarizabilidade ao longo da direção de fácil magnetização, enquanto que na configuração perpendicular, corresponde à média sobre as outras duas orientações, perpendiculares entre si e ao eixo de fácil magnetização. Na ausência de campo externo, a medida corresponde à média sobre todas as orientações possíveis, o que pode ser verificado calculando o valor médio da hiperpolarizabilidade na presença de campo, ou seja, $\langle \beta \rangle = \frac{1}{3} (\beta_{\parallel} + 2\beta_{\perp})$. Assim, para as amostras de magnetita $\langle \beta \rangle^{OS} = 8,6(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, para as amostras MZS, $\langle \beta \rangle^{\circ} = 9,6(3) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$ e MZC, $\langle \beta \rangle^{\square} = 7,7(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$. Os valores calculados são compatíveis com os valores medidos para os sistemas na ausência de campo magnético, indicando a anisotropia do sistema. Contudo, a anisotropia da hiperpolarizabilidade $\delta\beta = (\beta_{\parallel} - \beta_{\perp}) / \beta_{\parallel}$ das nanopartículas de magnetita foi maior que para as nanopartículas de ferrite de manganês e zinco, sendo $\delta\beta^{OS} = 17(2)\%$, enquanto $\delta\beta^{\circ} = 8(3)\%$ para nanopartículas esféricas e $\delta\beta^{\square} = 8(2)\%$ para as cúbicas.

A fim de estudar propriedades ópticas não lineares de terceira ordem das nanopartículas, como a absorção de dois fótons, a técnica de varredura-Z foi utilizada na configuração aberta. A existência de fenômenos térmicos, de origem cumulativa, foi verificada em trabalhos anteriores e, a fim de reduzir seus efeitos, foi adicionado um obturador eletromecânico ao longo do caminho do feixe. Dessa forma, medidas preliminares foram

realizadas utilizando pulsos de comprimento de onda de 800 nm e largura temporal de 76 fs, à taxa de repetição de 100 Hz com o obturador no caminho do feixe, permanecendo fechado durante 2 s, para então ser aberto por 10 ms. Isso garante a passagem de um único pulso nesse intervalo. Os resultados obtidos foram equivalentes levando em conta os erros experimentais. Portanto, em medidas realizadas sem o obturador, nessas condições, não existem efeitos térmicos de origem cumulativa. Visto que as incertezas experimentais nesse caso são menores, foi definido que os experimentos seriam realizados sem o uso do obturador. Assim como nos experimentos anteriores, os efeitos de campo magnético externo sobre as propriedades ópticas das nanopartículas de ferrite de manganês e zinco foram determinados. Na configuração paralela a amplitude do sinal foi aumentada, enquanto na perpendicular, uma redução da profundidade do vale pôde ser observada.

A seção de choque de absorção de dois fótons σ_{2PA} determinada para as nanopartículas de magnetita foi $\sigma_{2PA}^{OS} = 43(5)$ GM, maior que o valor calculado para as nanopartículas MZS e MZC, que foram compatíveis entre si, sendo $\sigma_{2PA}^{\circ} = 18(1)$ GM para as amostras esféricas e $\sigma_{2PA}^{\square} = 17(1)$ GM para as cúbicas. A seção de choque de absorção de dois fótons calculada quando o campo de maior magnitude, $H = 3100$ Oe, foi aplicado na configuração paralela foi $\sigma_{2PA\parallel}^{\circ} = 21(1)$ GM para as amostras MZS e $\sigma_{2PA\parallel}^{\square} = 21(1)$ GM para a MZC. Com o campo aplicado na configuração perpendicular, foi verificado que $\sigma_{2PA\perp}^{\circ} = 16(1)$ GM para as amostras MZS e, para as MZC, $\sigma_{2PA\perp}^{\square} = 15(1)$ GM. O fato dos valores calculados para a seção de choque de absorção de dois fótons das nanopartículas MZS e MZC serem os mesmos no intervalo definido pelas incertezas experimentais está de acordo com o resultado de atenuação linear obtido, o que indica que a forma das nanopartículas não altera as transições eletrônicas do material. A alteração no valor da seção de choque de absorção de dois fótons é devida à anisotropia do material, o que pode ser verificado pelo cálculo do valor médio de σ_{2PA} na presença de campo, $\langle \sigma_{2PA} \rangle = \frac{1}{3} (\sigma_{2PA\parallel} + 2\sigma_{2PA\perp})$, sendo $\langle \sigma_{2PA}^{\circ} \rangle = 18,1(7)$ GM para as amostras MZS e $\langle \sigma_{2PA}^{\square} \rangle = 17,2(7)$ GM para as MZC, valores compatíveis com o resultado medido na ausência de campo, em que as nanopartículas estão aleatoriamente orientadas.

Portanto, o presente trabalho contribuiu para a compreensão de propriedades ópticas não lineares de nanopartículas magnéticas, que poderão ser utilizadas futuramente para o desenvolvimento de novos dispositivos optofluidicos, com a possibilidade de atuação sobre seu funcionamento por meio de campos magnéticos. Além disso, procedimentos experimentais para o estudo de demais propriedades ópticas não lineares dessas nanopartículas foram definidos, permitindo a identificação de efeitos térmicos que influenciam os dados obtidos e propondo métodos para evitá-los.

5.2 Perspectivas

Trabalhos futuros poderão ser desenvolvidos buscando aprimorar os resultados obtidos. A síntese de nanopartículas com baixa dispersão de tamanhos permite o estudo das propriedades ópticas em função do diâmetro das partículas em solução. Para soluções com ampla distribuição de tamanhos essa análise não é adequada. A caracterização da hiperpolarizabilidade em função do tamanho das nanopartículas permite, por exemplo, a determinação da contribuição de efeitos de superfície e do volume das nanopartículas para o sinal não linear. Com isso, contribuições dipolares ou de ordem superiores podem ser avaliadas [124].

Demais propriedades ópticas das nanopartículas podem ser estudadas a fim de promover maior compreensão sobre a estrutura eletrônica desses materiais, como por exemplo a dinâmica eletrônica e o tempo de vida do estado excitado. Experimentos preliminares da absorção transiente foram realizados com as nanopartículas de ferrite de manganês e zinco e são apresentados a seguir. Buscou-se determinar o tempo de relaxação após excitação por um feixe de 390 nm, comprimento de onda no qual as nanopartículas apresentam alta absorção. Após a excitação, foram realizadas medidas da absorção transiente utilizando um feixe de prova super-contínuo de luz branca (470 nm a 680 nm), formado por pulsos ultrarrápidos. Nesse caso, a radiação transmitida pela amostra foi detectada por um espectrofotômetro e calculada a transmitância normalizada, $T_N = T_{ON}/T_{OFF}$, em que T_{ON} é a transmitância pela amostra após a excitação pelo pulso de bombeio de T_{OFF} a transmitância sem a irradiação pelo pulso de bombeio.

Portanto, é apresentada na Fig. 5.1 a dinâmica temporal de transmissão da luz por nanopartículas MZS, com resolução temporal de 0,1 ps, sendo que no eixo x é apresentado o intervalo entre o feixe de excitação e o de prova, no eixo y o comprimento de onda do feixe de prova e o mapa de cores corresponde à transmitância normalizada, segundo a escala apresentada. Intervalos negativos observados na Fig. 5.1 correspondem ao caso em que o feixe de prova atinge a amostra anteriormente ao feixe de excitação, portanto a transmitância normalizada nesse caso equivale a $T_N = 1$. É possível observar que a região em que $T_N = 1$ sofre um desvio para maiores valores de t a medida que o comprimento de onda do feixe de prova aumenta. Isso evidencia a dispersão temporal do pulso, ou *chirp*. A distância percorrida pelo feixe de prova é então aumentada, de forma que esse interaja com a amostra após o feixe de bombeio. Nesse caso, uma diminuição na transmitância é observada devido à absorção por elétrons no estado excitado (ESA, de *excited state absorption*). O efeito de ESA nessa faixa temporal decai de forma rápida, contudo a transmitância normalizada não retorna à unidade.

A fim de caracterizar o tempo de decaimento, a evolução da absorção $\Delta A = -\log_{10}(T_N)$ para o comprimento de onda $\lambda = 610$ nm é apresentado na Fig. 5.2(a) e Fig. 5.2(b) referentes às nanopartículas esféricas (MZS) e cúbicas (MZC), respectivamente. Em ambos

Figura 5.1: Evolução temporal da transmitância normalizada T_N para nanopartículas MZS, para comprimentos de onda entre 470 nm e 680 nm.

os casos é observado um rápido decaimento, exponencial, deslocado da origem pois um platô é observado para $t \gtrsim 4$ ps, associado com um decaimento muito mais lento. Sendo assim, o tempo característico do decaimento da componente rápida foi definido como $\tau^\circ = 0,9(1)$ ps para nanopartículas esféricas e $\tau^\square = 0,7(1)$ ps para as cúbicas, de forma que os valores são compatíveis levando em conta as incertezas do ajuste.

A existência de diferentes tempos característicos de decaimento, relacionados com diversos processos possíveis de relaxação, foi observada em nanopartículas metálicas [125, 126], de óxido de ferro (γ - e α - Fe_2O_3) [127], bem como em nanopartículas semicondutoras [128]. A dinâmica de elétrons excitados em nanopartículas de Fe_2O_3 foi estudada com duas diferentes moléculas adsorvidas à superfície das NP e a absorção transiente observada foi a mesma que de nanopartículas sem revestimento [127], o que indica que os surfactantes não influenciam significativamente a dinâmica eletrônica das nanopartículas.

Elétrons excitados por uma radiação de maior energia que aquela da separação entre bandas termalizam rapidamente (< 100 fs) para a base da banda superior, ou banda de condução. Assim, sua contribuição para o sinal de absorção transiente não é significativa [127]. Por outro lado, éxcitons e elétrons termalizados podem contribuir para o sinal observado. A componente de decaimento rápido, da ordem de 1 ps, foi observada em diversos casos [125–129], sendo proposto como interpretação a aniquilação éxciton – éxciton ou recombinação de elétron e buraco [127, 128]. Assim como reportado para pontos quânticos de CdS and $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ [128] e ZnO [129], a componente de decaimento rápido é dependente da energia do feixe de bombeio, sendo que a redução da energia incidente induz apenas a componente lenta de decaimento, o que sugere que o decaimento rápido

Figura 5.2: Evolução temporal da absorção do estado excitado para as amostras MZS (a) e MZC (b), para o comprimento de onda de 610 nm. Uma função exponencial de decaimento deslocada da origem foi ajustada aos dados experimentais.

é devido a interações do tipo éxciton – éxciton, em que há interação entre dois éxcitons e recombinação de um deles, transferindo energia para o outro. Por outro lado, a componente lenta de decaimento (> 200 ps) é comumente associada a portadores de carga presos na banda de condução [127, 128].

Bibliografia

- [1] Rosensweig, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Dover edition. Mineola, New York: Dover Publications, Inc, 2014 (Págs. 19, 23).
- [2] Stephen, P. “Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles”. Pat. americana 3215572A. 1963 (Pág. 19).
- [3] Scherer, C. e Figueiredo Neto, A. M. “Ferrofluids: properties and applications”. *Brazilian Journal of Physics*, **35**:3 (2005), 718–727 (Págs. 19, 23).
- [4] Ito, A., Shinkai, M., Honda, H. e Kobayashi, T. “Medical application of functionalized magnetic nanoparticles”. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **100**:1 (2005), 1–11 (Pág. 19).
- [5] Banerjee, R. *et al.* “Nanomedicine: magnetic nanoparticles and their biomedical applications”. *Current medicinal chemistry*, **17**:27 (2010), 3120–3141 (Pág. 19).
- [6] Psaltis, D., Quake, S. R. e Yang, C. “Developing optofluidic technology through the fusion of microfluidics and optics”. *Nature*, **442**:7101 (2006), 381–386 (Pág. 19).
- [7] Monat, C., Domachuk, P. e Eggleton, B. J. “Integrated optofluidics: A new river of light”. *Nature Photonics*, **1**:2 (2007), 106–114 (Pág. 19).
- [8] Fainman, Y., ed. *Optofluidics: fundamentals, devices, and applications*. Biophotonics series. OCLC: ocn277205889. New York: McGraw-Hill, 2010 (Pág. 19).
- [9] Schmidt, H. e Hawkins, A. R. “The photonic integration of non-solid media using optofluidics”. *Nature Photonics*, **5**:10 (2011), 598–604 (Pág. 19).
- [10] Zeltner, R., Xie, S., Pennetta, R. e Russell, P. S. “Broadband, Lensless, and Optomechanically Stabilized Coupling into Microfluidic Hollow-Core Photonic Crystal Fiber Using Glass Nanospikes”. *ACS Photonics*, **4**:2 (2017), 378–383 (Pág. 19).
- [11] Gao, R., Lu, D.-F., Zhang, M.-Y. e Qi, Z.-M. “Optofluidic Immunosensor Based on Resonant Wavelength Shift of a Hollow Core Fiber for Ultratrace Detection of Carcinogenic Benzo[a]pyrene”. *ACS Photonics*, **5**:4 (2018), 1273–1280 (Pág. 19).
- [12] Horng, H. E. *et al.* “Designing optical-fiber modulators by using magnetic fluids”. *Optics Letters*, **30**:5 (2005), 543 (Pág. 19).
- [13] Pu, S. *et al.* “Fiber-optic evanescent field modulator using a magnetic fluid as the cladding”. *Journal of Applied Physics*, **99**:9 (2006), 093516 (Pág. 19).
- [14] Ge, J., Hu, Y. e Yin, Y. “Highly Tunable Superparamagnetic Colloidal Photonic Crystals”. *Angewandte Chemie International Edition*, **46**:39 (2007), 7428–7431 (Pág. 19).
- [15] Liu, Y. *et al.* “All-optical tuning of a magnetic-fluid-filled optofluidic ring resonator”. *Lab on a Chip*, **14**:16 (2014), 3004 (Pág. 19).

- [16] El Amili, A., Souza, M. C. M. M., Vallini, F., Frateschi, N. C. e Fainman, Y. “Magnetically controllable silicon microring with ferrofluid cladding”. *Optics Letters*, **41**:23 (2016), 5576–5579 (Pág. 19).
- [17] Candiani, A., Konstantaki, M., Margulis, W. e Pissadakis, S. “Optofluidic magnetometer developed in a microstructured optical fiber”. *Optics Letters*, **37**:21 (2012), 4467–4469 (Pág. 20).
- [18] Lv, R.-Q., Zhao, Y., Wang, D. e Wang, Q. “Magnetic Fluid-Filled Optical Fiber Fabry–Pérot Sensor for Magnetic Field Measurement”. *IEEE Photonics Technology Letters*, **26**:3 (2014), 217–219 (Pág. 20).
- [19] Deng, M., Huang, C., Liu, D., Jin, W. e Zhu, T. “All fiber magnetic field sensor with Ferrofluid-filled tapered microstructured optical fiber interferometer”. *Optics Express*, **23**:16 (2015), 20668 (Pág. 20).
- [20] Jiang, Z. *et al.* “High-sensitivity vector magnetic field sensor based on side-polished fiber plasmon and ferrofluid”. *Optics Letters*, **43**:19 (2018), 4743 (Pág. 20).
- [21] Dai, Q.-F. *et al.* “All-optical switching mediated by magnetic nanoparticles”. *Optics Letters*, **35**:2 (2010), 97 (Pág. 20).
- [22] Gu, Y., Valentino, G. e Mongeau, E. “Ferrofluid-based reconfigurable optofluidic switches for integrated sensing and digital data storage”. *Applied Optics*, **53**:4 (2014), 537–543 (Pág. 20).
- [23] Horng, H. E. *et al.* “Tunable optical switch using magnetic fluids”. *Applied Physics Letters*, **85**:23 (2004), 5592–5594 (Pág. 20).
- [24] Nair, S. S., Thomas, J., Suchand Sandeep, C. S., Anantharaman, M. R. e Philip, R. “An optical limiter based on ferrofluids”. *Applied Physics Letters*, **92**:17 (2008), 171908 (Págs. 20, 21).
- [25] Duduś, A., Blue, R. e Uttamchandani, D. “Single-mode fiber variable optical attenuator based on a ferrofluid shutter”. *Applied Optics*, **54**:8 (2015), 1952–1957 (Pág. 20).
- [26] Pang, L. *et al.* “High stable polarization-insensitive Er-doped Q-switched fiber laser with iron oxide nanoparticles as saturable absorber”. *Optics & Laser Technology*, **113** (2019), 379–383 (Pág. 20).
- [27] Li, N. *et al.* “Fe₃O₄ nanoparticles as the saturable absorber for a mode-locked fiber laser at 1558 nm”. *Laser Physics Letters*, **16**:6 (2019), 065102 (Pág. 20).
- [28] Cullity, B. D. e Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*. New York, NY: John Wiley e Sons, 2011 (Págs. 20, 23–25, 27).
- [29] Guimarães, A. P. *Principles of nanomagnetism*. Nanoscience and technology. OCLC: ocn416295448. Heidelberg [Germany] ; New York: Springer, 2009 (Págs. 20, 23–25, 54).
- [30] Kötz, R., Fannin, P. C. e Trahms, L. “Time domain study of Brownian and Néel relaxation in ferrofluids”. *Journal of magnetism and magnetic materials*, **149**:1 (1995), 42–46 (Págs. 20, 25, 91).
- [31] Kötz, R., Weitschies, W., Trahms, L. e Semmler, W. “Investigation of Brownian and Néel relaxation in magnetic fluids”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **201**:1 (1999), 102–104 (Págs. 20, 25, 91).

- [32] Liu, P., de Folter, J. W. J., Petukhov, A. V. e Philipse, A. P. “Reconfigurable assembly of superparamagnetic colloids confined in thermo-reversible microtubes”. *Soft Matter*, **11**:31 (2015), 6201–6211 (Pág. 20).
- [33] Clays, K. e Persoons, A. “Hyper-Rayleigh scattering in solution”. *Physical Review Letters*, **66**:23 (1991), 2980–2983 (Págs. 20, 32, 34, 50).
- [34] Clays, K. e Persoons, A. “Hyper-Rayleigh scattering in solution”. *Review of Scientific Instruments*, **63**:6 (1992), 3285–3289 (Págs. 20, 32, 50).
- [35] Sheik-bahae, M., Said, A. A. e Van Stryland, E. W. “High-sensitivity, single-beam n_2 measurements”. *Optics Letters*, **14**:17 (1989), 955 (Págs. 20, 39, 43).
- [36] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J. e Van Stryland, E. W. “Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam”. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **26**:4 (1990), 760–769 (Págs. 20, 39, 43).
- [37] Christodoulides, D. N., Khoo, I. C., Salamo, G. J., Stegeman, G. I. e Van Stryland, E. W. “Nonlinear refraction and absorption: mechanisms and magnitudes”. *Advances in Optics and Photonics*, **2**:1 (2010), 60 (Pág. 20).
- [38] Wu, K. T., Yao, Y. D., Wang, C. R. C., Chen, P. F. e Yeh, E. T. “Magnetic field induced optical transmission study in an iron nanoparticle ferrofluid”. *Journal of Applied Physics*, **85**:8 (1999), 5959–5961 (Pág. 20).
- [39] Nair, S. S., Rajesh, S., Abraham, V., Anantharaman, M. e Nampoori, V. “Magnetic field-induced cluster formation and variation of magneto-optical signals in zinc-substituted ferrofluids”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **305**:1 (2006), 28–34 (Pág. 20).
- [40] Li, J. *et al.* “Field modulation of light transmission through ferrofluid film”. *Applied Physics Letters*, **91**:25 (2007), 253108 (Pág. 20).
- [41] Sakhnini, L. e El-Hilo, M. “Time dependence of light transmission in nanoparticle ferrofluids”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**:9 (2010), 1669–1672 (Pág. 20).
- [42] Matuo, C. Y., Bourdon, A., Bee, A. e Figueiredo Neto, A. M. “Surface-induced ordering in ionic and surfacted magnetic fluids”. *Physical Review E*, **56**:2 (1997), R1310–R1313 (Pág. 21).
- [43] Philip, J. e Laskar, J. M. “Optical Properties and Applications of Ferrofluids—A Review”. *Journal of Nanofluids*, **1**:1 (2012), 3–20 (Pág. 21).
- [44] Torres-Díaz, I. e Rinaldi, C. “Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids”. *Soft Matter*, **10**:43 (2014), 8584–8602 (Pág. 21).
- [45] Lenglet, J., Bourdon, A., Bacri, J.-C., Perzynski, R. e Demouchy, G. “Second-harmonic generation in magnetic colloids by orientation of the nanoparticles”. *Physical Review B*, **53**:22 (1996), 14941–14956 (Pág. 21).
- [46] Aktsipetrov, O. A. *et al.* “Magnetization-induced second- and third-harmonic generation in magnetic thin films and nanoparticles”. *Journal of the Optical Society of America B*, **22**:1 (2005), 138 (Pág. 21).
- [47] Bonda, A., Uba, S. e Uba, L. “Ultrafast Magneto-Optical and Magnetization-Induced Second Harmonic Generation Techniques for Studies of Magnetic Nanostructures”. *Acta Physica Polonica A*, **121**:5 (2012), 1225–1227 (Pág. 21).

- [48] Gallet, S., Verbiest, T. e Persoons, A. “Second-order nonlinear optical properties of nanocrystalline maghemite particles”. *Chemical Physics Letters*, **378**:1 (2003), 101–104 (Pág. 21).
- [49] Hashimoto, T., Yamada, T. e Yoko, T. “Third-order nonlinear optical properties of sol-gel derived $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$, and Fe_3O_4 thin films”. *Journal of Applied Physics*, **80**:6 (1996), 3184–3190 (Pág. 21).
- [50] Yu, B. *et al.* “Optical nonlinearities of Fe_2O_3 nanoparticles investigated by Z-scan technique”. *Optical Materials*, **8**:4 (1997), 249–254 (Pág. 21).
- [51] Gordon, J. P., Leite, R. C. C., Moore, R. S., Porto, S. P. S. e Whinnery, J. R. “Long-Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples”. *Journal of Applied Physics*, **36**:1 (1965), 3–8 (Pág. 21).
- [52] Platten, J. K. e Costesèque, P. “Charles Soret. A short biography: On the occasion of the hundredth anniversary of his death”. *The European Physical Journal E*, **15**:3 (2004), 235–239 (Págs. 21, 83, 85).
- [53] Vivacqua, M., Espinosa, D. e Figueiredo Neto, A. M. “Application of the Z-scan technique to determine the optical Kerr coefficient and two-photon absorption coefficient of magnetite nanoparticles colloidal suspension”. *Journal of Applied Physics*, **111**:11 (2012), 113509 (Págs. 21, 39, 86).
- [54] Espinosa, D., Gonçalves, E. S. e Figueiredo Neto, A. M. “Two-photon absorption cross section of magnetite nanoparticles in magnetic colloids and thin films”. *Journal of Applied Physics*, **121**:4 (2017), 043103 (Págs. 21, 47, 55, 69, 74, 83, 85, 86, 118).
- [55] Alves, S., Bourdon, A. e Figueiredo Neto, A. “Investigation of the Soret coefficient in magnetic fluids using the Z-scan technique”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **289** (2005), 285–288 (Pág. 21).
- [56] Sehnem, A. L., Espinosa, D., Gonçalves, E. S. e Figueiredo Neto, A. M. “Thermal Lens Phenomenon Studied by the Z-Scan Technique: Measurement of the Thermal Conductivity of Highly Absorbing Colloidal Solutions”. *Brazilian Journal of Physics*, **46**:5 (2016), 547–555 (Págs. 21, 39, 55, 69, 74, 83, 85, 118).
- [57] Campos, A. F. C., Tourinho, F. A., Da Silva, G. J., Lara, M. e Depeyrot, J. “Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: A conductimetric and potentiometric approach”. *The European Physical Journal E*, **6**:1 (2001), 29–35 (Pág. 23).
- [58] Campos, A. F. C., Aquino, R., Tourinho, F. A., Paula, F. L. O. e Depeyrot, J. “Influence of the spatial confinement at nanoscale on the structural surface charging in magnetic nanocolloids”. *The European Physical Journal E*, **36**:4 (2013) (Pág. 23).
- [59] Bee, A., Massart, R. e Neveu, S. “Synthesis of very fine maghemite particles”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **149**:1 (1995), 6–9 (Pág. 23).
- [60] Neveu, S., Bee, A., Robineau, M. e Talbot, D. “Size-Selective Chemical Synthesis of Tartrate Stabilized Cobalt Ferrite Ionic Magnetic Fluid”. *Journal of Colloid and Interface Science*, **255**:2 (2002), 293–298 (Pág. 23).
- [61] Dormann, J. L., Fiorani, D. e Tronc, E. “Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems”. *Advances in Chemical Physics*. Ed. por Prigogine, I. e Rice, S. A. Vol. 98. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1997, 283–494 (Pág. 23).

- [62] Promislow, J. H. E., Gast, A. P. e Fermigier, M. “Aggregation kinetics of paramagnetic colloidal particles”. *The Journal of Chemical Physics*, **102**:13 (1995), 5492–5498 (Págs. 25, 60).
- [63] Brojabasi, S., Muthukumaran, T., Laskar, J. e Philip, J. “The effect of suspended Fe₃O₄ nanoparticle size on magneto-optical properties of ferrofluids”. *Optics Communications*, **336** (2015), 278–285 (Págs. 26, 60).
- [64] Laskar, J. M., Philip, J. e Raj, B. “Experimental evidence for reversible zippering of chains in magnetic nanofluids under external magnetic fields”. *Physical Review E*, **80**:4 (2009) (Págs. 26, 60).
- [65] Singh, R. e Thirupathi, G. “Manganese-Zinc Spinel Ferrite Nanoparticles and Ferrofluids”. *Magnetic Spinel - Synthesis, Properties and Applications*. Ed. por Seehra, M. S. InTech, 2017 (Pág. 27).
- [66] Yang, A. *et al.* “Enhanced Néel temperature in Mn ferrite nanoparticles linked to growth-rate-induced cation inversion”. *Nanotechnology*, **20**:18 (2009), 185704 (Pág. 27).
- [67] Sai, R. *et al.* “Controlled inversion and surface disorder in zinc ferrite nanocrystallites and their effects on magnetic properties”. *RSC Advances*, **5**:14 (2015), 10267–10274 (Págs. 27, 90).
- [68] Stewart, S. J. *et al.* “Cationic exchange in nanosized ZnFe₂O₄ spinel revealed by experimental and simulated near-edge absorption structure”. *Physical Review B*, **75**:7 (2007) (Págs. 27, 90).
- [69] Jackson, J. D. *Classical electrodynamics*. 3. ed., repr. 2013, student ed. Hoboken, NY: Wiley, 2013 (Pág. 28).
- [70] Born, M. e Wolf, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 7th expanded ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1999 (Pág. 28).
- [71] Sutherland, R. L., McLean, D. G. e Kirkpatrick, S. *Handbook of nonlinear optics*. 2nd ed., rev. and expanded. Optical engineering 82. New York: Marcel Dekker, 2003 (Págs. 28, 29).
- [72] Butcher, P. N. e Cotter, D. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge studies in modern optics 9. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1990 (Pág. 29).
- [73] Griffiths, D. J. *Introduction to electrodynamics*. 3rd ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 1999 (Págs. 29, 36).
- [74] Shen, Y. R. *The principles of nonlinear optics*. Wiley classics library ed. Wiley classics library. Hoboken, N.J: Wiley-Interscience, 2003 (Págs. 29, 42).
- [75] Verbiest, T., Hendrickx, E., Persoons, A. P. e Clays, K. J. “Measurements of molecular hyperpolarizabilities using hyper-Rayleigh scattering”. *Nonlinear Optical Properties of Organic Materials V*. Ed. por Williams, D. J. Vol. 1775. Proc. SPIE, 1993, 206–212 (Pág. 32).
- [76] Clays, K., Andre Persoons e Maeyer, Leo. “Hyper-Rayleigh Scattering in Solution”. *Modern Nonlinear Optics, Part 3*. Ed. por Myron Evans e Stanislaw Kielich. Vol. 85. *Advances in Chemical Physics*. Wiley, 1994, 455–498 (Págs. 32, 38).

- [77] Clays, K. e Persoons, A. “Hyper-Rayleigh scattering in solution with tunable femtosecond continuous-wave laser source”. *Review of Scientific Instruments*, **65**:7 (1994), 2190–2194 (Pág. 32).
- [78] Terhune, R. W., Maker, P. D. e Savage, C. M. “Measurements of Nonlinear Light Scattering”. *Physical Review Letters*, **14**:17 (1965), 681–684 (Pág. 32).
- [79] Pauley, M. A., Guan, H., Wang, C. H. e Jen, A. K. “Determination of first hyperpolarizability of nonlinear optical chromophores by second harmonic scattering using an external reference”. *The Journal of Chemical Physics*, **104**:20 (1996), 7821–7829 (Pág. 34).
- [80] Woodford, J. N., Pauley, M. A. e Wang, C. H. “Solvent Dependence of the First Molecular Hyperpolarizability of p-Nitroaniline Revisited”. *The Journal of Physical Chemistry A*, **101**:11 (1997), 1989–1992 (Págs. 34, 77).
- [81] Goldstein, H., Poole, C. P. e Safko, J. L. *Classical mechanics*. 3. ed. OCLC: 248389949. San Francisco, NJ: Addison Wesley, 2002 (Pág. 35).
- [82] Clays, K., Hendrickx, E., Triest, M. e Persoons, A. “Second-order nonlinear optics in isotropic liquids: Hyper-Rayleigh scattering in solution”. *Journal of Molecular Liquids*, **67** (1995), 133–155 (Pág. 38).
- [83] Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*. Burlington: Elsevier Science, 1991 (Págs. 39, 47).
- [84] Van Stryland, E. W., Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Hagan, D. J. e Soileau, M. J. “Characterization of nonlinear optical materials”. *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*. International Society for Optics e Photonics, 1994, 444–468 (Pág. 39).
- [85] Espinosa, D. *et al.* “Investigation of the optical absorption of a magnetic colloid from the thermal to the electronic time-scale regime: measurement of the free-carrier absorption cross-section”. *Journal of the Optical Society of America B*, **29**:3 (2012), 280–285 (Pág. 39).
- [86] Alves, S., Bourdon, A. e Figueiredo Neto, A. M. F. “Generalization of the thermal lens model formalism to account for thermodiffusion in a single-beam Z-scan experiment: determination of the Soret coefficient”. *Journal of the Optical Society of America B*, **20**:4 (2003), 713 (Pág. 39).
- [87] Espinosa, D., Carlsson, L. B., Figueiredo Neto, A. M. e Alves, S. “Influence of nanoparticle size on the nonlinear optical properties of magnetite ferrofluids”. *Physical Review E*, **88**:3 (2013) (Págs. 46, 86).
- [88] Tronc, E. e Bonnin, D. “Magnetic coupling among spinel iron oxide microparticles by Mössbauer spectroscopy”. *Journal de Physique Lettres*, **46**:10 (1985), 437–443 (Pág. 46).
- [89] Park, J. *et al.* “Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals”. *Nature Materials*, **3**:12 (2004), 891–895 (Pág. 47).
- [90] Parekh, K., Upadhyay, R. V., Belova, L. e Rao, K. V. “Ternary monodispersed $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles: preparation and magnetic characterization”. *Nanotechnology*, **17**:24 (2006), 5970–5975 (Pág. 47).
- [91] Parekh, K., Upadhyay, R. e Aswal, V. “Monodispersed Magnetic Fluids: Synthesis and Characterization”. *Solid State Phenomena*, **155** (2009), 155–162 (Pág. 47).

- [92] Parekh, K. *et al.* “Morphological metamorphosis of magnetic nanoparticles due to the presence of rare earth atoms in the spinel structure: From spheres to cubes”. *Materials Chemistry and Physics*, **222** (2019), 217–226 (Pág. 47).
- [93] Upadhyay, R., Mehta, R., Parekh, K., Srinivas, D. e Pant, R. “Gd-substituted ferrite ferrofluid: a possible candidate to enhance pyromagnetic coefficient”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **201**:1 (1999), 129–132 (Pág. 47).
- [94] Hecht, E. e Zajac, A. *Optics*. 2nd ed. Reading, Mass: Addison-Wesley Pub. Co, 1987 (Pág. 47).
- [95] Parekh, K. “Synthesis and characterization of new ferrofluids with particles of different shapes”. Não Publicado (Pág. 47).
- [96] Franzen, P. L. “Desenvolvimento e aplicação da técnica de hiper Rayleigh com trem de pulsos”. Tese de Doutorado. São Paulo: Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2008 (Pág. 50).
- [97] Franzen, P. L., Misoguti, L. e Zilio, S. C. “Hyper-Rayleigh scattering with picosecond pulse trains”. *Applied Optics*, **47**:10 (2008), 1443–1446 (Pág. 50).
- [98] Dinkel, R., Peukert, W. e Braunschweig, B. “In situ spectroscopy of ligand exchange reactions at the surface of colloidal gold and silver nanoparticles”. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**:13 (2017), 133002 (Pág. 51).
- [99] Espinosa, D. “Estudo das propriedades ópticas não lineares de ferrofluidos e filmes finos de magnetita na escala de tempo de femtosegundos”. Tese de Doutorado. Instituto de Física: Universidade de São Paulo, 2017 (Págs. 55, 56).
- [100] Göppert-Mayer, M. “Elementary processes with two quantum transitions”. *Annalen der Physik*, **18**:7 (2009), 466–479 (Pág. 56).
- [101] Espinosa, D. H. G., Oliveira, C. L. P. e Figueiredo Neto, A. M. “Influence of an external magnetic field in the two-photon absorption coefficient of magnetite nanoparticles in colloids and thin films”. *Journal of the Optical Society of America B*, **35**:2 (2018), 346–355 (Págs. 56, 60, 68, 86, 87, 91).
- [102] DeSalvo, R., Said, A., Hagan, D., Van Stryland, E. e Sheik-Bahae, M. “Infrared to ultraviolet measurements of two-photon absorption and n_2 in wide bandgap solids”. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, **32**:8 (1996), 1324–1333 (Pág. 56).
- [103] Milam, D. “Review and assessment of measured values of the nonlinear refractive-index coefficient of fused silica”. *Applied Optics*, **37**:3 (1998), 546 (Pág. 56).
- [104] Blömer, D. *et al.* “Nonlinear refractive index of fs-laser-written waveguides in fused silica”. *Optics Express*, **14**:6 (2006), 2151 (Pág. 56).
- [105] Karras, C. *et al.* “Nonlinear refractive index study on SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ glasses”. *Optical Materials Express*, **4**:10 (2014), 2066 (Pág. 56).
- [106] Alves, C., Pedersen, J. S. e Oliveira, C. L. P. “Modelling of high-symmetry nanoscale particles by small-angle scattering”. *Journal of Applied Crystallography*, **47**:1 (2014), 84–94 (Pág. 59).
- [107] Pedersen, J. S. *et al.* “Structure of Immune Stimulating Complex Matrices and Immune Stimulating Complexes in Suspension Determined by Small-Angle X-Ray Scattering”. *Biophysical Journal*, **102**:10 (2012), 2372–2380 (Pág. 59).

- [108] Kinning, D. J. e Thomas, E. L. “Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers”. *Macromolecules*, **17**:9 (1984), 1712–1718 (Pág. 60).
- [109] Oliveira, C. L., Santos, P. R., Monteiro, A. M. e Figueiredo Neto, A. M. “Effect of Oxidation on the Structure of Human Low- and High-Density Lipoproteins”. *Biophysical Journal*, **106**:12 (2014), 2595–2605 (Pág. 60).
- [110] Oliveira, C. L. P., Monteiro, A. M. e Neto, A. M. F. “Structural Modifications and Clustering of Low-Density Lipoproteins in Solution Induced by Heating”. *Brazilian Journal of Physics*, **44**:6 (2014), 753–764 (Pág. 60).
- [111] Alves, C., Pedersen, J. S. e Oliveira, C. L. P. “Calculation of two-dimensional scattering patterns for oriented systems”. *Journal of Applied Crystallography*, **50**:3 (2017), 840–850 (Pág. 61).
- [112] Gonçalves, E. S., Fonseca, R. D., De Boni, L. e Figueiredo Neto, A. M. “Tuning hyper-Rayleigh scattering amplitude on magnetic colloids by means of an external magnetic field”. *Journal of the Optical Society of America B*, **35**:11 (2018), 2681 (Págs. 68, 118).
- [113] Gonçalves, E. S. “Estrutura, propriedades magnéticas, ópticas lineares e não lineares de ferrofluidos: efeito do tamanho das nanopartículas”. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física: Universidade de São Paulo, 2015 (Págs. 69, 83, 85).
- [114] Das, K. *et al.* “Hyper-Rayleigh scattering from gold nanoparticles: Effect of size and shape”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **128** (2014), 398–402 (Págs. 77, 78).
- [115] Jain, B., Srivastava, A. K., Uppal, A., Gupta, P. K. e Das, K. “NIR Femtosecond Laser Induced Hyper-Rayleigh Scattering and Luminescence from Silver Nanoprisms”. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**:9 (2010), 5826–5830 (Pág. 77).
- [116] Johnson, R. C., Li, J., Hupp, J. T. e Schatz, G. C. “Hyper-Rayleigh scattering studies of silver, copper, and platinum nanoparticle suspensions”. *Chemical Physics Letters*, **356**:5 (2002), 534–540 (Pág. 77).
- [117] Linderoth, S. *et al.* “On spin-canting in maghemite particles”. *Journal of Applied Physics*, **75**:10 (1994), 6583 (Pág. 78).
- [118] Roca, A. G., Morales, M. P., O’Grady, K. e Serna, C. J. “Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors”. *Nanotechnology*, **17**:11 (2006), 2783–2788 (Pág. 78).
- [119] Fontijn, W. F. J., Van der Zaag, P. J., Devillers, M. A. C., Brabers, V. A. M. e Metselaar, R. “Optical and magneto-optical polar Kerr spectra of Fe_3O_4 and Mg^{2+} – or Al^{3+} –substituted Fe_3O_4 ”. *Physical Review B*, **56**:9 (1997), 5432 (Pág. 90).
- [120] Fontijn, W. F. J., van der Zaag, P. J., Feiner, L. F., Metselaar, R. e Devillers, M. A. C. “A consistent interpretation of the magneto-optical spectra of spinel type ferrites (invited)”. *Journal of Applied Physics*, **85**:8 (1999), 5100 (Pág. 90).
- [121] Fontijn, W. F. J., Van Der Zaag, P. J. e Metselaar, R. “On the origin of the magneto-optical effects in Li, Mg, Ni, and Co ferrite”. *Journal of applied physics*, **83**:11 (1998), 6765–6767 (Pág. 90).

- [122] Upadhyay, C. *et al.* “Mössbauer studies of nanosize $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ”. *Journal of Alloys and Compounds*, **326**:1 (2001), 94–97 (Pág. 90).
- [123] Gomes, J. A. *et al.* “Structural, Chemical, and Magnetic Investigations of Core–Shell Zinc Ferrite Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**:45 (2012), 24281–24291 (Pág. 90).
- [124] Russier-Antoine, I., Benichou, E., Bachelier, G., Jonin, C. e Brevet, P. F. “Multipolar Contributions of the Second Harmonic Generation from Silver and Gold Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**:26 (2007), 9044–9048 (Pág. 98).
- [125] Hua, Y., Chandra, K., Dam, D. H. M., Wiederrecht, G. P. e Odom, T. W. “Shape-Dependent Nonlinear Optical Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **6**:24 (2015), 4904–4908 (Pág. 99).
- [126] Del Fatti, N. e Vallée, F. “Ultrafast optical nonlinear properties of metal nanoparticles”. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, **73**:4 (2001), 383–390 (Pág. 99).
- [127] Cherepy, N. J., Liston, D. B., Lovejoy, J. A., Deng, H. e Zhang, J. Z. “Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and α - Fe_2O_3 semiconductor nanoparticles”. *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**:5 (1998), 770–776 (Págs. 99, 100).
- [128] Roberti, T. W., Cherepy, N. J. e Zhang, J. Z. “Nature of the power-dependent ultrafast relaxation process of photoexcited charge carriers in II–VI semiconductor quantum dots: effects of particle size, surface, and electronic structure”. *The Journal of Chemical Physics*, **108**:5 (1998), 2143–2151 (Págs. 99, 100).
- [129] Cavaleri, J. J., Skinner, D. E., Colombo, D. P. e Bowman, R. M. “Femtosecond study of the size-dependent charge carrier dynamics in ZnO nanocluster solutions”. *The Journal of Chemical Physics*, **103**:13 (1995), 5378–5386 (Pág. 99).

A

Resultados adicionais

A.1 Espectroscopia UV-VIS

O espectro de atenuação da radiação pelas nanopartículas MZS em concentrações entre $2,3 \times 10^{16}$ moléculas/cm³ e $1,3 \times 10^{17}$ moléculas/cm³ é apresentado na Fig. A.1(a), enquanto para as MZC em concentrações entre $3,8 \times 10^{16}$ moléculas/cm³ e $2,2 \times 10^{17}$ moléculas/cm³, na Fig. A.1(b).

Figura A.1: Espectro de atenuação das amostras MZS (a) e MZC (b) em diferentes concentrações.

O espectro de atenuação da radiação com comprimento de onda entre 550 nm e 1000 nm pelas nanopartículas FluidMAG-OS acondicionadas em um porta-amstras de $l = 200 \mu\text{m}$ de comprimento, à concentrações de $6,5 \times 10^{19}$ unidades/ cm^3 é apresentado na Fig. A.2.

Figura A.2: Espectro de atenuação da amostra OS à concentração de $6,5 \times 10^{19}$ unidades/ cm^3 , acondicionada em um porta amostras de $l = 200 \mu\text{m}$ de espessura.

A.2 Espalhamento hiper Rayleigh

Em medidas da intensidade de espalhamento não linear com trem de pulsos, as partes denominadas “Início” e “Final” da envoltória gerada pelo chaveador-Q devem estar superpostas quando demais fenômenos físicos não estão presentes. Isso pode ser verificado em medidas de moléculas de *p*NA dispersas em DMSO, à concentração $4,8 \times 10^{19}$ moléculas/cm³, conforme exibido na Fig. A.3, em que a intensidade do segundo harmônico espalhado é apresentado em função da intensidade do feixe incidente para ambas as partes do trem de pulsos. Uma função quadrática é ajustada a cada um dos conjuntos de dados experimentais, apresentadas na figura como linhas contínua e tracejada. Os resultados obtidos são compatíveis.

Figura A.3: Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente para uma amostra de *p*NA de concentração $4,8 \times 10^{19}$ moléculas/cm³ e ajuste de função quadrática às partes inicial (◆) e final (◇) do trem de pulsos.

O sinal de espalhamento não linear de uma amostra do ferrofluido FluidMAG-OS, à concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades/cm³, foi estudado em função da taxa de repetição do chaveador-Q, com valores 5 Hz, 10 Hz, 30 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 300 Hz, 500 Hz e 800 Hz, e é apresentado na Fig. A.4.

A intensidade de espalhamento $I(2\omega)$ medida a 30 Hz pelas nanopartículas esféricas, MZS, é apresentada em função da intensidade incidente na Fig. A.5. Analogamente ao verificado para as nanopartículas de magnetita, nos resultados apresentados na Fig. A.5 não há superposição das partes inicial e final do trem de pulsos.

Figura A.4: Intensidade do sinal espalhado por uma amostra com concentração $8,3 \times 10^{16}$ unidades cristalográficas/cm³ em função da intensidade do feixe incidente para diferentes taxas de repetição do chaveador-Q, em escala logarítmica. As linhas contínuas, coloridas, ligam os pontos e servem como uma referência visual. A linha contínua preta corresponde ao ajuste de função quadrática aos dados obtidos a 30 Hz. Nesse caso, apenas a parte final do trem de pulsos foi analisada.

Figura A.5: Intensidade do sinal espalhado em função da intensidade do feixe incidente medido a taxa de repetição de 30 Hz para a amostra MZS. O início (●) do trem de pulsos é bem descrito pelo modelo, sendo que o valor do expoente ajustado foi $n = 1,8(1)$, enquanto o final (○) não segue uma lei de potência.

É apresentada na Fig. A.6 a parte real do espectro de impedância das amostras MZS, FluidMAG-OS e FluidMAG-UC/A. A amplitude do platô observado para baixas frequências corresponde à resistência da solução, de forma que as amostras FluidMAG apresentam mais íons em solução, cerca de 5 ordens de grandeza, em comparação com as amostras MZS.

Figura A.6: Parte real do espectro de impedância das amostras esféricas, MZS, e dos ferrofluidos comerciais FluidMAG-OS e FluidMAG-UC/A. O patamar observado para baixas frequências é inversamente proporcional à quantidade de íons em solução.

A.3 Varredura-Z

A técnica de varredura-Z foi utilizada a fim de determinar a seção de choque de absorção de dois fótons das nanopartículas magnéticas. Primeiramente, foram realizados experimentos à taxa de repetição de 100 Hz com o obturador no caminho do feixe, permanecendo fechado durante 2 s para então ser aberto por 10 ms, garantindo a passagem de um único pulso nesse intervalo. Na Fig. A.7 são apresentadas curvas de transmitância normalizada referente a amostra OS obtidas acionando o obturador durante o experimento, bem como em medidas realizadas com o obturador aberto durante todo o procedimento experimental. As curvas obtidas apresentadas são equivalentes levando em conta os erros experimentais, indicando que em medidas realizadas sem o uso do obturador nessas condições não existem efeitos de origem cumulativa.

Figura A.7: Transmitância normalizada em função da posição z da amostra FludMAG-OS obtidas com o acionamento do obturador ($\circ$) e com o obturador aberto durante o experimento ($\bullet$).

B

Programa de Análise

Para a realização sistemática da análise dos dados obtidos por meio dos experimentos de espalhamento hiper Rayleigh, um programa de análise foi desenvolvido a fim de garantir a consistência e reprodutibilidade durante o processo, visto que o número de arquivos analisados foi elevado. O programa foi desenvolvido na linguagem Python, usando os módulos Numpy e Scipy, e o código utilizado pode ser encontrado no endereço <https://github.com/selleduardo/HRS>.

O principal objetivo do desenvolvimento do *software* foi viabilizar a análise das diferentes concentrações de uma determinada amostra, possibilitando que os resultados de todas as concentrações fossem observados simultaneamente. Desse modo, critérios para avaliação dos dados eram definidos de maneira objetiva, garantindo uma análise consistente para todos os resultados obtidos.

Conforme ilustrado na Fig. B.1, a interface do programa era composta por duas partes principais, delimitadas pelas caixas vermelha e azul na figura. A parte “A”, em vermelho, era composta por uma caixa para seleção do arquivo a ser analisado, com a possibilidade de navegação por pastas no sistema, além de um conjunto de três gráficos. Uma vez que o arquivo foi selecionado, os gráficos se tornavam ativos. O gráfico principal apresenta a curva de $I(2\omega)$ em função de $I(\omega)$ para a concentração selecionada, já realizando a média das diferentes medidas realizadas e corrigindo o sinal registrado pela fotomultiplicadora pela absorção linear, informação adicionada pelo usuário na parte “B”. Para determinação do coeficiente quadrático, o mouse era utilizado para selecionar o intervalo de dados a ser ajustado por uma função parabólica. O gráfico no topo à direita, por sua vez, registrava as mesmas informações, porém de forma persistente. Dessa forma, durante a análise de uma série de concentrações, todas aquelas já analisadas eram vistas simultaneamente nesse gráfico. Por fim, o gráfico embaixo à direita representa o coeficiente quadrático obtido do ajuste em função da concentração e o ajuste linear correspondente, sendo atualizado após a seleção da região ajustada no gráfico principal.

Por outro lado, na região “B”, em azul, estavam informações adicionais acerca das amostras e botões de controle. Em uma lista composta por quatro colunas estão dispostos o rótulo da amostra, o valor de concentração nas unidades adequadas, o coeficiente quadrático cujo valor era definido na parte “A”, atualizado em tempo real, e o valor da

absorção linear no comprimento de onda do segundo harmônico. Para isso, um arquivo com três colunas contendo as informações de rótulo, concentração e absorção linear deveria ser preparado anteriormente ao início da análise dos dados no programa. Um botão no topo da lista era selecionado para importar o arquivo com tais informações.

Abaixo da lista, ainda na região “B”, foram adicionados botões de controle de fluxo. O botão “*Remove Last*” permitia desfazer ações anteriores, gradativamente, modificando os valores na lista e removendo as informações correspondentes nos gráficos da parte “A”. “*Next*”, por sua vez, era utilizado para finalizar a análise de uma concentração específica, de modo que um novo arquivo para análise fosse selecionado e as alterações na lista ocorressem na linha seguinte. Por fim, um botão “*Save*” era acionado ao final da análise de todas as concentrações, abrindo uma caixa de diálogo para selecionar o caminho em que um arquivo contendo duas colunas separadas por vírgula, concentração da amostra e coeficiente quadrático correspondente, deveria ser salvo.

Figura B.1: Interface gráfica do *software* desenvolvido para a análise do sinal de espalhamento não linear para diferentes concentrações de uma determinada amostra. Na região “A”, à esquerda, estavam dispostos três gráficos, em que um permite a visualização dos dados de uma concentração específica, enquanto nos demais era apresentado o resultado de todas as concentrações analisadas. Na parte “B”, eram apresentadas informações adicionais da amostra, necessárias para a análise, e botões de controle de fluxo.

C

Artigos científicos produzidos

Durante o períodos de doutoramento, o autor esteve envolvido na elaboração e publicação dos seguintes artigos:

(I) Sehnem, A. L., Espinosa, D., Gonçalves, E. S. e Figueiredo Neto, A. M. “Thermal Lens Phenomenon Studied by the Z-Scan Technique: Measurement of the Thermal Conductivity of Highly Absorbing Colloidal Solutions”. *Brazilian Journal of Physics*, 46:5 (20 de jul. de 2016), 547–555

Em que foi analisado o fenômeno formação de lente térmica por meio da técnica de varredura-Z em amostras de ferrofluidos, que apresentam alto coeficiente de absorção no comprimento de onda do laser utilizado. O arranjo experimental foi discutido, apresentando a existência de fenômenos cumulativos que poderiam influenciar na interpretação dos dados e um método para evitar tais fenômenos foi proposto.

(II) Espinosa, D., Gonçalves, E. S. e Figueiredo Neto, A. M. “Two-photon absorption cross section of magnetite nanoparticles in magnetic colloids and thin films”. *Journal of Applied Physics*, 121:4 (28 de jan. de 2017), 043103

A técnica de varredura-Z com pulsos de femtossegundos foi utilizada para determinar a seção de choque de absorção de dois fótons σ_{2PA} em nanopartículas de magnetita, tanto em dispersão coloidal quanto em filmes finos. Os resultados foram analisados levando em conta que no primeiro caso as NPs estavam livres para se movimentar em solução, enquanto no segundo, estavam imobilizadas. Novamente, foram verificados efeitos cumulativos durante as medidas, o que poderia alterar as conclusões do experimento. Experimentos utilizando um obturador no caminho do feixe foram realizados para evitar tais fenômenos, garantindo que o arranjo experimental estivesse adequado para a determinação de σ_{2PA} .

(III) Gonçalves, E. S., Fonseca, R. D., De Boni, L. e Figueiredo Neto, A. M. “Tuning hyper-Rayleigh scattering amplitude on magnetic colloids by means of an external magnetic field”. *Journal of the Optical Society of America B*, 35:11 (1 de nov. de 2018), 2681

A hiperpolarizabilidade β de primeira ordem de nanopartículas de magnetita dispersas em água foi determinada por meio da técnica de espalhamento hiper Rayleigh. Um campo

magnético de magnitude $H = 800$ Oe foi aplicado a fim de orientar as nanopartículas em solução, de modo que o eixo de fácil magnetização das nanopartículas fosse alinhado ao longo da direção do campo. Assim, experimentos foram realizados com a direção de polarização do feixe incidente em direções paralela e perpendicular às linhas de campo, a fim de verificar a existência de anisotropia na hiperpolarizabilidade das nanopartículas. Na ausência de campo, foi verificado que $\beta^{OS} = 8,5(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto para experimentos realizados na presença de campo na configuração paralela foi verificado um aumento na hiperpolarizabilidade, $\beta_{\parallel} = 9,8(2) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$, enquanto na perpendicular houve um decréscimo no valor medido, $\beta_{\perp} = 8,1(1) \times 10^{-28} \text{ cm}^5/\text{esu}$.

(IV) Gonçalves, E. S., Cocca L. H. Z., Araujo, W. W. R., Parekh, K., Oliveira, C. L. P., Siqueira, J. P., Mendonça, C. R., De Boni, L. e Figueiredo Neto, A. M. “Influence of magnetic field on the two-photon absorption and hyper-Rayleigh scattering of manganese-zinc ferrite nanoparticles”. Submetido

Nanopartículas magnéticas constituídas de ferrite de manganês-zinco com formas esféricas e cúbicas, verificadas por espalhamento de raios X a baixos ângulos foram estudadas por meio da técnica de espalhamento hiper Rayleigh e da técnica varredura-Z na configuração de aberta, experimentos realizados com as nanopartículas sujeitas a campos magnéticos uniformes. A absorção do estado excitado foi estudada por um arranjo experimental de absorção transiente espectralmente resolvido. Foi verificado que a hiperpolarizabilidade das nanopartículas esféricas foi maior que as cúbicas, devido ao maior volume daquelas nanopartículas e, portanto, ao aumento da influência da camada desorientada na superfície sobre as nanopartículas cúbicas, resultando em uma menor contribuição da orientação média para a hiperpolarizabilidade. A seção de choque de absorção de dois fótons foi a mesma para ambas as amostras, uma vez que os constituintes básicos são os mesmos e a absorção de luz não é influenciada pela anisotropia de superfície presente nas nanopartículas magnéticas. Para ambas as nanopartículas, o segundo harmônico óptico medido e a absorção não linear aumentaram durante experimentos realizados na presença de campo externo na configuração paralela, enquanto uma diminuição foi verificada para experimentos no caso perpendicular, o que demonstra uma anisotropia cristalina nas propriedades ópticas não lineares. Medidas de absorção transitória revelaram um processo de relaxamento ultrarrápido contendo pelo menos dois processos dinâmicos separados, o mais rápido com tempo característico abaixo de 1 ps e o mais longo, muito superior a 100 ps.