

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

José Carlos Campello

**Propriedades Magneto-ópticas de Colóides Magnéticos
à Base de Nanopartículas de Magnetita
Recobertas com Prata**

GOIÂNIA

2010

José Carlos Campello

**Propriedades Magneto-ópticas de Colóides Magnéticos
à Base de Nanopartículas de Magnetita
Recobertas com Prata**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Goiás como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis*

GOIÂNIA

2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
GPT/BC/UFG**

C193p Campello, José Carlos.
Propriedades magneto-ópticas de colóides magnéticos
à base de nanopartículas de magnetita recobertas com prata
[manuscrito] / José Carlos Campello. - 2010.
93 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2010.
Inclui listas de figuras e tabelas.
Bibliografia.

1. Fluidos magnéticos. 2. Nanopartículas Core Shell . 3.
Teoria de Mie. I.Título.

CDU: 537.6:620.3

*À minha mãe Iris Silva Santos,
meu pai José Carlos Campello (in memoriam)
e futura esposa Lillian Albuquerque Prado.*

Agradecimentos

- Aos professores da banca por suas participações;
- Ao orientador do projeto, Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis, referência de profissionalismo, além de grande amigo;
- Ao grande colaborador Prof. Dr. Leandro Martin Socolovsky pela excelente contribuição no trabalho;
- Ao Laboratório Nacional da Luz Síncroton (LNLS) pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (T.E.M.);
- À Prof(a). Dra. Emília Celma de Oliveira Lima, juntamente com seus colaboradores Michelly Cristine dos Santos e Thiago Martins Amaral, pelas amostras sintetizadas e gentilmente cedidas, além dos dados obtidos na caracterização por D.R.X;
- À minha querida mãe, Iris Silva Santos, exemplo de luta e determinação;
- Ao grande amor da minha vida, Lílian Albuquerque Prado;
- Aos amigos Alexandre Miranda, Anderson Silva, Bruno Lustosa, Larissa Rossi, Rafael Silva e Sebastião Mendanha pelas impagáveis horas de bate-papo que aproveitamos juntos;
- Aos também amigos Emílio Cintra, Marcus Carrião e Udson Mendes que, além de jogar conversa fora, me ajudaram significativamente ao longo do trabalho;
- Ao Instituto de Física, assim como seus professores, servidores e toda Universidade Federal de Goiás pelo apoio técnico;
- À CAPES pelo apoio financeiro.

Este trabalho foi financiado pela CAPES.

Resumo

Neste trabalho investigamos, teórica e experimentalmente, as propriedades magneto-ópticas de um fluido magnético constituído de nanopartículas “core-shell” (caroço-casca), em que o caroço é feito de magnetita e a casca de prata.

O modelo teórico utilizado baseou-se no modelo de Mie, dentro da aproximação eletrostática, que consiste no caso em que o diâmetro das nanopartículas é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente (λ). Uma relação de Claussius-Mossotti para o sistema “core-shell” foi utilizada para o cálculo da susceptibilidade elétrica da nanopartícula “core-shell” para $\lambda=632$ nm. A susceptibilidade elétrica do nanocomposto foi fortemente dependente do diâmetro do caroço e da espessura da casca. Entretanto atinge um valor máximo de 7,20 (maior que o de uma nanopartícula de prata com $\chi_0 = 4,30$ ou de magnetita $\chi_0 = 1,47$) para uma fração f , definida como $f = (D_{core}/D_{core-shell})^3$, igual a 0,36. Este resultado sugere que existe uma fração ideal entre os materiais que proporciona ao nanocomposto resposta máxima às propriedades ópticas.

No intuito de comparar nossos resultados teóricos com dados experimentais, um fluido magnético “core-shell” foi sintetizado no Instituto de Química da UFG pelo grupo da Profa. Dra. Emília Celma de Oliveira Lima. As nanopartículas foram suspensas em água em pH fisiológico e recobertas por uma dupla camada de ácido láurico (ácido dodecanóico). As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) e magnetometria de amostra vibrante (VSM).

O método de Sturges foi utilizado para montar o histograma dos diâmetros das nanopartículas.

Os dados revelaram a existência de uma distribuição bimodal. Ambas distribuições foram ajustadas considerando uma distribuição do tipo lognormal. O diâmetro modal de uma delas foi de 9.24 ± 0.03 nm com uma dispersão de 0.27 ± 0.02 , enquanto que para a outra distribuição foi encontrado um diâmetro modal de 23.0 ± 0.2 nm e dispersão 0.2 ± 0.1 . A espectrometria de energia dispersiva confirmou a presença de magnetita e prata, em quantidades significativas, somente nas partículas de maior diâmetro, enquanto nas de menor diâmetro foi confirmado a existência apenas de magnetita. A partir destas análises foi confirmada a síntese de um fluido magnético contendo 10 % das nanopartículas do tipo “core-shell”. Dados de magnetização foram obtidos para estimar a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas.

Medidas das propriedades magneto-ópticas foram feitas utilizando a técnica de magnetotransmissividade com polarizador e analisador orientados na direção do campo magnético aplicado. Amostra contendo 10% de suas nanopartículas do tipo “core-shell”, com uma fração volumétrica total de apenas 0,18%, apresentou uma extinção da luz de 100% a um campo de apenas 500 Oe, enquanto que uma amostra com 100% de nanopartículas do tipo “core”, em concentração semelhante (0,15%), apresentou uma extinção de 50% na mesma faixa de campo magnético. Os dados de magnetotransmissividade foram ajustados considerando um modelo contendo apenas 2 parâmetros, estando um deles relacionado a susceptibilidade elétrica e outro a formação de estruturas auto-organizadas no colóide. O tamanho médio de aglomerados (nanopartículas formando uma cadeia linear) variou de 2.09 para 3.36 para uma fração volumétrica crescendo de 0,06% para 0,18%. Usando dados da literatura acerca da estimativa do comprimento da dupla camada de ácido láurico, como sendo de aproximadamente 2 nm, e analisando os dados de magnetotransmissividade para diversas concentrações de nanopartículas, foi possível obter a fração f das nanopartículas “core-shell” como sendo de 0,17. Este resultado, conjuntamente com os dados de TEM, permitiu concluir que o diâmetro do caroço na nanopartícula “core-shell” é de 13 nm. Este resultado é interessante tecnologicamente, pois sugere que, para se obter sucesso no recobrimento de nanopartículas, seja necessário, ou ao menos importante, utilizar amostras com baixa dispersão de diâmetros.

Abstract

In this work we investigated, theoretically and experimentally, the magneto-optical properties of a magnetic fluid consisting of core-shell nanoparticles, where the core is made of magnetite, while the shell is silver.

The theoretical model used was based on Mie's theory, under the electrostatic approximation, i.e. for nanoparticles with diameters much less than the incident wavelength (λ). A Clausius-Mosotti for a core-shell system was used to calculate the electrical susceptibility of the core-shell nanoparticle for λ equals to 632 nm. The susceptibility was shown to be strongly dependent on the core diameter and the shell thickness. Nevertheless, a maximum value of 7.20 (greater than isolated nanoparticles of silver, which has $\chi_0 = 4.30$, or magnetite with $\chi_0 = 1.47$) was obtained for a fraction f , defined as $f = (D_{core}/D_{core-shell})^3$, equal to 0.36. This result suggest that there exist an ideal fraction f for nanocomposites with enhanced optical properties.

In order to compare our theoretical results with experimental data a core-shell magnetic fluid was synthesized on the Institute of Chemistry of UFG by the group of Dr. Emília Celma de Oliveira Lima. The nanoparticles were suspended in water at fisiological pH and recovered by a double layer of lauric acid (dodecanoic acid). The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, high resolution electron transmission, energy dispersive X-ray spectroscopy, and vibrating sample magnetometer. The Sturges method was used to obtain the nanoparticle diameter histogram. The data revealed the existence of a bimodal nanoparticle distribution. Both distributions were curve fitted using a lognormal function. The modal diameter of one of them was 9.24 ± 0.03 nm with a dispersity of 0.27 ± 0.02 , while for the other one we found

a modal diameter of 23.0 ± 0.2 nm with dispersity 0.2 ± 0.1 . The energy dispersive X-ray spectroscopy confirmed the existence of magnetite and silver only for larger particle diameters, while the lower ones only magnetite was found. From the experimental analysis we confirmed the synthesis of a magnetic fluid containing 10% of core-shell nanoparticles. Magnetization data was used to estimate the magnetic particle volume fraction.

The magneto-optical properties were obtained using a magnetotransmissivity technique, where the polarizer and analyser axis are positioned on the magnetic field direction. The sample containing 10% of core-shell nanoparticles, with a total particle volume fraction of 0.18%, had shown an extinction of light of 100% for a magnetic field of only 500 Oe, while a magnetic fluid with 100% of core nanoparticles, at a similar particle concentration (0.15%), had shown a 50% extinction of light at the same field range. The magnetotransmissivity data were curve fitted with a theoretical model containing only two parameters, one related to the electrical susceptibility and the other to the formation of self-organized nanostructures in the colloid. The mean agglomerate size (nanoparticles forming linear chains) had changed from 2.09 to 3.36 for a particle volume fraction increasing from 0.06% to 0.18%. Using the estimative of the double layer length of lauric acid, approximately 2 nm, and analyzing the magnetotransmissivity data for several particle concentrations, we were able to obtain the fraction f of core-shell nanoparticles of 0.17. This result, together with TEM data, allowed us to calculate the core diameter of the core-shell nanoparticle as 13 nm. Indeed such result suggest that in order to be successful in coating the nanoparticle with the shell element one might need monodisperse-like nanoparticle systems.

Conteúdo

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Nanotecnologia	1
1.2 Nanopartículas Metálicas	2
1.2.1 Nanopartículas de prata	3
1.3 Nanopartículas Magnéticas	3
1.4 Colóides	4
1.4.1 Fluidos Magnéticos	8
1.5 Nanopartículas “Core-Shell”	9
2 Técnicas Experimentais	12
2.1 Síntese das Nanopartículas	12
2.1.1 O Método de Co-precipitação	13
2.1.2 Obtenção do Fluido Core-Shell	13
2.2 Difração de Raios X (D.R.X)	16
2.3 Magnetometria de Amostra Vibrante (V.S.M.)	17
2.3.1 Propriedades Magnéticas	18
2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (T.E.M.)	22
2.4.1 A técnica de E.D.S.	23

2.5	Magnetotransmissividade	24
3	Modelos Teóricos	27
3.1	O Modelo de Mie	27
3.1.1	Campos Vetoriais e Equações de Maxwell	28
3.1.2	Campos Harmônicos no Tempo	29
3.1.3	Equação de Onda: Partícula Arbitrária	31
3.1.4	Soluções das Equações de Onda Vetoriais	35
3.1.5	Expansão de uma Onda Plana em Vetores Harmônicos Esféricos	39
3.1.6	Os Campos Interno e Espalhado	46
3.2	Extinção, Espalhamento e Absorção	55
3.2.1	Esfera Pequena Comparada ao Comprimento de Onda	58
3.3	O Cálculo da Polarizabilidade	61
3.4	Polarizabilidade de uma Cadeia de Nanopartículas	66
3.5	Magnetotransmissividade	68
4	Resultados Experimentais	74
4.1	Caracterização de Amostras	74
4.1.1	Difração de Raios X	74
4.1.2	Magnetometria de Amostra Vibrante	76
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	78
4.2	Dados de Magnetotransmissividade	83
5	Análise dos Resultados	86
5.1	Proporção de partículas “core” e “core-shell” no fluido	86
5.2	Fração Volumétrica de Nanopartículas	87

5.3	Comportamento da Magnetotransmissividade	89
6	Conclusões e Perspectivas	95
	Referências Bibliográficas	97

Lista de Figuras

1.1	Resultado da análise de um trabalho relevante feito pelo pesquisador Xu e seus colaboradores [1, Z. Xu et al (2007)] que demonstram, de maneira qualitativa, a influência da variação de espessura e de material do shell nas propriedades plasmônicas do fluido “Core-shell”. Em (A), é representado o esquema de formação das nanopartículas “Core-shell” $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au} + \text{Ag}$ e o controle sobre as propriedades plasmônicas; em (B) apresenta-se a difração de raios X do composto $\text{Fe}_3\text{O}_4 +$ com espessuras variadas de ouro em seu revestimento; por fim, em (C), estão os espectros de absorção UV-visível das nanopartículas “Core-shell” $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au} + \text{Ag}$ com diferentes espessuras do revestimento.	10
2.1	Diagrama representativo da síntese do fluido core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ag}$ disperso em água (Ph fisiológico) e funcionalizado com bicamada de ácido dodecanóico. . . .	14
2.2	A fotografia demonstra a sedimentação ocasionada pela presença do campo magnético.	15
2.3	(a) Representação de uma estrutura cristalina e um possível padrão de difração resultante (b) [2, Kittel (2006)]	16
2.4	Diagrama representativo de um magnetômetro de amostra vibrante (V.S.M.). . .	18
2.5	Diagrama representativo de um microscópio eletrônico de transmissão (T.E.M.).	23
2.6	(a) Diagrama ilustrativo de um feixe de radiação transpondo um determinado material. (b) Em destaque, o material é especificado como um colóide, formado por partículas dispersas em um certo meio.	25

2.7	(a) Montagem experimental para medidas de magnetotransmissividade (paralela e perpendicular), consistindo de um eletroímã, laser de HeNe de 10mW, filtro de luz, chopper, polarizador e analisador, detector de Si, e um amplificador lock-in. (b) Diagrama ilustrativo do princípio da disposição do polarizador e do analisador no aparato experimental.	26
3.1	Representação da partícula e das regiões em estudo.	31
3.2	Superfície A construída para demonstrar a continuidade das condições de contorno.	33
3.3	Diagrama representativo da partícula espalhadora arbitrária e da superfície A	55
3.4	Análise do comportamento da razão entre a seção de choque de absorção e de espalhamento em função do diâmetro das nanopartículas (para $\lambda = 632$ nm). Em (a), apresentamos o resultado para a magnetita, enquanto em (b) o resultado é para a prata. Note que, a partir de 23 nm (79 nm) o espalhamento passa a dominar a absorção nas nanopartículas de magnetita (prata).	61
3.5	Ilustração da nanopartícula “core-shell”.	66
3.6	Análise da polarizabilidade ótica por unidade de volume χ_0 em função do raio do “core” e da espessura do “shell”.	67
3.7	Análise da polarizabilidade ótica por unidade de volume χ_0 máxima em função do diâmetro do “core” e da espessura do “shell”.	67
3.8	Resultado da simulação da intensidade de transmissão para colóides constituídos por nanopartículas de prata (vermelho), magnetita (preto) e “core-shell” (azul). Os parâmetros adotados foram $\phi = 0.00012$, $D = 20$ nm, $\delta = 1$ nm. Admitimos formações de aglomerados com 3 nanopartículas. O comprimento de onda da radiação utilizada é 632 nm com porta amostras de 0.15 cm de espessura.	72

3.9	Curva mínima para $f = 0.36$ (preto) e demais valores de f para comparação visual da curva de retorno. Limitamos a avaliação até 100 Oe apenas para facilitar a visualização do efeito desejado. Os parâmetros adotados para a simulação foram $\phi = 0.0006$, $D = 23$ nm, e $\delta = 4$ nm. Admitimos formações de aglomerados com 3 nanopartículas. O comprimento de onda da radiação utilizada é 632 nm com porta amostras de 0.15 cm de espessura.	73
4.1	Espectro de difração de raios-X das nanopartículas “core-shell”.	75
4.2	Valores dos planos de difração e seus respectivos ângulos (2θ) para a magnetita (a), para a prata (b) e para o “core-shell” (c) para fins de comparação. Ainda em (c), apresentamos também os valores calculados para as larguras de linha ($\Delta\theta$) do espectro das nanopartículas “core-shell”.	75
4.3	Espectro de difração de raios-X das nanopartículas de magnetita (topo), prata (centro) e core-shell (base). Observa-se que o espectro core-shell possui os picos característicos tanto da magnetita quanto da prata. Este resultado é um indicativo de que os dois elementos estão presentes na amostra.	76
4.4	Fotografia do Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte de Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.	77
4.5	Curva de magnetização das nanopartículas core-shell. Para o ajuste teórico, utilizamos como parâmetro o número de partículas (para determinação da fração volumétrica ($\phi = (\pi/6)ND^3$))	77
4.6	Curva de magnetização das nanopartículas “core-shell” (magnetita e prata - vermelho), magnéticas (magnetita - preto) e metálicas (prata - azul).	79
4.7	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas core-shell.	80
4.8	Histograma resultante da análise das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.	80
4.9	Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas core-shell.	82

4.10	Ajuste da distribuição bimodal do histograma.	83
4.11	Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.	84
4.12	(a) Montagem experimental para medidas de magnetotransmissividade (paralela e perpendicular), consistindo de um eletroímã, laser de HeNe de 10mW, filtro de luz, chopper, polarizador e analisador, detector de Si, e um amplificador lock-in. (b) Fotografia da montagem no laboratório de magnetoóptica do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.	84
4.13	Resultados experimentais para magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (a), $\phi = 0.0009$ (b) e $\phi = 0.0006$ (c).	84
4.14	Comparação entre valores de transmissão para um fluido magnético constituído apenas por partículas de magnetita (preto) e “core-shell” (vermelho).	85
5.1	Magnetotransmissividade para diferentes frações volumétricas de nanopartículas “core-shell” no fluido. Avaliamos a amostra com $\phi = 0.0006$, simulados sob uma radiação incidente de comprimento de onda λ igual a 632 nm e armazenada em um porta amostras com 0.15 cm de espessura. Admitimos a formação de aglomerados de três nanopartículas nas cadeias ($Q = 3$) com camada de cobertura $\delta = 4$ nm.	87
5.2	Resultados experimentais e ajuste teórico para magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (a), $\phi = 0.0009$ (b) e $\phi = 0.0006$ (c). Em (d), os ajustes são apresentados conjuntamente. Observamos que, com o aumento da concentração, o fluido torna-se mais opaco à transmissão de luz para a mesma faixa de campo magnético aplicado.	88
5.3	Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.	89

5.4	(a) Resultados das simulações do comportamento da magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (preto), $\phi = 0.0009$ (vermelho) e $\phi = 0.0006$ (azul). Comparação entre o valor simulado (linha vermelha) e os dados experimentais (bolas pretas) para as concentrações (b) $\phi = 0.0018$, (c) $\phi = 0.0009$ e (d) $\phi = 0.0006$. Note que a correspondência entre os resultados é ruim para todas as análises.	90
5.5	Magnetotransmissividade para (a) o diâmetro “core-shell” ideal (mais sensível ao campo) para um “core” de 9.2 nm e para (b) o diâmetro do “core” ideal para nanopartículas com 23 nm de diâmetro.	91
5.6	(a) Simulação para alguns valores da proporção de “core” na partícula para comparadas com o resultado experimental na fração $\phi = 0.00018$ nm. Perceba que restringindo a análise apenas a regiões de baixo campo (até 300 Oe), a correspondência do valor simulado para $f = 0.17$ e o resultado experimental torna-se ainda melhor.	91
5.7	(a) Simulação para alguns valores da proporção de “core” na partícula para comparadas com o resultado experimental na fração $\phi = 0.00018$. Restringindo a análise apenas a regiões de baixo campo (até 500 Oe), a correspondência do valor simulado para $f = 0.17$ e o resultado experimental é muito boa.	92
5.8	Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.	93
5.9	Comportamento de $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ para aglomerados de mesmo tamanho e distância δ entre superfícies diferentes.	94
5.10	Comportamento de $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ no fluido “core-shell” (preto) e “core” (vermelho) para aglomerados de diferentes tamanhos.	94

Lista de Tabelas

1.1	Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão.	6
4.1	Valores obtidos para os diâmetros da nanopartícula de acordo com as técnicas utilizadas para caracterização.	83
5.1	Valores ajustados para o tamanho médio de aglomerados Q e para $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$	89

Capítulo 1

Introdução

1.1 Nanotecnologia

Desde os primórdios, o homem busca compreender a constituição dos corpos. Couberam aos filósofos, dentre eles Aristóteles, Leucipo e Demócrito, as primeiras proposições sobre a formação da matéria. Originou-se um quadro de especulação filosófica que perdurou até os Séculos XIX e XX, quando surgiram os trabalhos de cientistas como Thomson e Rutherford que comprovaram a estrutura atômica dos materiais. A implementação de novos métodos e equipamentos permitiu que esta investigação atingisse o patamar atual, em que se promoveu não apenas a consolidação das teorias propostas, mas significativos avanços em direção às partículas elementares (dimensões típicas de partículas subatômicas encontram-se na faixa do fentômetro (fm), ou seja, 10^{-15}m).

Curiosamente, o interesse em manipular átomos e moléculas, estruturas de dimensões muito superiores as citadas anteriormente é, em contra partida, uma idéia relativamente recente, que ganhou ênfase após a palestra proferida por Richard Feynman (*“There is plenty of room at the Bottom”*), em 1959, que chamou a atenção para as possíveis novas propriedades que os materiais poderiam apresentar nessa escala, já que efeitos de superfície tornariam-se consideráveis (diferentemente de materiais “bulk”). O termo nanotecnologia, utilizado para denominar esta nova ciência de fabricação e aplicação de sistemas cujas dimensões estão no nível de nanômetros (a palavra nano é usada para indicar um bilionésimo de metro, 10^{-9}m), foi cunhado pelo professor Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio, no ano de 1974. Desde

então, com surgimento de instrumentos que permitem a nanomanipulação (microscópios de varredura por sonda (SPM), varredura por tunelamento (STM) e de força atômica (AFM)), há um crescente interesse de pesquisadores, já que esta linha de pesquisa conta atualmente com diversas aplicações tecnológicas (gravação magnética de alta densidade [3, M.N. Baibich et al (1988)], dispositivos magneto-ópticos [4, A.F. Bakuzis et al (2004)]), ambientais (remoção de arsênio [5, C.T. Yavuz et al (2006)] e petróleo (patente?), nanocatalizadores) e biomédicas (diagnóstico e tratamento de doenças [6, U. Hafelli et al (1997)], [7, P.K. Jain et al (2007)], [8, N.C. Tansil (2006)])

1.2 Nanopartículas Metálicas

As primeiras aplicações de nanopartículas metálicas, sob a forma de colóides ou mesmo isoladas, eram voltadas para fins de ornamentação e decoração. Em meados do Século XVII, Andreus Cassius descobriu um colóide avermelhado (“Purple of Cassius”) que foi usado como pigmento em vidros, esmaltes e porcelana. Posteriormente, Johann Kunchel aperfeiçoou a técnica de produzir cores púrpuras com tal pigmento em vitrais [9, C.N.R. Rao et al (2000)]. Nas duas situações, a cor deve-se a presença de partículas de ouro. Tal processo de coloração foi devidamente esclarecido muitos anos após, em 1857, por Michael Faraday, que demonstrou a relação entre o tamanho das partículas e a emissão da cor [10, M. Faraday (1857)]. Atualmente, parte do estudo relacionado às nanopartículas metálicas está voltado para suas promissoras aplicações biomédicas. Estes materiais demonstram boas propriedades bactericidas, algo que é de singular interesse devido ao aumento da resistência de micro-organismos aos medicamentos existentes. Diferentes tipos de nanomateriais como cobre, zinco, titânio [11, P.S. Schabes et al (2006)], magnésio, ouro [12, H. Gu et al (2003)], alginato [13, Z. Ahmad et al (2006)] e prata [14, P. Gong (2007)] vem sendo estudados. Dentro deste grupo, as nanopartículas de prata têm-se revelado mais eficazes contra bactérias e outros micro-organismos [14, P. Gong (2007)].

1.2.1 Nanopartículas de prata

Durante séculos, dentre outras aplicações, a prata tem sido utilizada como agente antimicrobiótico. No Século XVIII, o nitrato de prata foi aplicado no tratamento de doenças venéreas [15, H.J. Klasen (2000)], enquanto que, no Século XIX, diferentes concentrações desta substância eram utilizadas no tratamento de queimaduras recentes [15, H.J. Klasen (2000)]. Já no Século XX (na década de 40) após o surgimento da penicilina, foi introduzido o uso de prata no tratamento de infecções bacterianas [16, I. Chopra (2007)]. Na década de 60 do mesmo século, Moyer fez uso de 0,5% de nitrato de prata no tratamento de queimaduras [16, I. Chopra (2007)]. Ele propôs que esta solução não interfere na proliferação epidérmica e possui propriedades antibacterianas contra *Staphylococcus Aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa* e *Escherichia Coli*. Desta forma, fica evidente que a utilização de tal substância não é propriamente uma novidade por parte da nanotecnologia. De toda forma, devido ao aparecimento de bactérias resistentes aos antibióticos disponíveis, a utilização da prata voltou a surgir como forte alternativa para o tratamento de certas infecções. Isto ocorre uma vez que o tamanho reduzido das nanopartículas implica que as mesmas tem uma grande superfície para promover contato com as células bacterianas e, portanto, uma maior interação que partículas grandes. Conseqüentemente, sua eficiência é maior nessa escala [14, P. Gong (2007)].

1.3 Nanopartículas Magnéticas

Nanopartículas magnéticas são uma classe importante de materiais em nanoescala com o potencial de revolucionar as técnicas atuais de diagnóstico e tratamento de doenças. Graças a possibilidade de controle do seu tamanho de alguns nanômetros (dimensões comparáveis a vírus – 20 a 450 nm ou proteínas – 5 a 50 nm) até centena deles (dimensões equivalentes a uma célula – 10 a 100 μm), uma nanopartícula pode ser sintetizada de forma a “chegar perto” de uma entidade biológica de interesse [17, Q.A. Pankhurst (2003)]. Além disso, estes nanocompostos podem ser revestidos com moléculas biológicas específicas para fazê-las interagir com uma

determinada entidade biológica, fornecendo assim um meio de marcação ou tratamento [17, Q.A. Pankhurst (2003)].

Outro ponto relevante é o fato das nanopartículas (magnéticas) poderem ser manipuladas por um gradiente de campo magnético externo. Esta ação à distância combinada a penetração de campos magnéticos em tecidos humanos abre muitas aplicações que envolvem, por exemplo, transporte de fármacos. Desta forma, estes nanocompósitos podem ser feitos para entregar um determinado pacote, como uma droga anticâncer ou um grupo de átomos de radionuclídeos em um destino específico de um corpo, como um tumor.

Por fim, as nanopartículas magnéticas podem ser confeccionadas de forma a intensificar a absorção de energia proveniente de um campo externo excitante. É possível, por exemplo, fabricar o composto de forma a utilizá-lo no aquecimento de uma certa região, qualificando-o assim como um agente de hipertermia [18, T. Neuberger et al (2005)]. Conseqüentemente, este tipo de partícula vêm sendo ativamente investigada como a próxima geração de agentes de contraste em imagem por ressonância magnética [6, U. Hafelli et al (1997)] e como veículos para a entrega direcionada de droga [19, V.P. Torchilin (2000)]. Embora a pesquisa no início do campo seja relativamente antiga, a recente onda de interesse em nanotecnologia expandiu significativamente a amplitude e a profundidade da investigação nesta área.

1.4 Colóides

Colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, com a matéria de uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás), denominada fase dispersa, misturada com a fase contínua (sólido, líquido ou gás), denominada meio de dispersão [20, M.J. Junior et al (1999)]. A ciência dos colóides está relacionada com o estudo dos sistemas nos quais pelo menos um dos componentes da mistura apresenta uma dimensão no intervalo de 1 a 1000 nanômetros. Soluções de macromoléculas são misturas homogêneas e também são consideradas colóides porque a dimensão das macromoléculas está no intervalo de tamanho coloidal e, como tal, apresentam as propriedades características dos colóides. Os sistemas

coloidais vêm sendo utilizados pelas civilizações desde os primórdios da humanidade. Os povos utilizaram géis de produtos naturais como alimento, dispersões de argilas para fabricação de utensílios de cerâmica e dispersões coloidais de pigmentos para decorar as paredes das cavernas com motivos de animais e de caça [20, M.J. Junior et al (1999)].

Atualmente, os sistemas coloidais estão presentes em nosso cotidiano desde as primeiras horas do dia, na higiene pessoal, sabonete, shampoo, pasta de dente, espuma, creme de barbear, maquiagem, cosméticos, no leite, café, manteiga, cremes vegetais e geleias de frutas. No caminho para o trabalho podemos enfrentar neblina, poluição do ar ou ainda apreciar a cor azul do céu, parcialmente explicada pelo espalhamento Rayleigh da luz do Sol ao entrar na atmosfera contendo partículas de poeira cósmica atraídas pela Terra. No almoço, temperos, cremes e maionese para saladas. No entardecer, ao saborear cerveja, refrigerante ou sorvete estamos ingerindo coloides. Os coloides também estão presentes em diversos processos de produção de bens de consumo, incluindo o da água potável, nos processos de separação nas indústrias de biotecnologia e no tratamento do meio ambiente. Os fenômenos coloidais são encontrados com frequência em processos industriais como de plásticos, borrachas, tintas, detergentes, papel, análise do solo, produtos alimentícios, tecidos, precipitação, cromatografia, troca iônica, flotação, catálise heterogênea. São também muito importantes os coloides biológicos, tais como o sangue, o humor vítreo e o cristalino.

Os princípios relacionados com os diferentes sistemas coloidais da tabela 1.1 baseiam-se em propriedades comuns a todos os colóides: tamanho e elevada relação área/volume de partículas [21, Shaw (1975)]. As partículas dispersas podem ter tamanhos diferentes e por isso o sistema coloidal é denominado polidisperso. Na prática, a maioria dos colóides obtidos pelo homem é polidispersa. De toda forma, sistemas com partículas de um mesmo tamanho são monodispersos. As macromoléculas de proteínas sintetizadas biologicamente, por exemplo, têm todas um mesmo tamanho e massa molecular e, por isso, dão origem a colóides monodispersos.

Como a área de superfície da fase dispersa é elevada devido ao pequeno tamanho das partículas, as propriedades da interface entre as duas fases (dispersa e de dispersão) determinam

Colóide	Fase dispersa	Fase líquida	Exemplo
Aerosol líquido	Líquido	Gás	Neblina, desodorante
Aerosol sólido	Sólido	Gás	Fumaça, poeira
Espuma	Gás	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gás	Sólido	Isopor, poliuretana
Emulsão	Líquido	Líquido	Leite, maionese
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Margarina, pérola
Sol	Sólido	Líquido	Tinta, creme dental
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidro

Tabela 1.1 : Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão.

o comportamento dos diferentes sistemas coloidais. Em soluções verdadeiras de macromoléculas ou em dispersões coloidais de partículas finas, o solvente pode ser retido pela configuração da cadeia macromolecular ou das partículas. Quando todo o solvente é imobilizado nesse processo, o colóide enrijece e é chamado de gel.

Em nossos sistemas de estudo, o colóide utilizado é uma substância homogênea constituída pela suspensão de grânulos microscópios em um líquido apropriado. No caso de um colóide metálico, tais grânulos são partículas metálicas, tais como o ouro (Au) ou a prata (Ag) e, no caso magnético, estas partículas são, obviamente, magnéticas, dentre elas o ferro (Fe) e a magnetita (Fe_3O_4), por exemplo. A matriz líquida em que tais partículas são dispersas pode também ser das mais variadas (água, tolueno, hidrocarboneto) e usualmente é escolhida de acordo com sua aplicação.

A estabilidade nesses sistemas é obtida por meio de um equilíbrio entre forças atrativas (Van de Waals e dipolar magnética (para o caso magnético)) e repulsivas (estéricas e eletrostáticas). As energias associadas a tais interações são:

- Interação de van der Waals

A energia de interação de van der Waals entre duas partículas de diâmetros D_1 e D_2 é dada por [22, A.F. Bakuzis (2000)]

$$U_{vdW} = -\frac{A}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right] \quad (1.1)$$

Aqui, x representa a razão entre a menor distância superfície - superfície (d) e o diâmetro da esfera 1 (D_1). Em outras palavras, x é a menor distância em unidades de D_1 . Da mesma forma, y representa o diâmetro D_2 em unidades de D_1 . A é o coeficiente de Hamaker [23, Hamaker (1937)], dado por

$$A = \frac{3}{4}kT \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_s}{\epsilon_p + \epsilon_s} \right)^2 + \frac{3h\nu_c (n_p^2 - n_s^2)}{16\sqrt{2} (n_p^2 + n_s^2)^{\frac{2}{3}}} \quad (1.2)$$

sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura e ϵ_p , ϵ_s , h , ν_c , n_p e n_s , respectivamente, a constante dielétrica da partícula, a constante dielétrica do solvente, a constante de Planck, a frequência característica de absorção, o índice de refração da partícula e, por fim, o índice de refração do solvente.

- Interação dipolar magnética

A indução magnética \vec{B} devido a um dipolo magnético $\vec{\mu}_i$ em um ponto qualquer a distância r do mesmo é dada por [22, A.F. Bakuzis (2000)]

$$\vec{B}_i(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{\mu}_i) - \vec{\mu}_i}{r^5} \right] \quad (1.3)$$

Conseqüentemente, a energia de interação entre um dipolo $\vec{\mu}_j$ situado em r com este campo é

$$U_{dm} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{B}_i = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r})}{r^5} \right) \quad (1.4)$$

- Repulsão estérica

A repulsão estérica é consequência de uma força repulsiva de contato. Para o caso de duas esferas recobertas com uma camada de espessura δ , esta força é dada por [22, A.F. Bakuzis (2000)]

$$\frac{U_{re}}{kT} = \frac{\pi D^2 G}{2} \left[2 - \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{1+t}{1+l/2} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (1.5)$$

para $x \leq 2\delta$ e zero para $x \geq 2\delta$ (δ é a espessura da camada de cobertura). Na equação, $l = 2x/D$ e $t = 2\delta/D$. G é um parâmetro denominado “grafting”, que descreve a densidade superficial de moléculas adsorvidas na superfície da nanopartícula.

- Repulsão eletrostática

O valor da repulsão eletrostática é dado pela equação [22, A.F. Bakuzis (2000)]

$$U_{el} = 4\varepsilon_{per}d^2 \left(\frac{kT}{q} \gamma \right)^2 \frac{e^{-\kappa(r-D)}}{r} \quad (1.6)$$

com

$$\gamma = \tanh \left(\frac{q\psi_s}{4kT} \right) \quad (1.7)$$

sendo ε_{per} , q , κ e ψ_s , respectivamente, a permissividade do líquido carreador, a carga do contra-íon da dupla camada elétrica, o inverso do raio de Debye e o potencial de Stern (ou potencial zeta).

Pode-se ainda classificar os colóides por sua camada de cobertura. Um colóide surfactado é aquele em que a nanopartícula é coberta por um surfactante, podendo ser dispersa em um líquido não-polar, enquanto que no iônico uma dupla camada elétrica em torno da superfície das mesmas garante sua estabilidade, sendo, portanto, dispersa em um meio polar. Existem ainda colóides híbridos que em alguns casos são biocompatíveis, garantindo sua estabilidade via ambos mecanismos de repulsão.

Uma característica interessante dos colóides magnéticos é sua possibilidade de controle por um agente externo (campo magnético). Tal propriedade confere a estes sistemas grande interesse, tanto tecnológico, graças a sua gama de aplicações, quanto de ciência básica, devido à necessidade de se compreender as mudanças de sua propriedade sob ação de campos externos.

1.4.1 Fluidos Magnéticos

Historicamente, as primeiras tentativas de produzir o que hoje denominamos fluidos magnéticos datam de 1779 quando Gowan Knight [24, S.W. Charles et al (1980)] obteve colóides, formados após longas horas de mistura entre partículas de ferro e água, com pouco tempo de estabilidade (problema de precipitação). No início dos anos 30, Bitter produziu uma suspensão coloidal de magnetita (Fe_3O_4) em água com as partículas possuindo um diâmetro da ordem de 20 nanômetros. Em 1938, Elmore e posteriormente em 1958, Craik e Griffiths obtiveram partículas menores que 10 nanômetros e produziram colóides semelhantes aos fluidos

magnéticos, que entretanto necessitavam ainda de uma maior sensibilidade ao agente externo e maior homogeneidade no tamanho das partículas. O fluido magnético ultra-estável só foi conseguido em 1965 por Papell, trabalhando para a NASA visando o controle de combustíveis em ambientes sem gravidade [22, A.F. Bakuzis (2000)].

1.5 Nanopartículas “Core-Shell”

Uma vez que as nanopartículas metálicas e magnéticas apresentam propriedades e aplicações distintas e definidas, o crescente interesse da comunidade científica têm apontado para o acoplamento dessas duas vertentes em uma nova linha de materiais “híbridos”: as nanopartículas “Core-shell” (compostas por um caroço (“core”) e casca (“shell”) de materiais distintos). O revestimento sobre o núcleo das partículas pode ser formado tanto por deposição direta ou por reações controladas na superfície [25, Albert P. Philipse et al (1994)]. A idéia, portanto, é que o novo nanocompósito contenha propriedades mistas desses sistemas, podendo inclusive apresentar diferentes efeitos ópticos, elétricos, catalíticos e mecânicos [26, Frank Caruso et al (1998)].

Estudos com sistemas “Core-shell” começam a aparecer na literatura. Nanocompósitos de caroço magnético (magnetita, Fe_3O_4) e casca metálica (ouro, Au e prata, Ag) têm sido um dos alvos destes estudos. Os primeiros trabalhos tratam especificamente de métodos de síntese e caracterização [27, W. Wang et al (2005)], [1, Z. Xu et al(2007)]. As aplicações mais cobiçadas para este tipo de sistema são as biomédicas, dado à atividade bactericida destes metais [28, Mahendra Rai et al (2009)] e efeitos fototérmicos, como geração de calor ativada por radiação eletromagnética (ressonância plasmônica [29, A.O. Govorov (2007)]). Além disso, estes sistemas, por responderem a um campo magnético externo, são potenciais carreadores de drogas e podem também produzir calor sob aplicação de um campo magnético oscilante (magnetohipertermia). Tais características associadas tornam o colóide “Core-shell” um candidato único para aplicações em tratamento de doenças. Está claro que as aplicações destes sistemas dependem certamente da qualidade de amostras produzidas. O trabalho de Wang e colabo-

radores [27, W. Wang et al (2005)] descreve alguns resultados da síntese de nanocompósitos de caroço magnético (Fe_3O_4) e casca metálica (Au). Dados experimentais de determinações físicas e químicas como mudanças no tamanho das partículas assim como alterações da banda de ressonância plasmônica, de reatividade da superfície e de propriedades magnéticas confirmaram a formação da nanoestrutura composta (“core-shell”). Outro importante trabalho nesta linha de pesquisa foi feito pelo pesquisador Xu e seus colaboradores [1, Z. Xu et al (2007)] que demonstram, de maneira qualitativa, a influência da variação de espessura e de material do shell nas propriedades plasmônicas do fluido “Core-shell” constituído de caroço de magnetita (Fe_3O_4) e casca de ouro (Au) e caroço de magnetita e casca de prata + ouro (Ag + Au). O principal resultado deste artigo é apresentado na figura 1.1, em que um deslocamento no pico de absorção UV-visível pode ser observado.

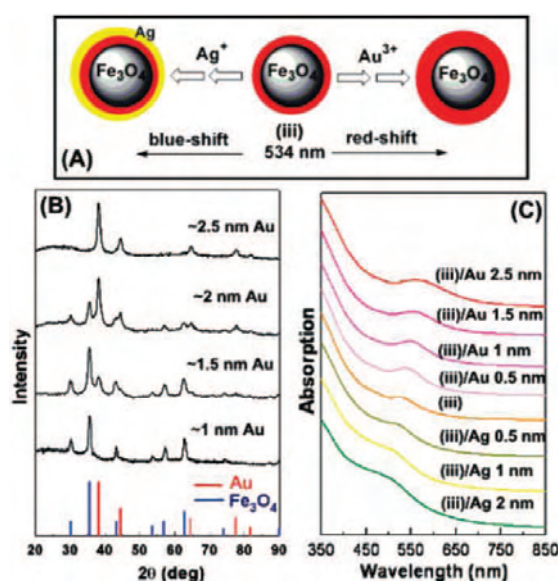


Figura 1.1 : Resultado da análise de um trabalho relevante feito pelo pesquisador Xu e seus colaboradores [1, Z. Xu et al (2007)] que demonstram, de maneira qualitativa, a influência da variação de espessura e de material do shell nas propriedades plasmônicas do fluido “Core-shell”. Em (A), é representado o esquema de formação das nanopartículas “Core-shell” $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au} + \text{Ag}$ e o controle sobre as propriedades plasmônicas; em (B) apresenta-se a difração de raios X do composto Fe_3O_4 + com espessuras variadas de ouro em seu revestimento; por fim, em (C), estão os espectros de absorção UV-visível das nanopartículas “Core-shell” $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au}$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Au} + \text{Ag}$ com diferentes espessuras do revestimento.

Por outro lado, artigos contendo estudos de propriedades magneto-ópticas nesses sistemas ainda são escassos e os trabalhos existentes encontram-se em estágios precoces. Nosso

trabalho apresenta alguns resultados avaliando a influência da fração magnetita/prata nos nanocompostos na transmissão de luz sob aplicação de campo magnético.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

O primeiro passo no tratamento direto com as amostras consistiu de sua caracterização. Tal processo teve por objetivo determinar algumas importantes propriedades das nanopartículas presentes no colóide. As técnicas utilizadas estão descritas a seguir.

2.1 Síntese das Nanopartículas

Um dos pontos de partida para obtenção de fluidos magnéticos estáveis consiste justamente na obtenção de nanopartículas magnéticas também estáveis. Estas nanopartículas devem apresentar uniformidade de forma e dimensão para possuírem tais características, tanto sob aspecto físico quanto químico, visto que estas propriedades podem influenciar no caráter magnético dos materiais em suas aplicações.

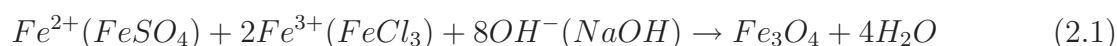
Nanopartículas a base de ferritas (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) possuem diversas técnicas de preparação, sendo estas físicas, químicas ou uma combinação das duas. Nos meios físicos destacamos os métodos de redução de tamanho por meio da moagem de partículas micrométricas [30, R.E. Rosensweig (1997)] e o de deposição a vapor [31, G.N. Glavee et al (1991)] como exemplos. Entre os processos de preparação química, citamos como exemplo a coprecipitação por meio de hidrólise alcalina em meio aquoso [32, R. Massart (1981)], em microemulsão [33, A.C.S Samia et al (2000)] e micelas reversas [34, J.A.L. Perez (1997)].

O método de co-precipitação em meio aquoso tem-se mostrado o mais conveniente e usado graças ao seu baixo custo na obtenção de nanopartículas em grandes quantidades. Este

método nos permite produzir pequenas partículas com altos índices de pureza e estequiometria. Por sua vez, o melhor ajuste de tamanhos das nanopartículas depende de algumas condições de preparação, tais como o pH das soluções, a temperatura de reação, tempo decorrido desde de o precipitado já pronto, a velocidade de agitação, a concentração de íons e o tipo de base utilizada [35, R. Aquino (2002)]. Na próxima seção abordaremos mais algumas características deste método.

2.1.1 O Método de Co-precipitação

Como visto, o método de co-precipitação é largamente utilizado devido ao seu baixo custo e eficiência na produção de nanopartículas. A reação básica de preparação dos nanodots de magnetita (Fe_3O_4) em meio aquoso é mostrado abaixo



Usualmente, a solução de hidróxido de sódio é adicionada à solução dos íons metálicos sob agitação e à temperatura de ebulição. Após o processo de precipitação, as nanopartículas são lavadas em água para remover os contra-íons que não estão ligados à superfície da amostra, obtendo-se um precipitado de nanopartículas de magnetita na cor preta. A formação de pequenos aglomerados no material precipitado nestas soluções é inevitável se não houver um agente que estabilize as interações no meio. Logo, deve-se realizar o tratamento superficial nos dots para que os mesmos passem também a se repelir de forma eletrostática (resultado da adsorção de cargas na superfície das nanopartículas) e ou estérica (graças a surfactantes, por exemplo, polímeros ou outras moléculas orgânicas ligadas a superfície).

2.1.2 Obtenção do Fluido Core-Shell

O fluido core-shell foi sintetizado pelos alunos da Professora Doutora Emília Celma de Oliveira Lima, Michelly Cristine dos Santos e Thiago Martins Amaral, no laboratório do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás. Os procedimentos básicos para obtenção do colóide são apresentados no diagrama da figura 2.1 e descritos abaixo.

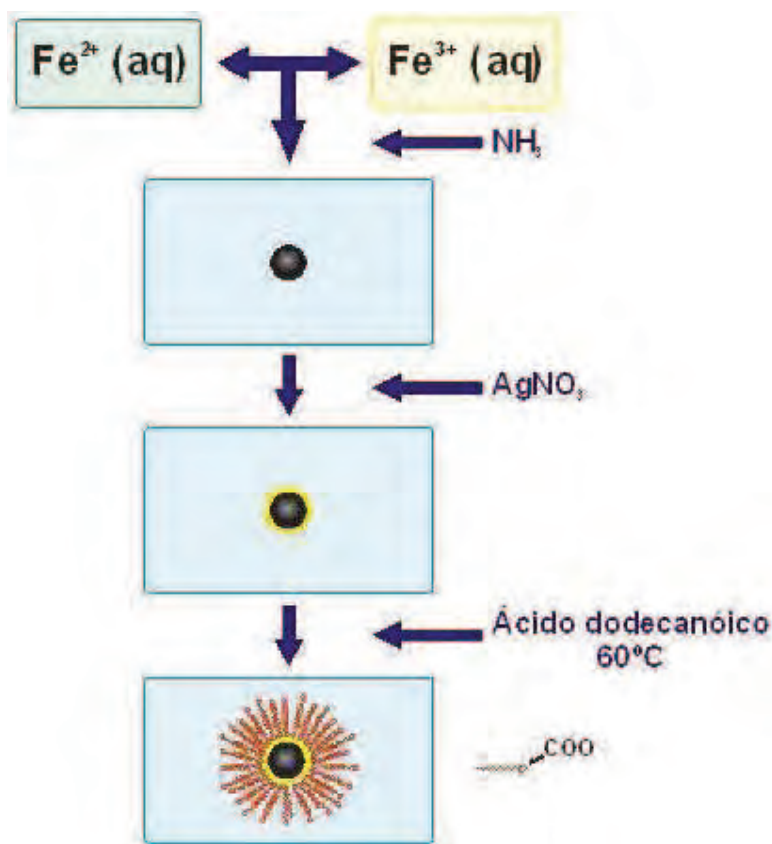


Figura 2.1 : Diagrama representativo da síntese do fluido core-shell $Fe_3O_4 + Ag$ disperso em água (Ph fisiológico) e funcionalizado com bicamada de ácido dodecanóico.

Preparação do Core - Nanopartículas de Magnetita

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas a partir da mistura das soluções aquosas de cloreto ferroso ($FeCl_2$) e férrico ($FeCl_3$), seguida da adição de amônia concentrada e agitação vigorosa (10000 rpm) [36, S.E. Khalafalla et al (1980)]. O precipitado negro de magnetita é lavado várias vezes e sedimentado com o auxílio de um magneto (figura 2.2).

O sobrenadante é posteriormente retirado. O fluido ainda não é estável, já que necessita de uma camada de cobertura. De toda forma, já está pronto para receber a camada de prata. Para tal, é necessário caracterizá-lo previamente para se determinar quanta prata deve ser adicionada.

Preparação do Shell - Cobertura de Prata

A pré-caracterização do fluido envolve a técnica de difração de raios-X, para deter-



Figura 2.2 : A fotografia demonstra a sedimentação ocasionada pela presença do campo magnético.

minação do diâmetro médio das nanopartículas de magnetita. Paralelamente, envia-se uma alíquota para a empresa METAGO que determina a concentração de ferro no fluido.

De posse da quantidade de ferro presente na amostra e com o tamanho médio das partículas, calcula-se, a partir da densidade da prata, quanto é necessário adsorver na superfície das partículas para aumentar seu diâmetro na quantidade desejada (ou seja, o tamanho do shell). Assim, fica determinado quanto de nitrato de prata (AgNO_3) deve ser dissolvido no fluido.

Dissolvido o nitrato de prata, o fluido é posto em agitação por 24 horas. Após este período, espera-se que o íon Ag^+ (prata positivo) tenha adsorvido na superfície das nanopartículas de magnetita (que possui excesso de cargas negativas na superfície). A adsorção é supostamente confirmada pela alteração de cor na solução, de preto (magnetita) para castanho. No entanto, o shell ainda não é composto de prata metálica (Ag_0). Para que isto ocorra, adiciona-se uma quantidade estequiometricamente calculada de borohidreto de sódio (NaBH_4), um agente redutor, que fará a prata +1 (na superfície das nanopartículas de magnetita) transformar-se em prata +0.

Novamente, o fluido é limpo com o auxílio do magneto.

Preparação da Camada de Cobertura - Ácido Dodecanóico (Láurico)

Posteriormente, o ácido láurico é adicionado ao fluido. O passo seguinte consiste no ajuste do pH para 8 e da temperatura para $70^{\circ}C$. A solução é mantida sob agitação contínua por 10 minutos. Para limpá-la do excesso de ácido dodecanóico utiliza-se uma membrana semipermeável da seguinte maneira: coloca-se o fluido dentro da membrana, mergulhando a mesma em água destilada e deionizada. Por osmose, o excesso de ácido dodecanóico vai se transferindo para a água, diminuindo sua concentração no fluido. A água é trocada algumas vezes até o fluido apresentar baixa concentração do ácido.

2.2 Difração de Raios X (D.R.X)

A difratometria de raios-X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização de materiais cristalinos. Ao atingirem um certo material, os raios-X podem ser espalhados elasticamente sem perdas de energia para elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). Caso os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração dos raios-X podem ser observados em vários ângulos.

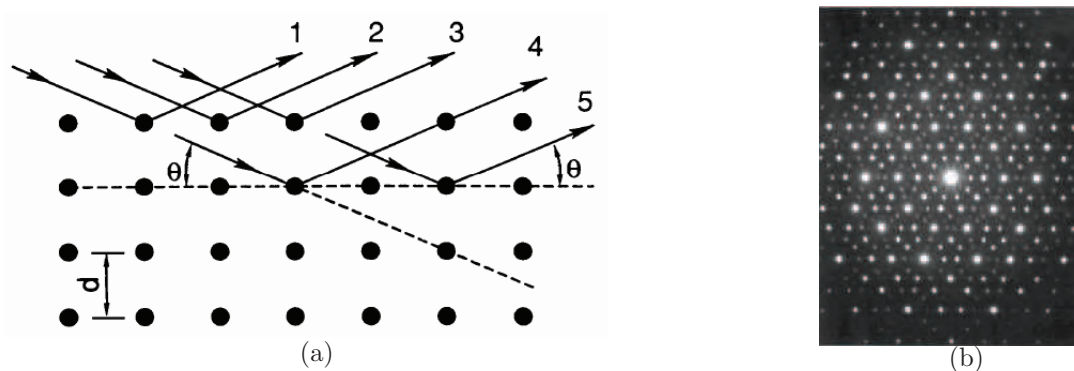


Figura 2.3 : (a) Representação de uma estrutura cristalina e um possível padrão de difração resultante (b) [2, Kittel (2006)]

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra difração de raios X (interferência construtiva ou em uma mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência dos raios X. Os dados de difração de raios X permitem não só verificar a cristalinidade das nanopartículas magnéticas, mas também estimar seu diâmetro via relação de Scherrer [37, P. Scherrer (1918)]

$$D_{RX} = \frac{0,89\lambda}{\Delta \cos \theta_{hkl}} \quad (2.3)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, θ_{hkl} é o valor do ângulo correspondente ao pico de maior intensidade e Δ é a largura de linha à meia altura, corrigida pelo fator de calibração do aparelho

$$\Delta = \Delta_{pico} - \Delta_{calibre} \quad (2.4)$$

2.3 Magnetometria de Amostra Vibrante (V.S.M.)

Desenvolvido por S. Foner em 1955 (considerações em um artigo de revisão [38, S. Foner, (1966)]), o magnetômetro de amostra vibrante (“vibrating sample magnetometer”, V.S.M.) é provavelmente o magnetômetro mais usado nos laboratórios de pesquisa graças a sua boa performance, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Basicamente, a amostra é posta para vibrar com uma frequência específica ω . Uma vez que trata-se de um exemplar magnético, esta movimentação causará uma variação local da indução magnética (\vec{B}). Assim, de acordo com as equações de Maxwell (lei da indução de Faraday), um campo elétrico (\vec{E}) e, consequentemente, uma voltagem alternada ($V(t)$) será induzida e, posteriormente, detectada por bobinas posicionadas em torno da mesma. A magnitude desta voltagem é dada por

$$V(t) = 2\pi\omega\mu G A \cos(2\pi\omega t) \quad (2.5)$$

de forma aleatória na ausência de campo aplicado, de modo que seus momentos se cancelam mutuamente. Da mesma forma, não se deve confundir a magnetização de saturação de sólidos ferro ou ferrimagnéticos com a magnetização de saturação do fluido magnético.

Função de Langevin

Quando se aplica um campo magnético em uma amostra de fluido, suas nanopartículas tendem a alinhar seus momentos magnéticos na direção deste campo, de modo que, quanto maior a intensidade do campo, mais alinhados estarão os momentos magnéticos das nanopartículas. Esse fenômeno é responsável pelo comportamento superparamagnético que o colóide apresenta.

Representando cada nanopartícula pelo seu momento de dipolo magnético, o torque devido ao campo \vec{B} sobre ela pode ser escrito da forma

$$|\vec{\tau}| = |\vec{\mu} \times \vec{B}| = |\vec{\mu} \times (\mu_0 \vec{H})| = \mu_0 \mu H \sin\theta \quad (2.6)$$

onde θ é o ângulo entre o momento magnético ($\vec{\mu}$) e o campo magnético (\vec{H}).

O trabalho realizado para girar a nanopartícula de $\theta = 0$ até $\theta = \theta'$ é dado por

$$W = \int_0^{\theta'} \tau d\theta = \int_0^{\theta'} \mu_0 \mu H \sin\theta = \mu_0 \mu H (1 - \cos\theta') \quad (2.7)$$

Este trabalho pode ser usado como energia no *fator de Boltzmann* a partir do qual será calculado o valor esperado do momento de dipolo magnético. Como $W = \Delta U$, onde U é a energia potencial, pode-se definir a energia potencial como sendo nula quando $\theta = 0$ de modo que teremos $W = U$. Como a variável de integração θ não será mais usada, passaremos a usar simplesmente θ ao invés de θ' .

Se qualquer orientação do momento de dipolo de uma nanopartícula for igualmente provável, a probabilidade $p(\theta)d\theta$ de que ele faça um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com \vec{H} será simplesmente igual a razão entre a área de um anel infinitesimal de raio $\sin\theta$ e espessura $d\theta$ e a área da superfície de uma esfera de raio unitário, portanto

$$p(\theta)d\theta = \frac{2\pi \sin\theta}{4\pi(1)^2} d\theta = \frac{\sin\theta}{2} d\theta \quad (2.8)$$

Havendo N nanopartículas de mesmo momento de dipolo magnético o número $n(\theta)d\theta$ de momentos alinhados entre θ e $\theta + d\theta$ é obtido multiplicando-se $n(\theta)d\theta$ por N . Segue-se que

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2} \text{sen}\theta d\theta \quad (2.9)$$

Porém, existem algumas orientações mais prováveis e, para evidenciar esse efeito, deve-se acrescentar o *fator de Boltzmann* na função $n(\theta)$, portanto

$$n'(\theta)d\theta \propto e^{-W/kT} n(\theta)d\theta = e^{-W/kT} \frac{N}{2} \text{sen}\theta d\theta \quad (2.10)$$

onde o uso do símbolo \propto indica que para $n'(\theta)d\theta$ ser uma densidade de probabilidade, esse fator deve ser normalizado pela integral do fator de Boltzmann sobre o *espaço de configurações*. Nesse caso, a constante de proporcionalidade é dada pela seguinte condição

$$\int_0^\pi n'(\theta)d\theta = N \quad (2.11)$$

A componente de cada momento de dipolo magnético na direção do campo é $\mu \cos\theta$ de modo que o valor esperado para o momento de dipolo magnético é a integral sobre essa componente, visto que componentes perpendiculares se cancelarão. Portanto

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_0^\pi n \mu \cos\theta n(\theta) d\theta}{\int_0^\pi n(\theta) d\theta} \quad (2.12)$$

Substituindo a equação (2.10) em (2.12), têm-se

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \frac{N}{2} e^{-\mu_0 \mu H(1-\cos\theta)/kT} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{N}{2} e^{-\mu_0 \mu H(1-\cos\theta)/kT} \text{sen}\theta d\theta} \\ &= \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \frac{N}{2} e^{\mu_0 \mu H \cos\theta/kT} \text{sen}\theta d\theta}{\int_0^\pi \frac{N}{2} e^{-\mu_0 \mu H \cos\theta/kT} \text{sen}\theta d\theta} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Fazendo a seguinte mudança de variáveis

$$u = \frac{\mu_0 \mu H}{kT} \cos\theta \Rightarrow -\frac{\mu_0 \mu H}{kT} \text{sen}\theta d\theta = du \quad (2.14)$$

e substituindo (2.14) em (2.13) obtemos

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu \int_{-\xi}^{\xi} u e^u du}{\xi \int_{-\xi}^{\xi} e^u du}, \quad \xi = \frac{\mu_0 \mu H}{kT} \quad (2.15)$$

Integrando o denominador da eq(2.15) por partes e recordando a relação de arco hiperbólico $e^\xi - e^{-\xi} = 2\sinh\xi$ teremos

$$\langle\mu\rangle = \frac{\mu}{\xi} \left(\frac{\xi \cosh\xi - \sinh\xi}{\sinh\xi} \right) = \mu \left(\cotgh\xi - \frac{1}{\xi} \right) \quad (2.16)$$

$$\frac{\langle\mu\rangle}{\mu} = \cotgh\xi - \frac{1}{\xi} = L(\xi) \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é chamada **Função de Langevin** ($L(\xi)$) que é um caso particular da *Curva de Brillouin* quando seu argumento tende a infinito. Esse comportamento é válido para todos os materiais superparamagnéticos e não somente para os fluidos magnéticos. Para valores pequenos de ξ , ou seja, regime de baixos campos magnéticos ou altas temperaturas, a função de Langevin pode ser expandida em séries de potências

$$L(\xi) = \frac{\xi}{3} - \frac{\xi^3}{45} + \frac{2\xi^5}{945} - \dots \quad (2.18)$$

e, portanto, para $\xi \rightarrow 0$ a função de Langevin se aproxima de uma reta com inclinação $\xi/3$. Neste caso teremos

$$\langle\mu\rangle \simeq \frac{\xi}{3}\mu = \frac{\mu_0\mu^2 H}{3kT} \quad (2.19)$$

A quantidade $\langle\mu\rangle/\mu$ é igual a M/M_{sat} , ou seja, a razão entre a magnetização da amostra e sua *magnetização de saturação*. Essa última é a magnetização máxima que ela poderia ter caso todos os momentos de dipolo magnético estivessem totalmente alinhados com o campo magnético aplicado. A magnetização de saturação do sistema, em geral, é numericamente igual ao produto da magnetização do sólido, de que as nanopartículas são feitas (M_s), pela fração de volume do sistema ocupada por essas nanopartículas, quantidade essa denominada **fração volumétrica** ϕ . Portanto

$$\frac{M}{M_{sat}} = \frac{M}{\phi M_s} = L(\xi) \quad (2.20)$$

Note que, no limite de baixo campo ($\xi \ll 1$), a eq(2.20) pode ser escrita

$$\frac{M}{\phi M_s} = \frac{\xi}{3} \Rightarrow M = \phi \frac{M_s \mu_0 \mu H}{3kT} = \frac{\pi}{6} \frac{\mu_0 M_s^2 D^3 H}{3kT} \quad (2.21)$$

onde D é o diâmetro da nanopartícula. Portanto, podemos calcular a *susceptibilidade magnética de Langevin* da forma

$$\chi_l = \frac{\partial M}{\partial H} \Rightarrow \chi_l = \frac{\pi}{18} \phi \mu_0 \frac{M_s^2 D^3}{kT} \quad (2.22)$$

onde podemos perceber que a *susceptibilidade magnética* é proporcional à *fração volumétrica* de partículas de um fluido magnético e inversamente proporcional a temperatura.

O resultado apresentado na eq(2.22) é conhecida como *lei de Curie* e mostra que a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional a temperatura para partículas não interagentes entre si. Quando há interações entre as partículas, obtém-se uma lei do tipo *Curie-Weiss* $\chi \propto M(T)_s^2 / (T - T_0)$ com T_0 uma temperatura característica que será negativa ou positiva dependendo se as interações são do tipo *antiferromagnéticas* ou *ferromagnéticas*, respectivamente.

Uma vez que a fração volumétrica ϕ é definida como

$$\phi = \frac{\pi}{6} \langle ND^3 \rangle \quad (2.23)$$

podemos determinar a polidispersão dos diâmetros das nanopartículas por meio da magnetização (equação 2.20)

$$M = \frac{\pi}{6} N M_s \int_0^\infty L(\xi) D^3 P(D) dD \quad (2.24)$$

2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (T.E.M.)

O primeiro microscópio eletrônico foi desenvolvido na Alemanha, no ano de 1931, por Knoll e Ruska, tendo como base o experimento de Bush, realizado em 1926, que provou a possibilidade de focalizar um feixe de elétrons utilizando uma lente eletromagnética circular. Em 1938 a Siemens Corporation construiu o primeiro modelo comercial do TEM (“transmission electron microscop”), o qual permitiu, em meados do século XX, grande progresso científico por permitir estudos das ultra-estruturas dos materiais (células, vírus, cerâmicas e filmes, dentre outros).

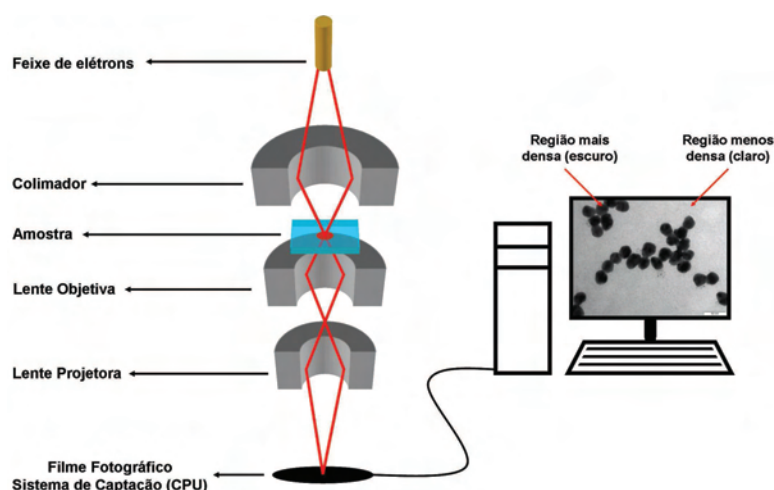


Figura 2.5 : Diagrama representativo de um microscópio eletrônico de transmissão (T.E.M.).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o direcionamento feixe, encerrados em uma coluna evacuada. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica. A imagem observada é resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico.

2.4.1 A técnica de E.D.S.

O E.D.S. (Energy Dispersive X-ray Detector) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma amostra

em análise, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para seu estado inicial, liberam a energia adquirida, emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do aparelho mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar em instantes que elemento está sendo observado. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação de composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

2.5 Magnetotransmissividade

A transmissividade (ou transmitância) de um material é definida como a fração de luz capaz de atravessar o mesmo. O conceito inclui tanto a transferência de radiação que não sofreu interação com o sistema quanto a produção de radiação difusa para o hemisfério de destino do fluxo incidente. É numericamente igual à soma da transmitância direta (associada apenas à atenuação do fluxo incidente) com a transmitância difusa (associada ao espalhamento).

Irradiando um certo material com um feixe de luz de intensidade inicial I_0 , podemos determinar a intensidade do feixe transmitido (I) da seguinte maneira. Por simplicidade, consideremos que o material em análise possua formato laminar de espessura l , que contém ρ átomos por centímetro cúbico. O feixe incidente antes de penetrar no material, possui intensidade $I(x)$. Após percorrer uma faixa de espessura dx , a intensidade será ($I(x + dx)$). Note que a densidade superficial de átomos na amostra é ρdx . O número de fótons do feixe incidente que serão absorvidos ou espalhados pela placa é especificado pela seção de choque total σ . Consequentemente, o número de fótons (intensidade do feixe) que transpõe a placa ($I(x + dx)$) é igual ao número de fótons incidente menos o removido (absorvido ou espalhado), ou seja

$$I(x + dx) = I(x) - \sigma I(x) \rho dx \Rightarrow dI(x) \equiv I(x + dx) - I(x) = -\sigma I(x) \rho dx$$

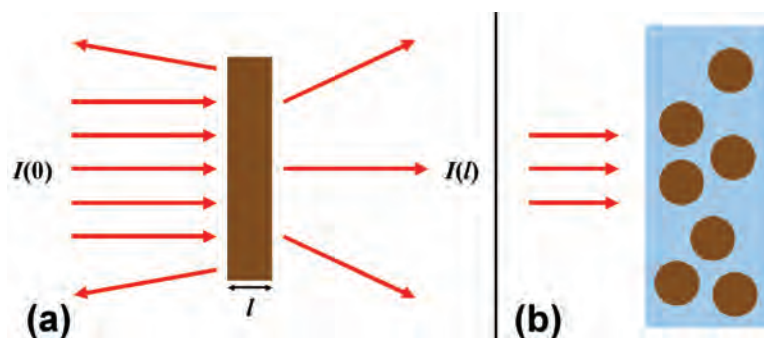


Figura 2.6 : (a) Diagrama ilustrativo de um feixe de radiação transpondo um determinado material. (b) Em destaque, o material é especificado como um colóide, formado por partículas dispersas em um certo meio.

Dessa forma, é possível encontrar $I(l)$ (intensidade do feixe que atravessou a amostra) calculando

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\sigma\rho dx \Rightarrow \int_0^l \frac{dI(x)}{I(x)} = -\sigma\rho \int_0^l dx \Rightarrow \ln I(x) \Big|_0^l = -\sigma\rho x \Big|_0^l$$

$$I(l) = I(0)e^{-\sigma\rho l} \quad (2.25)$$

Este resultado é conhecido como a Lei de Beer-Lambert.

A intensidade do feixe I_l decresce exponencialmente à medida que a espessura l da lâmina aumenta. A grandeza $\sigma\rho$, chamada de coeficiente de atenuação, tem dimensão de cm^{-1} e é recíproco ao comprimento de atenuação Λ

$$\Lambda = \frac{1}{\sigma\rho} \quad (2.26)$$

Determinaremos agora o coeficiente de atenuação em função dos parâmetros físicos do material. Para tal, precisamos primeiramente determinar a seção de choque que, por sua vez, está relacionada com as nanopartículas. Isso será feito, posteriormente, por meio do tratamento de Mie (capítulo 3.1).

A montagem utilizada para análise da magnetotransmissividade da amostra em estudo (figura 2.7) consiste, basicamente, de uma luz (proveniente de um laser, com comprimento de onda $\lambda = 632nm$) que passa por um modulador (*chopper*), atravessando posteriormente um polarizador, a amostra em estudo, um analisador, alcançando enfim um detector, que envia um sinal ao amplificador *lock-in* (tal amplificador usa a frequência do *chopper* como referência).

Em algumas situações pode ser necessário adicionar um filtro após o laser, afim de evitar o

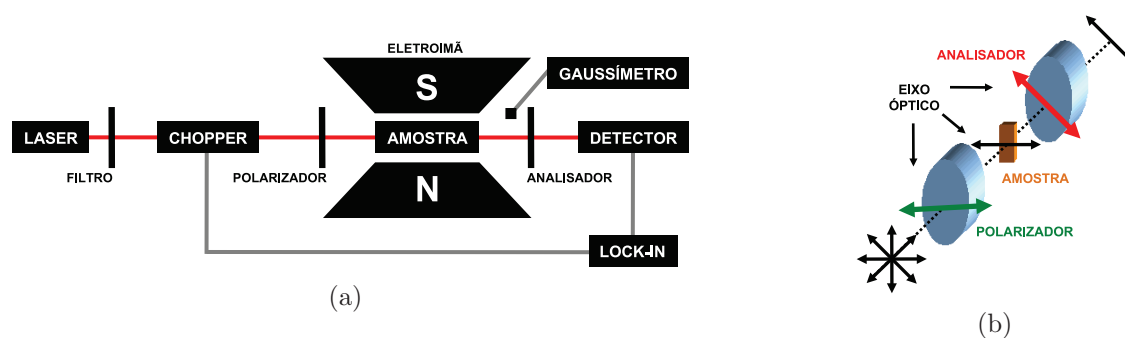


Figura 2.7 : (a) Montagem experimental para medidas de magnetotransmissividade (paralela e perpendicular), consistindo de um eletroímã, laser de HeNe de 10mW, filtro de luz, chopper, polarizador e analisador, detector de Si, e um amplificador lock-in. (b) Diagrama ilustrativo do princípio da disposição do polarizador e do analisador no aparato experimental.

chamado efeito de Soret [39, G.D.Benicio et al (2007)]. O arranjo é montado de forma que a luz do laser e o campo eletromagnético do imã sejam perpendiculares entre si. O ângulo entre os eixos ópticos é de 0° , que, por sua vez, são alinhados paralela ou perpendicularmente em relação ao campo magnético. Assim sendo, o sinal detectado após o analisador é, como visto (equação 2.25), atenuado pela presença da amostra por um fator exponencial

$$I(l) = I(0)e^{-\sigma\rho l}$$

Capítulo 3

Modelos Teóricos

3.1 O Modelo de Mie

Teoria de Mie é uma solução analítica completa das equações de Maxwell para a dispersão de radiação eletromagnética por partículas esféricas ou cilíndricas (também chamada dispersão de Mie) [40, Mie (1908)]. A solução de Mie recebeu este nome devido ao seu desenvolvimento pelo físico alemão Gustav Mie. É importante ressaltar que também o físico dinamarquês Ludvig Lorenz [41, Lorenz (1890)] e outros independentemente desenvolveram trabalhos semelhantes que tratavam a dispersão de uma onda plana eletromagnética por uma esfera dielétrica.

Em contraste à dispersão de Rayleigh [42, Rayleigh (1871)], a solução de Mie ao problema da dispersão é válida para todos as possíveis razões entre diâmetros e comprimentos de onda, embora a técnica resulte em soma numérica infinita. Em sua formulação original assume-se um material homogêneo, isotrópico e opticamente linear irradiado por uma infinita onda plana. Entretanto, soluções para esferas em camadas são também possíveis.

A teoria de Mie é muito importante em óptica meteorológica [43, Jackel (1997)], onde as razões diâmetros-comprimentos de onda da ordem da unidade e maiores são características de muitos problemas a respeito da dispersão por nuvens. Uma aplicação adicional está na caracterização de partículas através das medidas ópticas da dispersão. A solução de Mie é igualmente importante para a compreensão da aparência de materiais comuns como leite [44, Frisvad (2007)], tecidos biológicos e pintura com látex [45, Callet (1996)].

Graças a excelente correspondência entre teoria e experiência, o modelo de Mie vem sendo usado com sucesso em espectros de extinção, espalhamento e absorção de radiação por nanopartículas metálicas [46, Nehl (2004)], [47, Olk (2008)]. Neste contexto, adotamos o modelo para descrever o comportamento do fluido magnético estudado. O desenvolvimento adotado baseou-se no livro de Bohren e Huffman [48, Bohren (1998)]. Nesta formulação, a onda plana incidente, assim como o campo de dispersão, é expandido em vetores de funções de onda de irradiação esférica. Ao estabelecer-se a condição de contorno na superfície esférica, os coeficientes da expansão do campo disperso podem ser computados. Neste ponto, avaliamos a dispersão de luz para o caso específico de partículas pequenas comparadas ao comprimento de onda da radiação.

Para nossa análise, estruturamos o capítulo da seguinte forma. Das subseções 3.1.1 a 3.1.5, escrevemos as equações de Maxwell sob as condições mais convenientes ao tratamento do problema. Posteriormente, na subseção 3.1.6, desenvolvemos as equações anteriores para as regiões específicas dos espalhadores e do meio que o envolve até chegarmos aos coeficientes de absorção e espalhamento, também conhecidos como coeficientes de Mie.

3.1.1 Campos Vetoriais e Equações de Maxwell

No sistema internacional de unidades, as equações de Maxwell podem ser escritas na forma

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0 \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.4)$$

em que \vec{E} é o campo elétrico e \vec{B} a indução magnética. O deslocamento elétrico \vec{D} e o campo

magnético \vec{H} são definidos como

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.5)$$

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (3.6)$$

sendo \vec{P} a polarização elétrica (média do momento de dipolo elétrico por unidade de volume), \vec{M} a magnetização (média do momento de dipolo magnético também por unidade de volume), ε_0 a permissividade e μ_0 a permeabilidade do espaço livre. A densidade de carga ρ e a densidade de corrente \vec{J} estão associadas com cargas livres. As equações 3.1 a 3.6 não são suficientes para determinação das incógnitas. Para tal, é necessário suplementá-las com as relações constitutivas, que assumiremos da forma

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (3.7)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.8)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (3.9)$$

em que σ é a condutividade, μ a permeabilidade e χ a susceptibilidade elétrica. Tais coeficientes fenomenológicos (σ , μ e χ) dependem do meio considerado, mas assumiremos que são independentes dos campos (meio linear), da posição (homogêneo) e da direção (isotrópico). Existe uma gama de materiais em que tais considerações não são válidas, uma vez que as equações 3.7, 3.8 e 3.9 não são leis universais. Elas descrevem meramente uma classe particular de materiais que, felizmente, tem um grande número de membros. Além disso, é interessante salientar que em nosso experimento (descrito no capítulo 2.5), essas condições são satisfeitas.

3.1.2 Campos Harmônicos no Tempo

A forma geral de um campo harmônico no tempo (\vec{F}) é do tipo

$$\vec{F} = \vec{A} \cos(\omega t) + \vec{B} \sin(\omega t) \quad (3.10)$$

Em que ω é a frequência angular. Os campos vetoriais reais \vec{A} e \vec{B} são independentes do tempo, mas podem depender da posição. \vec{F} pode também ser escrito como a parte real de um vetor

complexo \vec{F}_c ($\vec{F} = R_e \vec{F}_c$)

$$\vec{F}_c = \vec{C} \exp(-i\omega t) \quad \vec{C} = \vec{A} + i\vec{B} \quad (3.11)$$

O vetor \vec{F}_c é a representação complexa do campo real \vec{F} . Caso as operações no campo harmônico no tempo forem lineares (adição, diferenciação, dentre outras) é mais conveniente trabalharmos com a representação complexa. A razão para tal pode ser facilmente demonstrada. Seja \hat{O} um operador linear qualquer. Pode-se atuar no campo \vec{F} (equação 3.10) por meio de uma operação na representação complexa \vec{F}_c (equação 3.11) tomando posteriormente a parte real do resultado

$$\hat{O}\vec{F} = \hat{O}R_e \{ \vec{F}_c \} = R_e \{ \hat{O}\vec{F}_c \} \quad (3.12)$$

Assumindo $\exp(-i\omega t)$ como a dependência temporal para todos os campos e substituindo as reações constitutivas (3.7 - 3.9) nas equações de Maxwell (3.1 - 3.4), obtém-se

$$\vec{E}_c = \vec{C}_E \exp(-i\omega t) \quad \vec{H}_c = \vec{C}_H \exp(-i\omega t) \quad (3.13)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_c = \frac{-\partial \vec{B}_c}{\partial t} = -\mu \frac{\partial}{\partial t} \{ \vec{C}_H \exp(-i\omega t) \} = i\mu\omega \vec{H}_c \Rightarrow$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_c = i\mu\omega \vec{H}_c \quad (3.14)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_c = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \sigma \vec{E}_c + \frac{\partial}{\partial t} \{ (1 + \chi)\varepsilon_0 \vec{C}_E \exp(-i\omega t) \} \Rightarrow$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_c = \{ \sigma - (1 + \chi)i\omega\varepsilon_0 \} \vec{E}_c = -i\omega \left\{ \varepsilon_0(1 + \chi) + \frac{i}{\omega}\sigma \right\} \vec{E}_c = -i\omega\varepsilon \vec{E}_c \Rightarrow$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}_c = -i\omega\varepsilon \vec{E}_c \quad (3.15)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_c = \vec{\nabla} \cdot (\mu \vec{H}_c) = 0 \Rightarrow \vec{\nabla} \cdot \vec{H}_c = 0 \quad (3.16)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left\{ \vec{\nabla} \times \left(\frac{i}{\omega} \vec{H}_c \right) \right\} = \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon \vec{E}_c) = 0 \quad (3.17)$$

em que

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) + \frac{i\sigma}{\omega} \quad (3.18)$$

é a permissividade complexa. Caso $\varepsilon \neq 0$, o campo elétrico possui divergente nulo (3.17). Esta é a condição geral para um campo transversal. Para $\varepsilon = 0$, o meio em questão não suporta campos longitudinais.

3.1.3 Equação de Onda: Partícula Arbitrária

Dada uma partícula de tamanho, forma e propriedades ópticas específicas, iluminada por uma onda monocromática, buscamos determinar o campo eletromagnético em todos os pontos da partícula e em todos os pontos do meio (suposto homogêneo) em que a mesma está imersa. Limitaremos nossas considerações à ondas planas monocromáticas, uma vez que mesmo campos arbitrários podem ser decompostos em campos deste tipo por meio de Transformadas de Fourier. O campo dentro da partícula é denominado por (\vec{E}_1, \vec{H}_1) . O campo (\vec{E}_2, \vec{H}_2) no meio que rodeia a partícula é a superposição do campo incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) e do campo espalhado (\vec{E}_s, \vec{H}_s) , como especificado na figura 3.1

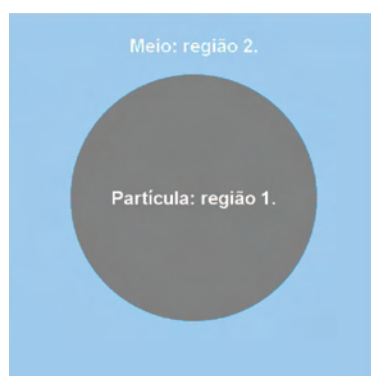


Figura 3.1 : Representação da partícula e das regiões em estudo.

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s \quad \vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s \quad (3.19)$$

sendo

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t) \quad \vec{H}_i = \vec{H}_0 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x} - i\omega t) \quad (3.20)$$

e \vec{k} o vetor de propagação. Estes campos devem satisfazer as equações de Maxwell, já escritas sob a forma

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.21)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (3.22)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \quad (3.23)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\varepsilon\vec{E} \quad (3.24)$$

O índice C (complexo) foi suprimido para simplificar a notação. Além disso, já admitimos ε homogêneo (tendo 3.21 como resultado). Em todos os pontos consideramos também ε e μ contínuos. Aplicando o rotacional nas equações 3.23 e 3.24

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) = i\omega\mu\vec{\nabla} \times \vec{H} = i\omega\mu(-i\omega\varepsilon\vec{E}) = \omega^2\varepsilon\mu\vec{E}$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{H}) = -i\omega\varepsilon\vec{\nabla} \times \vec{E} = -i\omega\varepsilon(i\omega\mu\vec{H}) = \omega^2\varepsilon\mu\vec{H}$$

e usando a identidade vetorial

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A} \quad (3.25)$$

obté-m-se

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = \omega^2\varepsilon\mu\vec{E} \Rightarrow \nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad (3.26)$$

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{H}) - \nabla^2 \vec{H} = \omega^2\varepsilon\mu\vec{H} \Rightarrow \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad (3.27)$$

sendo $k^2 = \omega^2\varepsilon\mu$. Consequentemente, \vec{E} e \vec{H} satisfazem a equação de onda vetorial.

Condições de Contorno

O campo eletromagnético deve satisfazer as equações de Maxwell nos pontos em que ε e μ são contínuos. Entretanto, quando uma onda cruza o contorno entre a partícula e o meio que a envolve, em geral ocorre uma mudança repentina em suas propriedades. Tais mudanças acontecem em uma região de transição, com espessura de dimensões atômicas. Sob o ponto de

vista macroscópico, todavia, há uma descontinuidade no contorno. Nesses pontos (contorno), ocorre que

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \hat{n} = 0 \qquad (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) \times \hat{n} = 0 \qquad (3.28)$$

em que \hat{n} é normal à superfície da partícula. Estas condições de contorno são o requerimento que as componentes tangenciais de \vec{E} e \vec{H} sejam contínuas ao cruzarem a superfície que divide dois meios com propriedades diferentes. Sua demonstração pode ser facilmente efetuada construindo uma superfície conveniente na separação dos meios e tomando seus valores limites. De toda forma, justificaremos tais resultados por meio da conservação da energia. Consideremos uma superfície fechada A (figura 3.2), com um vetor normal \hat{n} (apontando para fora), que é a região de fronteira entre dois meios 1 e 2. A taxa com que a energia eletromagnética que cruza a superfície arbitrária interna (tracejada) é

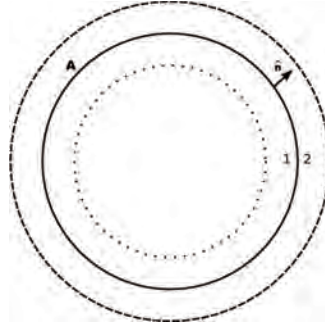


Figura 3.2 : Superfície A construída para demonstrar a continuidade das condições de contorno.

$$\int_A \vec{S}_1 \cdot \hat{n} da = \int_A \hat{n} \cdot (\vec{E}_1 \times \vec{H}_1) da \qquad (3.29)$$

sendo \vec{S} o vetor de Poynting (que fornece a taxa de transferência de energia). O campo eletromagnético (\vec{E}_1, \vec{H}_1) não é necessariamente harmônico. De forma similar, a taxa de energia eletromagnética que cruza a superfície arbitrária externa (pontilhada) é

$$\int_A \vec{S}_2 \cdot \hat{n} da = \int_A \hat{n} \cdot (\vec{E}_2 \times \vec{H}_2) da \qquad (3.30)$$

Caso as condições de contorno 3.28 sejam impostas, então

$$\vec{E}_2 \times \hat{n} = \vec{E}_1 \times \hat{n} \qquad \vec{H}_2 \times \hat{n} = \vec{H}_1 \times \hat{n} \qquad (3.31)$$

e, conseqüentemente, as integrais 3.29 e 3.30 podem ser escritas

$$\int_A \vec{S}_1 \cdot \hat{n} da = \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n} \times \vec{E}_1) da = \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n} \times \vec{E}_2) da \quad (3.32)$$

$$\int_A \vec{S}_2 \cdot \hat{n} da = \int_A \vec{E}_2 \cdot (\vec{H}_2 \times \hat{n}) da = \int_A \vec{H}_1 \cdot (\hat{n} \times \vec{E}_2) da \quad (3.33)$$

onde usamos o resultado

$$\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} \cdot (\vec{C} \times \vec{A}) = \vec{C} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) \quad (3.34)$$

Desta forma, não há fontes nem sorvedouros de energia na superfície A (como esperado). Por fim

$$\int_A \vec{S}_1 \cdot \hat{n} da = \int_A \vec{S}_2 \cdot \hat{n} da \quad (3.35)$$

Assim, o requerimento que as componentes tangenciais do campo eletromagnético sejam contínuas cruzando a superfície que separa os dois meios é condição suficiente para a conservação de energia ao longo do contorno.

Superposição

Nosso principal objetivo é construir soluções para as equações de Maxwell (3.21 - 3.24), dentro e fora da partícula, que satisfaça 3.28 na interface entre a partícula e o meio que a envolve. Caso a onda incidente seja arbitrária, sujeita apenas à restrição de que a mesma possa ser decomposta em ondas monocromáticas por meio de uma análise de Fourier, a solução do problema pode ser obtida por meio do princípio da superposição. Isto é possível devido à linearidade das equações de Maxwell e das condições de contorno. Conseqüentemente, caso \vec{E}_a e \vec{E}_b sejam soluções, sua soma $\vec{E}_a + \vec{E}_b$ também será solução. Além disso

$$(\vec{E}_{a2} - \vec{E}_{a1}) \times \hat{n} = 0 \quad (\vec{E}_{b2} - \vec{E}_{b1}) \times \hat{n} = 0$$

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \hat{n} = 0 \quad (3.36)$$

sendo $\vec{E}_2 = \vec{E}_{a2} + \vec{E}_{b2}$ e $\vec{E}_1 = \vec{E}_{a1} + \vec{E}_{b1}$. Justificamos assim a utilização de ondas planas monocromáticas somente na nossa análise de espalhamento.

3.1.4 Soluções das Equações de Onda Vetoriais

Vimos que um campo eletromagnético harmônico no tempo (\vec{E}, \vec{H}) em um meio linear, isotrópico e homogêneo satisfaz a equação de onda

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \qquad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0$$

sendo $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$, com divergentes

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \qquad \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0$$

Além disso, \vec{E} e \vec{H} não são independentes, uma vez que

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i\omega\mu\vec{H} \qquad \vec{\nabla} \times \vec{H} = -i\omega\epsilon\vec{E} \qquad (3.37)$$

Construindo a função vetorial \vec{M} a partir da função escalar ψ e de um vetor arbitrária \vec{c}

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{c}\psi) \qquad (3.38)$$

temos que $\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = 0$, uma vez que o divergente do rotacional de qualquer função vetorial é zero

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{M} = \vec{\nabla} \cdot \{ \vec{\nabla} \times (c\psi) \} = 0 \qquad (3.39)$$

Usando as identidades vetoriais

$$\vec{\nabla} \times (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{A}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} - (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} \qquad (3.40)$$

$$\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} + (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B} \qquad (3.41)$$

obtem-se

$$\nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} = \vec{\nabla} \times \left\{ \vec{c}(\nabla^2 \psi + k^2 \psi) \right\} \qquad (3.42)$$

Por outro lado, \vec{M} também pode ser construído a partir da função vetorial

$$\vec{N} = \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k} \qquad (3.43)$$

que, novamente, possui $\vec{\nabla} \cdot \vec{N} = 0$ e satisfaz

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \times \vec{N} &= \vec{\nabla} \times \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}}{k} = \frac{1}{k} \left\{ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{M}) - \nabla^2 \vec{M} \right\} = -\frac{\nabla^2 \vec{M}}{k} \Rightarrow \\ \nabla^2 \vec{M} + k^2 \vec{M} &= 0 \Rightarrow \nabla^2 \vec{M} = -k^2 \vec{M} \Rightarrow\end{aligned}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{N} = k\vec{M} \quad (3.44)$$

Assim, \vec{M} e \vec{N} têm todas as propriedades requeridas para um campo eletromagnético:

- satisfazer a equação de onda;
- divergente nulo;
- $\vec{\nabla} \times \vec{M} \propto \vec{N}$; $\vec{\nabla} \times \vec{N} \propto \vec{M}$

Portanto, para resolver o problema, basta encontrarmos a solução da equação de onda escalar. Identificaremos ψ como a função geratriz dos vetores harmônicos \vec{M} e \vec{N} . O vetor \vec{c} é chamado de guia. A escolha da função geratriz é feita de acordo com a simetria do problema. Em nosso caso, dada a simetria esférica, devemos procurar por funções ψ que satisfazem a equação de onda em coordenadas esféricas (r, θ, ϕ) . Nesse sistema, a escolha do vetor guia é óbvia (\vec{r}). Com isso

$$\vec{M} = \vec{\nabla} \times (\vec{r}\psi) \quad (3.45)$$

Portanto, \vec{M} é a solução da equação de onda vetorial em coordenadas esféricas. Nesse tipo de simetria, associamos \vec{N} com as soluções fundamentais das equações de campo. Note que $\vec{r} \cdot \vec{M} = 0$ ($\vec{r} \perp \vec{M}$). A equação de onda escalar em coordenadas esféricas

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \Rightarrow \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0 \quad (3.46)$$

Uma maneira de resolver tal equação é pelo método de separação de variáveis

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (3.47)$$

Substituindo 3.47 em 3.46, obtemos três equações separadas

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0 \quad (3.48)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left\{ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right\} \Theta = 0 \quad (3.49)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \{ k^2 r^2 - n(n+1) \} R = 0 \quad (3.50)$$

sendo as constantes m e n determinadas de acordo com as condições que ψ deve satisfazer. Começemos pela equação 3.48. Para um dado m , Φ_m é solução desta equação e assim Φ_{-m} não é uma solução independente. Soluções linearmente independentes são

$$\Phi_e = \cos(m\phi) \quad \Phi_0 = \sin(m\phi) \quad (3.51)$$

em que Φ_e e Φ_0 correspondem as soluções pares e ímpares, respectivamente. Devido a simetria, requeremos que ϕ seja uma função de valor único no ângulo azimutal ϕ

$$\lim_{\nu \rightarrow 2\pi} \psi(\phi + \nu) = \psi(\phi) \quad (3.52)$$

para todos os ϕ nas regiões de interesse. Esse resultado implica que m deve ser inteiro ou zero

$$m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.53)$$

A equação 3.49 tem como soluções as funções associadas de Legendre $P_n^m(\cos\theta)$ de grau n e ordem m com $n = m, m+1, \dots$. Tais funções são ortogonais

$$\int_{-1}^1 P_n^m(\mu) P_{n'}^m(\mu) d\mu = \delta_{n'n} \frac{2}{2n+1} \frac{(n+m)!}{(n-m)!} \quad (3.54)$$

com $\mu = \cos\theta$. Para $m = 0$, as funções associadas tornam-se os polinômios de Legendre. Por fim, a equação 3.50 pode ser encontrada de maneira mais fácil introduzindo a variável unidimensional $\rho = kr$ e definindo as funções $z = R\sqrt{\rho}$. Assim, reescrevemos

$$\rho \frac{d}{d\rho} \left(\rho \frac{dz}{d\rho} \right) + \left\{ \rho^2 - \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} z = 0 \quad (3.55)$$

As soluções desta equação são conhecidas como funções de Bessel de primeiro e segundo tipo (J_ν e Y_ν). Já a equação 3.50 têm como soluções as funções esféricas de Bessel

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+1/2}(\rho) \quad (3.56)$$

$$y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+1/2}(\rho) \quad (3.57)$$

As funções esféricas de Bessel satisfazem as relações de recorrência

$$z_{n-1}(\rho) + z_{n+1}(\rho) = \frac{2n+1}{\rho} z_n(\rho) \quad (3.58)$$

$$(2n+1) \frac{d}{d\rho} z_n(\rho) = n z_{n-1}(\rho) - (n+1) z_{n+1}(\rho) \quad (3.59)$$

sendo z_n igual a j_n ou y_n . Construímos assim, as funções geratriz que satisfazem a equação de onda escalar em coordenadas esféricas

$$\psi_{emn} = \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (3.60)$$

$$\psi_{omn} = \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \quad (3.61)$$

Uma característica desses termos é que qualquer função que satisfaça a equação de onda escalar em coordenadas esféricas pode ser expandida em uma série infinita de funções 3.60 e 3.61. Os vetores gerados por ψ_{emn} e ψ_{omn} são

$$\begin{aligned} \vec{M}_{emn} &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{emn}) & \vec{M}_{omn} &= \vec{\nabla} \times (\vec{r} \psi_{omn}) \\ \vec{N}_{emn} &= \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{emn}}{k} & \vec{N}_{omn} &= \frac{\vec{\nabla} \times \vec{M}_{omn}}{k} \end{aligned}$$

que, na forma de componentes tornam-se

$$\vec{M}_{emn} = \frac{-m}{\sin\theta} \sin(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{e}_\phi \quad (3.62)$$

$$\vec{M}_{omn} = \frac{m}{\sin\theta} \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{e}_\phi \quad (3.63)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{emn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{e}_r + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho z_n(\rho)) \hat{e}_\theta \\ &\quad - m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho z_n(\rho)) \hat{e}_\phi \end{aligned} \quad (3.64)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{omn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{e}_r + \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho z_n(\rho)) \hat{e}_\theta \\ &\quad + m \sin(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho z_n(\rho)) \hat{e}_\phi \end{aligned} \quad (3.65)$$

3.1.5 Expansão de uma Onda Plana em Vetores Harmônicos Esféricos

O problema que estamos concentrados é o do espalhamento de uma onda plana, que, em coordenadas esféricas, assume a forma

$$\vec{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x \quad (3.66)$$

com

$$\hat{e}_x = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{e}_\theta - \sin \phi \hat{e}_\phi \quad (3.67)$$

em uma esfera arbitrária. O primeiro passo consiste em expandir 3.66 em termos dos harmônicos esféricos

$$\vec{E}_i = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=m}^{\infty} (B_{emn} \vec{M}_{emn} + B_{omn} \vec{M}_{omn} + A_{emn} \vec{N}_{emn} + A_{omn} \vec{N}_{omn}) \quad (3.68)$$

Uma vez que $\sin(m\phi)$ é ortogonal a $\cos(n\phi)$ para qualquer m e n segue que

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{M}_{em'n'} \cdot \vec{M}_{0mn} \sin \theta d\theta d\phi = 0 \quad (3.69)$$

Da mesma maneira, $(\vec{N}_{omn}, \vec{N}_{emn})$, $(\vec{M}_{omn}, \vec{N}_{omn})$ e $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{emn})$ são pares de funções ortogonais. A propriedade de ortogonalidade do $\sin(m\phi)$ e $\cos(m\phi)$ implica que todos os vetores harmônicos de diferente ordem m são ortogonais. Para provar que as funções $(\vec{M}_{emn}, \vec{N}_{omn})$ e $(\vec{N}_{emn}, \vec{M}_{0mn})$ são ortogonais, devemos mostrar que a integral

$$m \int_0^\pi \left(P_n^m \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} + P_{n'}^m \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) d\theta = P_n^m P_{n'}^m \Big|_0^\pi \quad (3.70)$$

é igual a zero para n e n' . A função associada de Legendre P_n^m é escrita em função da m^{th} derivada do polinômio de Legendre P_n correspondente

$$P_n^m(\mu) = (1 - \mu^2)^{m/2} \frac{d^m P_n(\mu)}{d\mu^m} \quad (3.71)$$

com $\mu = \cos \theta$, o que implica $P_n^m = 0$ para $\theta = 0$ e $\theta = \pi$ (exceto para $m = 0$)

$$\theta = 0 \Rightarrow \mu = 1 \Rightarrow (1 - \mu^2) = 0$$

$$\theta = \pi \Rightarrow \mu = -1 \Rightarrow (1 - \mu^2) = 0$$

Conseqüentemente, 3.70 anula para todos m , n e n' . A prova das relações de ortogonalidade que restam

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{M}_{emn} \cdot \vec{M}_{emn'} \text{sen}\theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{M}_{omn} \cdot \vec{M}_{omn'} \text{sen}\theta d\theta d\phi = 0 \quad (3.72)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{N}_{emn} \cdot \vec{N}_{emn'} \text{sen}\theta d\theta d\phi = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{N}_{0mn} \cdot \vec{M}_{0mn'} \text{sen}\theta d\theta d\phi = 0 \quad (3.73)$$

Quando $n \neq n'$ e $m \neq 0$, deve-se ter

$$\int_0^\pi \left(\frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} + m^2 \frac{P_n^m P_{n'}^m}{\text{sen}\theta} \right) \text{sen}\theta d\theta = 0 \quad (3.74)$$

Uma vez que P_n^m e $P_{n'}^m$ satisfazem 3.49

$$\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) + \left\{ n(n+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right\} P_n^m = 0 \quad (3.75)$$

$$\frac{1}{\text{sen}\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \right) + \left\{ n'(n'+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right\} P_{n'}^m = 0 \quad (3.76)$$

Multiplicando agora 3.75 por $P_{n'}^m \text{sen}\theta$ e 3.76 por $P_n^m \text{sen}\theta$, reescrevemos

$$\frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) P_{n'}^m + \left\{ n(n+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right\} P_n^m P_{n'}^m \text{sen}\theta = 0 \quad (3.77)$$

$$\frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \right) P_n^m + \left\{ n'(n'+1) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta} \right\} P_{n'}^m P_n^m \text{sen}\theta = 0 \quad (3.78)$$

Notando que

$$\frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} P_{n'}^m \right) = \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \right) P_{n'}^m + \text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} \quad (3.79)$$

obtemos, substituindo 3.79 em 3.78 e 3.77 e, posteriormente somando as equações resultantes

$$2\text{sen}\theta \left(\frac{dP_n^m}{d\theta} \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} + m^2 \frac{P_n^m P_{n'}^m}{\text{sen}^2\theta} \right) = \{n(n+1) + n'(n'+1)\} P_n^m P_{n'}^m \text{sen}\theta + \frac{d}{d\theta} \left(\text{sen}\theta \frac{dP_{n'}^m}{d\theta} P_n^m + \text{sen}\theta \frac{dP_n^m}{d\theta} P_{n'}^m \right) \quad (3.80)$$

Este resultado, juntamente com as relações de ortogonalidade de P_n^m , implica que 3.74: quando $m = 0$, N_{omn} e M_{omn} anulam-se; a ortogonalidade de M_{emn} e N_{emn} , quando $m = 0$ implicam de 3.74 e 3.80. A ortogonalidade dos harmônicos, implica que os coeficientes da expansão 3.68 podem ser escritos da forma

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{M}_{emn} \text{sen}\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\vec{M}_{emn}^2| \text{sen}\theta d\theta d\phi} \quad (3.81)$$

com expressões similares para B_{omn} , A_{emn} e A_{omn} . A partir disso vemos que, de acordo com 3.63, 3.65 e 3.67, juntamente com a ortogonalidade do seno e do cosseno, $B_{emn} = A_{omn} = 0$ para todos m e n .

$$\begin{aligned}\vec{E}_i \cdot \vec{M}_{emn} &= \frac{m}{\text{sen}\theta} \text{sen}(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) E_0 e^{ikr\cos\theta} \cos\theta \cos\phi \\ &\quad + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) E_0 e^{ikr\cos\theta} \text{sen}\phi\end{aligned}\quad (3.82)$$

$$\int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{M}_{emn} d\phi \propto \int_0^\pi \text{sen}(m\phi) \cos\phi d\phi + \int_0^\pi \cos(m\phi) \text{sen}\phi d\phi = 0 \quad (3.83)$$

$$\begin{aligned}\vec{E}_i \cdot \vec{N}_{0mn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \text{sen}(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \text{sen}\theta \cos\phi \\ &\quad + \text{sen}(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d(\rho z_n(\rho))}{d\rho} \cos\theta \cos\phi \\ &\quad - m \cos(m\phi) \frac{P_n^m \cos\theta}{\text{sen}\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d(\rho z_n(\rho))}{d\rho} \text{sen}\phi\end{aligned}\quad (3.84)$$

$$\int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{N}_{0mn} d\phi \propto \int_0^\pi \text{sen}(m\phi) \cos\phi d\phi + \int_0^\pi \text{sen}(m\phi) \cos\phi - \int_0^\pi \cos(m\phi) \text{sen}\phi d\phi = 0 \quad (3.85)$$

Além disso, os outros dois coeficientes só não são nulos para $m = 1$.

$$\begin{aligned}\vec{E}_i \cdot \vec{M}_{0mn} &= \frac{m}{\text{sen}\theta} \cos(m\phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(\rho) \cos\theta \cos\phi \\ &\quad + \text{sen}(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} z_n(\rho) \text{sen}\phi\end{aligned}\quad (3.86)$$

$$\int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{M}_{0mn} d\phi \propto \int_0^\pi \cos(m\phi) \cos\phi d\phi + \int_0^\pi \text{sen}(m\phi) \text{sen}\phi d\phi \propto \delta_{m,1} \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned}\vec{E}_i \cdot \vec{N}_{emn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \cos(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \text{sen}\theta \cos\phi \\ &\quad + \cos(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d(\rho z_n(\rho))}{d\rho} \cos\theta \cos\phi \\ &\quad + m \text{sen}(m\phi) \frac{P_n^m \cos\theta}{\text{sen}\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d(\rho z_n(\rho))}{d\rho} \text{sen}\phi\end{aligned}\quad (3.88)$$

$$\begin{aligned}\int_0^\pi \vec{E}_i \cdot \vec{N}_{emn} d\phi &\propto \int_0^\pi \cos(m\phi) \cos\phi d\phi + \int_0^\pi \cos(m\phi) \cos\phi d\phi + \int_0^\pi \text{sen}(m\phi) \text{sen}\phi d\phi \\ &\propto \delta_{m,1}\end{aligned}\quad (3.89)$$

Sendo o campo incidente finito na origem, $j_n(kr)$ é a função esférica de Bessel apropriada nas funções geratrizes $\psi_{0\perp n}$ e $\psi_{e\perp n}$; rejeitamos y_n pelo seu comportamento na origem

($y_n \rightarrow \infty$). Portanto, a expansão para \vec{E}_i tem a forma

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} (B_{0\perp n} \vec{M}_{0\perp n} + A_{e\perp n} \vec{N}_{e\perp n}) \quad (3.90)$$

A integral no denominador para expressão de $B_{0\perp n}$ pode ser determinada a partir de 3.80

$$\vec{M}_{0\perp n} \cdot \vec{M}_{0\perp n} = \frac{1}{\text{sen}^2\theta} \cos^2\phi P_n^1(\cos\theta) P_n^1(\cos\theta) j_n^2(\rho) + \text{sen}^2\phi \frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} j_n^2(\rho) \quad (3.91)$$

$$\int_0^{2\pi} |M_{0\perp n}|^2 d\theta = A \int_0^{2\pi} \cos^2\phi d\phi + B \int_0^{2\pi} \text{sen}^2\phi d\phi = A\pi + B\pi = \pi(A + B) \quad (3.92)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\pi |M_{0\perp n}|^2 \text{sen}\theta d\theta &= \pi \int_0^\pi \left\{ \frac{1}{\text{sen}^2\theta} (P_n^1(\cos\theta))^2 j_n^2(\rho) + \left(\frac{dP_n^1(\cos\theta)}{d\theta} \right)^2 j_n^2(\rho) \right\} \text{sen}\theta d\theta \\ &= \frac{\pi}{2} \{ 2n(n+1) \int_0^\pi (P_n^1(\cos\theta))^2 d\theta + 2 \int_0^\pi \frac{d}{d\theta} [\text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} P_n^1] d\theta \} j_n^2(\rho) \\ &= \pi n(n+1) \int_0^\pi (P_n^1(\cos\theta))^2 d\theta j_n^2(\rho) \end{aligned} \quad (3.93)$$

Pela ortogonalidade dos polinômios

$$\int_{-1}^1 P_n^1(\mu) P_{n'}^1(\mu) d\mu = \delta_{n'n} \frac{2}{2n+1} \frac{(n+1)!}{(n-1)!} \quad (3.94)$$

Como

$$(n+1)! = (n+1)(n+1-1)(n-1)! \quad (3.95)$$

$$\int_{-1}^1 P_n^1(\mu) P_{n'}^1(\mu) d\mu = \delta_{n'n} \frac{2n(n+1)}{2n+1} \quad (3.96)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |M_{0\perp n}|^2 \text{sen}\theta d\theta d\phi = \frac{2\pi n^2 (n+1)^2}{2n+1} j_n^2(\rho) \quad (3.97)$$

já o numerador

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \vec{E}_i \cdot M_{0\perp n} \text{sen}\theta d\phi d\theta = \\ &\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\frac{\cos\phi}{\text{sen}\theta} P_n^1 z_n \cos\theta \cos\phi + \text{sen}\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} z_n \text{sen}\phi \right) E_0 e^{i\rho \cos\theta} \pi \text{sen}\theta d\theta d\phi \\ &\int_0^\pi \left(P_n^1 \cos\theta + \frac{dP_n^1 \text{sen}\theta}{d\theta} \right) E_0 e^{i\rho \cos\theta} z_n d\theta = \pi \int_0^\pi \frac{d}{d\theta} (\text{sen}\theta P_n^1) E_0 e^{i\rho \cos\theta} z_n d\theta \end{aligned} \quad (3.98)$$

Para calcular esta integral, observemos que, para $m = 1$, a equação 3.71 fornece

$$P_n^1(\cos\theta) = (1 - \cos^2\theta) \left(\frac{-1}{\text{sen}\theta} \right) \frac{dP_n(\cos\theta)}{d\theta} \Rightarrow P_n^1(\cos\theta) = -\frac{dP_n(\cos\theta)}{d\theta} \quad (3.99)$$

em que os polinômios de Legendre de grau n satisfazem 3.49 conseqüentemente, 3.98 é

$$\pi n(n+1) \int_0^\pi e^{i\rho \cos\theta} P_n \text{sen}\theta d\theta j_n(\rho) E_0 \quad (3.100)$$

O passo final consiste na generalização de Gegenbaur ([48, C.F. Bohren e D.R. Huffman]) para integral de Poisson

$$j_n(\rho) = \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi e^{i\rho \cos\theta} P_n \text{sen}\theta d\theta \quad (3.101)$$

Então,

$$\int_0^\pi e^{i\rho \cos\theta} P_n \text{sen}\theta d\theta = 2i^n j_n(\rho) \quad (3.102)$$

Assim

$$B_{0\perp n} = i^n 2\pi n(n+1) j_n^2(\rho) \frac{2n+1 E_0}{2\pi n^2(n+1)^2 j_n^2(\rho)} = i^n E_0 \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \right\} \quad (3.103)$$

Agora, vamos encontrar o coeficiente $A_{e\perp n}$. Começemos, novamente pelo denominador

$$\begin{aligned} \vec{N}_{e\perp n} \cdot \vec{N}_{e\perp n} &= \frac{j_n^2}{\rho^2} \cos^2\phi n^2(n+1)^2 (P_n^1)^2 + \cos^2\phi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \right)^2 \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \\ &+ \text{sen}^2 \left(\frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \right)^2 \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \end{aligned} \quad (3.104)$$

$$\int_0^{2\pi} |N_{e\perp n}| d\phi = \pi(A+B) \quad (3.105)$$

$$A = \frac{j_n^2}{\rho^2} n^2(n+1)^2 \int_0^\pi (P_n^1)^2 \text{sen}\theta d\theta = \frac{j_n^2}{\rho^2} \frac{n^3(n+1)^3}{2n+1} \quad (3.106)$$

$$\begin{aligned} B &= \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \int_0^\pi \left\{ \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \right)^2 + \left(\frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \right)^2 \right\} \text{sen}\theta d\theta \\ &= \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \frac{1}{2} \{ 2n(n+1) \int_0^\pi (P_n^1)^2 \text{sen}\theta d\theta \\ &+ 2 \int_0^\pi \frac{d}{d\theta} (\text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} P_n^1) d\theta \} = \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \frac{n^2(n+1)^2}{2n+1} \end{aligned} \quad (3.107)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |N_{e\perp n}| d\theta d\phi = \frac{2\pi n^2(n+1)^2}{\rho^2(2n+1)} \left\{ n(n+1) j_n^2 + \left(\frac{d}{dp}(\rho j_n) \right)^2 \right\} \quad (3.108)$$

No numerador

$$\begin{aligned} \vec{E}_i \cdot N_{e\perp m} = & \left\{ \frac{j_n}{\rho} \cos\phi n(n+1) P_n^1 \text{sen}\theta \cos\phi + \cos\phi \frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) \cos\theta \cos\phi \right. \\ & \left. + \text{sen}\phi \frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) \text{sen}\phi \right\} E_0 e^{i\rho \cos\theta} \end{aligned} \quad (3.109)$$

$$\int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot N_{e\perp n} d\phi = \pi(A + B) \quad (3.110)$$

$$A = \frac{j_n}{\rho} n(n+1) E_0 \int_0^\pi P_n^1 \text{sen}\theta e^{i\rho \cos\theta} \text{sen}\theta d\theta \quad (3.111)$$

Calculando a integral por partes

$$P_n^1 \text{sen}\theta = U \Rightarrow \frac{d}{d\theta} (P_n^1 \text{sen}\theta) = dU$$

$$e^{i\rho \cos\theta} \text{sen}\theta d\theta = dv$$

$$i\rho \cos\theta = x \Rightarrow -i\rho \text{sen}\theta d\theta = dx \Rightarrow \text{sen}\theta d\theta = \frac{-dx}{i\rho}$$

$$-\frac{e^x dx}{i\rho} = dv \Rightarrow -\frac{e^x}{i\rho} = \frac{e^{i\rho \cos\theta}}{i\rho} = v$$

$$\int_0^\pi P_n^1 \text{sen}\theta e^{i\rho \cos\theta} \text{sen}\theta d\theta = d\theta = P_n^1 \text{sen}\theta \Big|_0^\pi \left(-\frac{e^{i\rho \cos\theta}}{i\rho} \right) \Big|_0^\pi + \frac{1}{i\rho} \int_0^\pi \frac{d}{d\theta} (P_n^1 \text{sen}\theta) e^{i\rho \cos\theta} d\theta \quad (3.112)$$

Esta integral á a mesma de 3.98. Assim

$$A = \frac{j_n}{\rho} n(n+1) E_0 \times \left\{ \frac{2n(n+1) j_n i^n}{i\rho} \right\} \quad (3.113)$$

O termo B

$$B = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} (\rho j_n) E_0 \int_0^\pi \left(\cos\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} + \frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \right) e^{i\rho \cos\theta} \text{sen}\theta d\theta \quad (3.114)$$

Esta integral por sua vez, será calculada da seguinte maneira. Partido da generalização de Gegenbaur (equação 3.101), multiplicamos a mesma por ρ e, em seguida, derivamos em relação ao próprio ρ

$$j_n = \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi e^{i\rho \cos\theta} P_n \text{sen}\theta d\theta \Rightarrow \rho j_n = \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi \rho e^{i\rho \cos\theta} P_n \text{sen}\theta d\theta \quad (3.115)$$

$$\frac{d}{d\rho} (\rho j_n) = \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi \frac{d}{d\rho} (\rho e^{i\rho \cos\theta}) P_n \text{sen}\theta d\theta = \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi \{ e^{i\rho \cos\theta} + i\rho \cos\theta e^{i\rho \cos\theta} \} P_n \text{sen}\theta d\theta \quad (3.116)$$

Sendo $\frac{d}{d\theta}(\text{sen}\theta \frac{dP_n}{d\theta}) = -n(n+1)P_n \text{sen}\theta$

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho}(\rho j_n) &= \frac{i^{-n}}{2} \int_0^\pi \{1 + i\rho \cos\theta\} e^{i\rho \cos\theta} \frac{d}{d\theta}(\text{sen}\theta \frac{dP_n}{d\theta}) \left(-\frac{1}{n(n+1)}\right) d\theta \\ &= \frac{i^{-n}}{2n(n+1)} \int_0^\pi \{1 + i\rho \cos\theta\} e^{i\rho \cos\theta} \frac{d}{d\theta}(\text{sen}\theta P_n^1) d\theta \\ &= \frac{i^{-n}}{2n(n+1)} \int_0^\pi \{1 + i\rho \cos\theta\} e^{i\rho \cos\theta} \left\{ \cos\theta P_n^1 + \text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} \right\} d\theta \\ &= \frac{i^{-n}}{2n(n+1)} \int_0^\pi \left\{ \cos\theta P_n^1 + \text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} + i\rho \cos^2\theta P_n^1 + i\rho \cos\theta \text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} \right\} e^{i\rho \cos\theta} d\theta \end{aligned} \quad (3.117)$$

Subtraindo e somando $-i\rho \text{sen}^2\theta P_n^1 e^{i\rho \cos\theta}$ na integral, teremos entre os termos

$$\left(\cos\theta P_n^1 + \text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) e^{i\rho \cos\theta} - i\rho \text{sen}^2\theta P_n^1 e^{i\rho \cos\theta} = \frac{d}{d\theta} (\text{sen}\theta P_n^1 e^{i\rho \cos\theta}) \quad (3.118)$$

que, após ser integrado, anula-se. Há ainda outro termo que calcularemos

$$i\rho \cos^2\theta P_n^1 e^{i\rho \cos\theta} + i\rho \text{sen}^2\theta P_n^1 e^{i\rho \cos\theta} = i\rho P_n^1 e^{i\rho \cos\theta} \quad (3.119)$$

Por fim

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\rho}(\rho j_n) &= \frac{i^{-n}}{2n(n+1)} \int_0^\pi \left\{ i\rho P_n^1 e^{i\rho \cos\theta} + i\rho \cos\theta \text{sen}\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} e^{i\rho \cos\theta} \right\} d\theta \Rightarrow \\ \int_0^\pi \left\{ \frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} + \cos\theta \frac{dP_n^1}{d\theta} \right\} \text{sen}\theta e^{i\rho \cos\theta} d\theta &= \frac{2n(n+1)i^n}{i\rho} \frac{d}{d\rho}(\rho j_n) \end{aligned} \quad (3.120)$$

Portanto, o numerador torna-se

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \vec{E}_i \cdot \vec{N}_{e\perp n} \text{sen}\theta d\theta d\phi &= \pi \frac{j_n n(n+1) E_0}{\rho} \left\{ \frac{2n(n+1) j_n i^n}{i\rho} \right\} \frac{\pi}{\rho} E_0 \frac{d}{d\rho}(\rho j_n) \left\{ \frac{2n(n+1) i^n}{i\rho} \frac{d}{d\rho}(\rho j_n) \right\} \\ &= \frac{\pi}{\rho} E_0 \frac{2n(n+1) i^n}{i\rho} \left\{ n(n+1) j_n^2 + \frac{d}{d\rho}(\rho j_n)^2 \right\} \end{aligned} \quad (3.121)$$

e o coeficiente $A_{e\perp n}$

$$\begin{aligned} A_{e\perp n} &= \frac{\pi}{\rho} E_0 \frac{2n(n+1) i^n}{i\rho} \left\{ n(n+1) j_n^2 + \frac{d}{d\rho}(\rho j_n)^2 \right\} \\ &\quad \frac{\rho^2 (2n+1)}{2\pi n^2 (n+1)^2} \left\{ n(n+1) j_n^2 + \left(\frac{d}{d\rho}(\rho j_n) \right)^2 \right\}^{-1} \\ &= \frac{2n+1}{n(n+1)} \frac{i^n}{i} E_0 \end{aligned} \quad (3.122)$$

$$A_{e\perp n} = -i E_0 i^n \left(\frac{2n+1}{n(n+1)} \right) \quad (3.123)$$

Munidos dos coeficientes, encontramos finalmente a expressão desejada para onda plana

$$\vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{o1n} - i\vec{N}_{e1n} \right) \right\} \quad (3.124)$$

3.1.6 Os Campos Interno e Espalhado

Suponhamos que uma onda plana x polarizada incida em uma esfera homogênea e isotrópica de raio a . Como vimos, o campo elétrico incidente pode ser expandido em uma série infinita de vetores harmônicos esféricos. O campo magnético incidente é obtido de acordo com o rotacional do campo elétrico

$$\vec{H}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(\vec{M}_{o1n} - i\vec{N}_{e1n} \right) \right\} \quad (3.125)$$

$$\begin{aligned} \vec{H}_i &= -\frac{i}{\mu\omega} \vec{\nabla} \times \vec{E}_i = \\ &= -\frac{iE_0}{\mu\omega} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \right\} \left(\vec{\nabla} \times \vec{M}_{o1n} - i\vec{\nabla} \times \vec{N}_{e1n} \right) \end{aligned} \quad (3.126)$$

$$\vec{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \right\} \left(\vec{M}_{e1n} + i\vec{N}_{o1n} \right) \quad (3.127)$$

em que também usamos os resultados 3.43 e 3.44. O campo eletromagnético espalhado (\vec{E}_s, \vec{H}_s) e o campo interno à esfera pode, da mesma maneira, ser expandido em termos dos harmônicos. No contorno entre a esfera e o meio que a cerca, impomos as condições 3.28

$$\left(\vec{E}_i + \vec{E}_s - \vec{E}_1 \right) \times \hat{e}_r = \left(\vec{H}_i + \vec{H}_s - \vec{H}_1 \right) \times \hat{e}_r = 0 \quad (3.128)$$

As condições de contorno 3.128, a ortogonalidade dos vetores harmônicos esféricos e a forma da expansão do campo incidente definem a forma das expansões do campo espalhado e interno à esfera. Em tal expansão, os coeficientes se anulam para todo $m = 1$. O campo finito na origem requer que tomemos $j_n(k_1 r)$, sendo que k_1 o número de onda na esfera, como a função esférica de Bessel apropriada nas funções geratrizes para os vetores harmônicos dentro da esfera. Assim,

a expansão do campo interno (\vec{E}_1, \vec{H}_1) é

$$\vec{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{o1n} - id_n \vec{N}_{e1n}) \quad (3.129)$$

$$\vec{H}_1 = -\frac{k_1}{\omega \mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{e1n} + ic_n \vec{N}_{o1n}) \quad (3.130)$$

em que $E_n = i^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$ e μ_1 é a permeabilidade da esfera. Do lado externo à esfera tanto j_n quanto y_n são “bem comportados”. Consequentemente a expansão do campo espalhado envolve ambas funções. Contudo, é conveniente introduzirmos outras funções, conhecidas como funções esféricas de Hankel (ou funções esféricas de Bessel de terceiro tipo)

$$h_n^1 = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \quad (3.131)$$

$$h_n^2 = j_n(\rho) - iy_n(\rho) \quad (3.132)$$

Mostraremos que somente uma dessas funções é requerida. Considerando a expansão assintótica das funções de Henkel de ordem γ para valores grandes do $|\rho|$

$$H_\gamma^1(\rho) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} e^{i(\rho - \gamma\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m (\gamma, m)}{(2i\rho)^m} \quad (3.133)$$

$$H_\gamma^2(\rho) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi\rho}} e^{-i(\rho - \gamma\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{4})} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(\gamma, m)}{(2i\rho)^m} \quad (3.134)$$

em que $(\gamma, m) = \Gamma(\gamma + m + 1/2)/m!\Gamma(\gamma - m + 1/2)$ e Γ é a função gama ($\Gamma(n+1) = n!$ sendo n um inteiro não negativo). Implica de 3.130 que as funções esféricas de Henkel são assintoticamente dadas por ($kr \gg n^2$)

$$h_n^1(kr) \sim (-i)^n e^{ikr} \quad (3.135)$$

$$h_n^2(kr) \sim -\frac{i^n e^{-ikr}}{ikr} \quad (3.136)$$

A primeira dessas expressões corresponde a uma onda esférica “saindo”, enquanto a segunda a uma onda “chegando”. Se, de acordo com as considerações físicas, o campo espalhado será uma onda saindo à largas distâncias, então somente h_n^1 é necessário para função geratriz. A expressão para as derivadas de h_n^1 é dada pela identidade

$$\frac{d}{d\rho} z_n = \frac{nz_{n-1} - (n+1)z_{n+1}}{2n+1} \quad (3.137)$$

Além disso, de 3.136

$$\frac{dh_n^1}{d\rho} \sim \frac{(-i)^n e^{i\rho}}{\rho} \quad \rho \gg n^2 \quad (3.138)$$

A expansão para o campo espalhado é

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)}) \quad (3.139)$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)}) \quad (3.140)$$

em que o termo superescrito (3) indica que a dependência das funções geratrizes é dada por h_n^1 .

Funções Dependentes do Ângulo

É conveniente definir as funções

$$\pi_n = \frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \quad \tau_n = \frac{dP_n^1}{d\theta} \quad (3.141)$$

Tais funções podem ser computadas por meio das relações de recorrência

$$\pi_n = \left(\frac{2n-1}{n-1} \right) \mu \pi_{n-1} - \left(\frac{n}{n-1} \right) \pi_{n-2} \quad (3.142)$$

$$\tau_n = n\mu\pi_n - (n+1)\pi_{n-1} \quad (3.143)$$

em que $\mu = \cos\theta$, começando com $\pi_0 = 0$ e $\pi_1 = 1$; π_n e τ_n são, alternativamente, funções pares e ímpares

$$\pi_n(-\mu) = (-1)^{n-1} \pi_n(\mu) \quad (3.144)$$

$$\tau_n(-\mu) = (-1)^n \tau_n(\mu) \quad (3.145)$$

De acordo com 3.70 e 3.28, $(\pi_n + \tau_n)$ e $(\pi_n - \tau_n)$ são pares de funções ortogonais.

$$\begin{aligned} & \int_0^\pi (\tau_n + \pi_n)(\tau_m + \pi_m) \text{sen}\theta d\theta = \\ & \int_0^\pi \left(\frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} + \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) \left(\frac{P_m^1}{\text{sen}\theta} + \frac{dP_m^1}{d\theta} \right) \text{sen}\theta d\theta = \\ & \int_0^\pi \left(\frac{P_n^1 P_m^1}{\text{sen}^2\theta} + \frac{P_n^1}{\text{sen}\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} + \frac{P_m^1}{\text{sen}\theta} \frac{dP_n^1}{d\theta} + \frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} \right) \text{sen}\theta d\theta = \\ & \int_0^\pi \left(\frac{dP_n^1}{d\theta} \frac{dP_m^1}{d\theta} + \frac{P_n^1 P_m^1}{\text{sen}^2\theta} \right) \text{sen}\theta + \int_0^\pi \left(P_n^1 \frac{dP_m^1}{d\theta} + P_m^1 \frac{dP_n^1}{d\theta} \right) d\theta \end{aligned} \quad (3.146)$$

Podemos agora reescrever os vetores harmônicos esféricos (equações 3.63 a 3.65) em uma forma mais conveniente ($m = 1$)

$$\vec{M}_{o1n} = \cos\phi\pi_n(\cos\theta)z_n(\rho)\hat{e}_\theta - \sin\phi\tau_n(\cos\theta)z_n(\rho)\hat{e}_\phi \quad (3.147)$$

$$\vec{M}_{e1n} = -\sin\phi\pi_n(\cos\theta)z_n(\rho)\hat{e}_\theta - \cos\phi\tau_n(\cos\theta)z_n(\rho)\hat{e}_\phi \quad (3.148)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{o1n} = & \sin\phi n(n+1)\sin\theta\pi_n(\cos\theta)\frac{z_n(\rho)}{\rho}\hat{e}_r - \sin\phi\tau_n(\cos\theta)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{e}_\theta \\ & - \cos\phi\pi_n(\cos\theta)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{e}_\phi \end{aligned} \quad (3.149)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{e1n} = & \cos\phi n(n+1)\sin\theta\pi_n(\cos\theta)\frac{z_n(\rho)}{\rho}\hat{e}_r + \cos\phi\tau_n(\cos\theta)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{e}_\theta \\ & - \sin\phi\pi_n(\cos\theta)\frac{[\rho z_n(\rho)]'}{\rho}\hat{e}_\phi \end{aligned} \quad (3.150)$$

Os índices sobrescritos que aparecerão em \vec{M} e \vec{N} denotarão o tipo da função esférica de Bessel: (1) para $j_n(k_1r)$ e (3) para $h_n^{(1)}(kr)$.

Coefficientes de Espalhamento

Para um certo número n , existem quatro coeficientes desconhecidos: a_n , b_n , c_n e d_n . Para encontrar estes coeficientes de espalhamento, são necessárias quatro equações independentes, obtidas pelas condições de contorno 3.128 escritas em forma de componentes ($r = a$)

$$E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{1\theta} \quad (3.151)$$

$$E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{1\phi} \quad (3.152)$$

$$H_{i\theta} + H_{s\theta} = H_{1\theta} \quad (3.153)$$

$$H_{i\phi} + H_{s\phi} = H_{1\phi} \quad (3.154)$$

A partir da ortogonalidade do $\sin\phi$ e $\cos\phi$, das relações 3.146, as condições de contorno anteriores 3.154, juntamente com as expansões 3.125, 3.127, 3.130, 3.140 e 3.150, obtemos as quatros

equações lineares nos coeficientes de expansão. Para o campo elétrico incidente, temos

$$\begin{aligned} \vec{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \right\} & \left\{ \cos\phi \pi_n j_n \hat{e}_\theta - \sin\phi \tau_n j_n \hat{e}_\phi \right. \\ & \left. + \cos\phi n(n+1) \sin\theta \pi_n \frac{j_n}{\rho} \hat{e}_r + \cos\phi \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\theta - \sin\phi \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\phi \right\} \end{aligned} \quad (3.155)$$

$$E_{i\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ \pi_n j_n + \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \cos\phi \quad (3.156)$$

$$E_{i\phi} = - \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ \tau_n j_n + \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \sin\phi \quad (3.157)$$

Enquanto que, para o campo magnético incidente

$$\begin{aligned} \vec{H}_i = -\frac{k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \left\{ \frac{2n+1}{n(n+1)} \right\} & \left\{ -\sin\phi \pi_n j_n \hat{e}_\theta - \cos\phi \tau_n j_n \hat{e}_\phi \right. \\ & \left. + \sin\phi n(n+1) \sin\theta \pi_n \frac{j_n}{\rho} \hat{e}_r + \sin\phi \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\theta + \cos\phi \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\phi \right\} \end{aligned} \quad (3.158)$$

$$H_{i\theta} = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -\pi_n j_n + \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \sin\phi \quad (3.159)$$

$$H_{i\phi} = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -\tau_n j_n + \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \cos\phi \quad (3.160)$$

O campo elétrico dentro da esfera é dado por

$$\begin{aligned} \vec{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} i^n E_n \{ c_n [\cos\phi \pi_n j_n \hat{e}_\theta - \sin\phi \tau_n j_n \hat{e}_\phi] \\ - id_n \left[\cos\phi n(n+1) \sin\theta \pi_n \frac{j_n}{\rho} \hat{e}_r + \cos\phi \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\theta - \sin\phi \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\phi \right] \} \end{aligned} \quad (3.161)$$

$$E_{1\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ c_n \pi_n j_n - id_n \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \cos\phi \quad (3.162)$$

$$E_{1\phi} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -c_n \tau_n j_n + id_n \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \sin\phi \quad (3.163)$$

Já o campo magnético nesta região é

$$\begin{aligned} \vec{H}_1 = -\frac{k}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \{ d_n [-\sin\phi \pi_n j_n \hat{e}_\theta - \cos\phi \tau_n j_n \hat{e}_\phi] \\ + ic_n \left[\sin\phi n(n+1) \sin\theta \pi_n \frac{j_n}{\rho} \hat{e}_r + \sin\phi \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\theta + \cos\phi \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \hat{e}_\phi \right] \} \end{aligned} \quad (3.164)$$

$$H_{1\theta} = -\frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -d_n \pi_n j_n + ic_n \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \sin\phi \quad (3.165)$$

$$H_{1\phi} = -\frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -d_n \tau_n j_n + ic_n \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \cos\phi \quad (3.166)$$

Por fim, o campo elétrico espalhado é dado por

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ ia_n \left[\cos\phi n(n+1) \operatorname{sen}\theta \pi_n \frac{h_n^{(1)}}{\rho} \hat{e}_r + \cos\phi \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]}{\rho} \hat{e}_\theta - \operatorname{sen}\phi \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]}{\rho} \hat{e}_\phi \right] - b_n \left[\cos\phi \pi_n h_n^{(1)} \hat{e}_\theta - \operatorname{sen}\phi \tau_n h_n^{(1)} \hat{e}_\phi \right] \right\} \quad (3.167)$$

$$E_{s\theta} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ ia_n \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} - b_n \pi_n h_n^{(1)} \right\} \cos\phi \quad (3.168)$$

$$E_{s\phi} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -ia_n \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} + b_n \tau_n h_n^{(1)} \right\} \operatorname{sen}\phi \quad (3.169)$$

Enquanto o campo magnético espalhado é

$$\vec{H}_s = -\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ ib_n \left[\operatorname{sen}\phi n(n+1) \operatorname{sen}\theta \pi_n \frac{h_n^{(1)}}{\rho} \hat{e}_r + \operatorname{sen}\phi \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} \hat{e}_\theta + \cos\phi \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} \hat{e}_\phi \right] + a_n \left[-\operatorname{sen}\phi \pi_n h_n^{(1)} \hat{e}_\theta - \cos\phi \tau_n h_n^{(1)} \hat{e}_\phi \right] \right\} \quad (3.170)$$

$$H_{s\theta} = \frac{k_1}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ ib_n \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]}{\rho} - a_n \pi_n h_n^{(1)} \right\} \operatorname{sen}\phi \quad (3.171)$$

$$H_{s\phi} = \frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ ib_n \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]}{\rho} - a_n \tau_n h_n^{(1)} \right\} \cos\phi \quad (3.172)$$

Assim, aplicando as condições de contorno encontradas, escrevemos as seguintes equações para o campo elétrico

$$\begin{aligned} E_{i\theta} + E_{s\theta} = E_{1\theta} \Rightarrow \\ \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ \pi_n j_n + \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} + ia_n \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} - b_n \pi_n h_n^{(1)} \right\} \cos\phi = \\ \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ c_n \pi_n j_n - id_n \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \cos\phi \Rightarrow \\ i\tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} a_n - \pi_n h_n^{(1)} b_n - \pi_n j_n c_n + i\tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} d_n = -\pi_n j_n \end{aligned} \quad (3.173)$$

$$\begin{aligned} E_{i\phi} + E_{s\phi} = E_{1\phi} \Rightarrow \\ \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -\tau_n j_n - \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} - ia_n \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} + b_n \tau_n h_n^{(1)} \right\} \operatorname{sen}\phi = \\ \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -c_n \tau_n j_n + id_n \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \operatorname{sen}\phi \Rightarrow \\ -i\pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} a_n + \tau_n h_n^{(1)} b_n + \tau_n j_n c_n - i\pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} d_n = \tau_n j_n \end{aligned} \quad (3.174)$$

E também para o campo magnético

$$\begin{aligned}
H_{i\theta} + H_{s\theta} &= H_{1\theta} \Rightarrow \\
-\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -\pi_n j_n + \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} - i b_n \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} + a_n \pi_n h_n^{(1)} \right\} \operatorname{sen}\phi &= \\
-\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -d_n \pi_n j_n + i c_n \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \operatorname{sen}\phi &\Rightarrow \\
-\frac{k}{\mu} \pi_n h_n^{(1)} a_n + i \frac{k}{\mu} \tau_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} b_n + i \frac{k_1}{\mu_1} \tau_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} c_n - \frac{k_1}{\mu_1} \pi_n j_n d_n &= \frac{k}{\mu} \pi_n j_n
\end{aligned} \tag{3.175}$$

$$\begin{aligned}
H_{i\phi} + H_{s\phi} &= H_{1\phi} \Rightarrow \\
-\frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -\tau_n j_n + \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} - i b_n \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} + a_n \tau_n h_n^{(1)} \right\} \operatorname{cos}\phi &= \\
-\frac{k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left\{ -d_n \tau_n j_n + i c_n \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} \right\} \operatorname{cos}\phi &\Rightarrow \\
-\frac{k}{\mu} \tau_n h_n^{(1)} a_n + i \frac{k}{\mu} \pi_n \frac{[\rho h_n^{(1)}]'}{\rho} b_n + i \frac{k_1}{\mu_1} \pi_n \frac{[\rho j_n]'}{\rho} c_n - \frac{k_1}{\mu_1} \tau_n j_n d_n &= \frac{k}{\mu} \tau_n j_n
\end{aligned} \tag{3.176}$$

Sistema de Equações

Utilizando as equações 3.173 – 3.176, definimos o sistema:

$$j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n = j_n \tag{3.177}$$

$$\mu[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1[xj_n(x)]' \tag{3.178}$$

$$\mu mj_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n = \mu_1 j_n(x) \tag{3.179}$$

$$[mxj_n(mx)]'d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = m[xj_n(x)]' \tag{3.180}$$

Em que a linha indica diferenciação em relação ao argumento. x é o parâmetro de tamanho e m o índice relativo de refração

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} \qquad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N} \tag{3.181}$$

a é o raio da partícula enquanto N_1 e N são índices de refração da partícula e do meio, respectivamente. Por sua vez, a_n , b_n , c_n e d_n são conhecidos na literatura como os coeficientes

de Mie. A seguir, resolveremos as equações[?] -[?] para estes coeficientes.

Para c_n : multiplicando 3.178 por $h_n^{(1)}$ e 3.177 por $[xh_n^{(1)}(x)]'$

$$\mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)]' \quad (3.182)$$

$$[xh_n^{(1)}(x)]'j_n(mx)c_n + [xh_n^{(1)}(x)]'h_n^{(1)}(x)b_n = [xh_n^{(1)}(x)]'j_n \quad (3.183)$$

Multiplicando 3.183 por μ_1

$$\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]^{(1)}c_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xh_n^{(1)}(x)]^{(1)}b_n = \mu_1 [xh_n^{(1)}(x)]^{(1)}j_n \quad (3.184)$$

Subtraindo 3.182 de 3.184 obtém-se:

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3.185)$$

Para d_n : multiplicando 3.180 por $\mu_1 h_n^{(1)}(x)$ e 3.179 por $m[xh_n^{(1)}(x)]'$

$$\mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)m[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = \mu_1 m h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)] \quad (3.186)$$

$$\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]d_n + \mu_1 m h_n^{(1)}(x)[xh_n^{(1)}(x)]a_n = \mu_1 m j_n(x)[xh_n^{(1)}(x)] \quad (3.187)$$

Subtraindo 3.187 de 3.186 obtém-se:

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n(x)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 m h_n^{(1)}(x)[xj_n(x)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3.188)$$

Para a_n : multiplicando 3.180 por $\mu m j_n(mx)$ e 3.179 por $[mxj_n(mx)]'$

$$\mu m j_n(mx)[mxj_n(mx)]'d_n + \mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]'a_n = \mu m^2 j_n(mx)[xj_n(x)] \quad (3.189)$$

$$\mu m j_n(mx)[mxj_n(mx)]'d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'a_n = \mu_1 j_n(x)[mxj_n(mx)]' \quad (3.190)$$

Subtraindo 3.190 de 3.189 obtém-se:

$$a_n = \frac{\mu_1 m j_n(x)[xj_n(x)]' - \mu j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3.191)$$

Para b_n : multiplicando 3.178 por $j_n(mx)$ e 3.177 por $\mu[mxj_n(mx)]'$

$$\mu j_n(mx)[mxj_n(mx)]'c_n + \mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]'b_n = \mu_1 j_n(mx)[xj_n(x)]' \quad (3.192)$$

$$\mu j_n(mx)[mxj_n(mx)]'c_n + \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'b_n = \mu j_n[mxj_n(mx)]' \quad (3.193)$$

Subtraindo 3.193 de 3.192 obtém-se:

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(x)[xj_n(x)]' - \mu j_n(x)[mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]'} \quad (3.194)$$

Note que os denominadores de c_n e b_n são iguais, assim como os de a_n e d_n . Para uma frequência n particular (ou raio) em que um desses denominadores é muito pequeno, o modo normal correspondente dominará o campo espalhado. O modo a_n é dominante caso

$$\mu m^2 j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' \simeq \mu_1 h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]' \Rightarrow$$

$$\frac{[xh_n^{(1)}(x)]'}{h_n^{(1)}(x)} \simeq \frac{\mu_1 [mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx)} \quad (3.195)$$

De modo similar, b_n é dominante para

$$\mu j_n(mx)[xh_n^{(1)}(x)]' \simeq \mu h_n^{(1)}(x)[mxj_n(mx)]' \Rightarrow$$

$$\frac{[xh_n^{(1)}(x)]'}{h_n^{(1)}(x)} \simeq \frac{\mu [mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx)} \quad (3.196)$$

As frequências que satisfazem as equações 3.195 e 3.196, são conhecidas como frequências naturais das esferas. Tais frequências são complexas e os modos associados são chamados virtuais. Os coeficientes de espalhamento a_n e b_n podem ser simplificados introduzindo as funções de Riccati-Bessel

$$\Psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho) \quad (3.197)$$

Caso a permeabilidade do meio da partícula sejam as mesmas, reescrevemos

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - \Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{m\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\Psi_n'(mx)} \quad (3.198)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi_n'(x) - m\Psi_n(x)\Psi_n'(mx)}{\Psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\Psi_n'(mx)} \quad (3.199)$$

em que multiplicamos os numeradores e denominadores por x e simplificamos μ . Caso $m \rightarrow 1$, tanto a_n e $b_n \rightarrow 0$. Isto é consequência óbvia de que, se a partícula desaparece, não há campo espalhado.

3.2 Extinção, Espalhamento e Absorção

Suponha que uma ou mais partículas sejam colocadas em um feixe de radiação eletromagnética. A taxa que a energia eletromagnética é recebida em um certo detector atrás do feixe é denotada por U . Se as partículas forem removidas, a radiação no detector é U_0 , com $U_0 > U$. Dizemos que a presença das partículas resulta na extinção do feixe. Caso o meio em que as partículas estão inseridas não seja absorvente, a diferença $U_0 - U$ é creditada à absorção das partículas, ou seja, a energia eletromagnética é transformada e ocorre espalhamento. Consideremos a extinção por uma partícula única arbitrária, envolvida por um certo meio não absorvente e iluminada por uma onda plana. Construindo uma esfera imaginária ao redor da partícula (raio r), computamos a taxa de energia eletromagnética que cruza a superfície A da esfera como (figura 3.3)

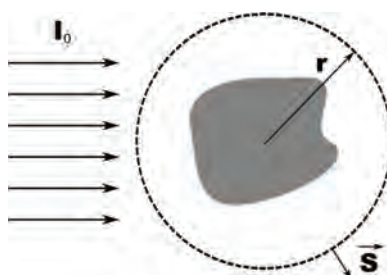


Figura 3.3 : Diagrama representativo da partícula espalhadora arbitrária e da superfície A.

$$W_a = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{e}_r da \quad (3.200)$$

Sendo \vec{S} o vetor de Poynting e \hat{e}_r o vetor normal à superfície. Caso $W_a > 0$, a energia é absorvida no interior da esfera (o caso em que W_a é negativo, implica que há energia sendo criada no interior da esfera, o que excluimos por construção). Uma vez que o meio não é absorvente, implica que a energia é absorvida pela partícula. A média temporal do vetor de

Poynting em qualquer ponto do meio que cerca a partícula, pode ser escrito como a soma de três termos

$$\vec{S} = \frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_2 \times \vec{H}_2^* \right\} = \vec{S}_i + \vec{S}_s + \vec{S}_{ext} \quad (3.201)$$

com

$$\begin{aligned} \vec{S}_i &= \frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_i^* \right\} \\ \vec{S}_s &= \frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right\} \\ \vec{S}_{ext} &= \frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\} \end{aligned}$$

Consequentemente, W_a pode também ser reescrito como a soma de três termos

$$W_a = W_i - W_s + W_{ext} \quad (3.202)$$

sendo

$$W_i = - \int_A \vec{S}_i \cdot \hat{e}_r da \quad (3.203)$$

$$W_s = - \int_A \vec{S}_s \cdot \hat{e}_r da \quad (3.204)$$

$$W_{ext} = - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r da \quad (3.205)$$

Para um meio não absorvente, W_i é nulo. W_s é a taxa em que a energia é espalhada através da superfície. Consequentemente, W_a é a diferença das taxas de energia extinta e espalhada

$$W_a = W_{ext} + W_s \quad (3.206)$$

O caso que estamos tratando, de toda forma, não é de uma partícula arbitrária. Consideramos uma partícula esférica. Nesse caso, vamos computar

$$\begin{aligned} W_{ext} &= - \int_A \vec{S}_{ext} \cdot \hat{e}_r da = -\frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_i \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_s \times \vec{H}_i^* \right\} \\ &= \frac{1}{2}R_e \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\vec{E}_{i\phi} \vec{H}_{s\theta}^* - \vec{E}_{i\theta} \vec{H}_{s\phi}^* - \vec{E}_{s\theta} \vec{H}_{i\phi}^* + \vec{E}_{s\phi} \vec{H}_{i\theta}^* \right) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (3.207)$$

$$\begin{aligned} W_s &= - \int_A \vec{S}_s \cdot \hat{e}_r da = -\frac{1}{2}R_e \left\{ \vec{E}_s \times \vec{H}_s^* \right\} \\ &= \frac{1}{2}R_e \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\vec{E}_{s\theta} \vec{H}_{s\phi}^* - \vec{E}_{s\phi} \vec{H}_{s\theta}^* \right) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \end{aligned} \quad (3.208)$$

e o raio $r \geq a$ da esfera imaginária é arbitrário. Para fins de cálculo, consideremos a radiação incidente como x -polarizada:

$$E_{i\theta} = \frac{\cos\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(\psi_n \pi_n - i\psi'_n \tau_n \right), \quad H_{i\theta} = \frac{k}{\omega\mu} \tan\phi E_{i\theta} \quad (3.209)$$

$$E_{i\phi} = \frac{\sin\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(i\psi'_n \pi_n - i\psi_n \tau_n \right), \quad H_{i\phi} = \frac{-k}{\omega\mu} \cotan\phi E_{i\phi} \quad (3.210)$$

sendo $\rho = kr$. O campo espalhado correspondente é

$$E_{s\theta} = \frac{\cos\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ia_n \xi'_n \tau_n - b_n \xi_n \pi_n \right), \quad (3.211)$$

$$E_{s\phi} = \frac{\sin\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(b_n \xi_n \tau_n - ia_n \xi'_n \pi_n \right),$$

$$H_{s\theta} = \frac{k}{\omega\mu} \frac{\sin\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ib_n \xi'_n \tau_n - a_n \xi_n \pi_n \right),$$

$$E_{s\phi} = \frac{k}{\omega\mu} \frac{\cos\phi}{\rho} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left(ib_n \xi'_n \pi_n - b_n \xi_n \tau_n \right).$$

Para calcular as integrais, devemos substituir os campos elétrico e magnéticos por suas respectivas expansões e, posteriormente integrarmos termo a termo. Explicitaremos aqui, por simplificação, apenas o cálculo de W_s , uma vez que a determinação de W_{ext} é semelhante.

Escrevemos W_s

$$\begin{aligned} W_s &= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(\vec{E}_{s\theta} \vec{H}_{s\phi}^* - \vec{E}_{s\phi} \vec{H}_{s\theta}^* \right) r^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.212) \\ &= \frac{1}{2} Re \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left[\frac{ik}{\omega\mu} \frac{\cos^2\phi}{\rho^2} \sum_n \sum_m E_n E_m \left(-a_n a_m \xi'_n \xi'_m \tau_n \tau_m + b_n b_m \xi_n \xi'_m \pi_n \pi_m \right) \right. \\ &\quad \left. - \frac{ik}{\omega\mu} \frac{\sin^2\phi}{\rho^2} \sum_n \sum_m E_n E_m \left(a_n a_m \xi'_n \xi'_m \pi_n \pi_m - b_n b_m \xi_n \xi'_m \tau_n \tau_m \right) \right] r^2 \sin\theta d\theta d\phi \\ &= Re \left\{ \frac{-i\pi}{k\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} E_n E_m \left[\left(a_n a_m \xi'_n \xi'_m + b_n b_m \xi_n \xi'_m \right) \int_0^\pi (\tau_n \tau_m + \pi_n \pi_m) \sin\theta d\theta \right] \right\} \end{aligned}$$

Relembrando que

$$\int_0^\pi (\pi_n \pi_m + \tau_n \tau_m) \sin\theta d\theta = \delta_{nm} \frac{2n^2(n+1)^2}{2n+1} \quad (3.213)$$

e escrevendo o termo $-i\xi_n^*\xi_n'$ igual a g_n , encontrarmos

$$W_s = \frac{\pi|E_0|^2}{k\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{g_n\} (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.214)$$

Podemos reescrever g_n na forma

$$g_n = \left(\chi_n^*\psi_n' - \chi_n'\psi_n^*\right) - \left(\psi_n^*\psi_n' - \chi_n^*\chi_n'\right) \quad (3.215)$$

em que a função de Riccati-Bessel χ_n é $\rho y_n(\rho)$ e, conseqüentemente, $\xi_n = \psi_n - i\chi_n$. As funções ψ_n e χ_n são reais para argumentos reais. Portanto, usando o Wronskiano [49, Antosiewicz (1964)]

$$\chi_n\psi_n' - \psi_n\chi_n' = 1 \quad (3.216)$$

segue que a seção de choque de espalhamento é

$$C_{sca} = \frac{W_s}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3.217)$$

De forma similar, a seção de choque de extinção é

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}\{a_n + b_n\} \quad (3.218)$$

3.2.1 Esfera Pequena Comparada ao Comprimento de Onda

Em vários casos de interesse (inclusive o nosso), os espalhadores são de dimensões muito pequenas se comparados ao comprimento de onda da radiação que incide sobre eles. Nestas situações, algumas simplificações podem ser feitas. Para encontrarmos a seção de choque em tal situação, consideremos uma partícula localizada na origem ($z = 0$). Podemos, como anteriormente, construir uma esfera imaginária em torno desta a fim de calcular a energia por unidade de tempo que cruza a superfície devido à extinção (W_{ext}), espalhamento (W_s) e absorção (W_{abs}). O campo elétrico da luz incidente promove a formação de um dipolo na partícula que, por sua vez, irradia um campo elétrico descrito (longe da origem) por

$$\vec{E}_s = -\frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{4\pi\epsilon_m} \hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \vec{p}_{z=0}) \quad (3.219)$$

e o campo magnético

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \times \vec{E}_S \quad (3.220)$$

Substituindo $\vec{p}_{z=0}$ na expressão de \vec{E}_s , encontramos

$$\vec{E}_s = -\frac{e^{ikr}}{r} \frac{k^2}{4\pi} \alpha E_0 e^{-i\omega t} [\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)] \quad (3.221)$$

O vetor \vec{s} definido como $\vec{s} \equiv [\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)]$ informa a direção de \vec{E}_s .

A seção de choque de espalhamento C_{sca} pode ser calculada como a fração da energia espalhada W_{sca} pela intensidade do feixe incidente. É fácil ver que $I_0 = k/(2\mu\omega)E_0^2$. Para encontrar W_{sca} , devemos integrar I_{ext} em todas as direções, representadas pela esfera imaginária ao redor da partícula. Uma vez que W_{sca} equivale a diferença entre a energia que entra e que sai pela esfera, teremos o sinal negativo na integral

$$W_{ext} = -\frac{1}{2} \int Re \left(\vec{E}_0 \times \vec{H}_s^* + \vec{E}_S \times \vec{H}_0^* \right) \cdot \hat{e}_r r^2 d\Omega \quad (3.222)$$

Calculando o primeiro termo da integral:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \vec{E}_0 \times \vec{H}_s^* &= \left[-\frac{1}{2} E_0 e^{ikz-i\omega t} \hat{e}_x \right] \times \left[\left(\frac{k}{\omega\mu} \hat{e}_r \right) \times \left(i \frac{e^{-ikr}}{r} \frac{k^2}{4\pi} \alpha^* E_0 e^{i\omega t} \hat{s} \right) \right] \cdot \hat{e}_r \\ &= -\frac{1}{2} E_0 \left(\frac{k}{\omega\mu} \right) \frac{i k^2}{r 4\pi} \alpha^* E_0 e^{ik(z-r)} [\hat{e}_x \times (\hat{e}_r \times \hat{s})] \cdot \hat{e}_r \end{aligned} \quad (3.223)$$

Com o auxílio da identidade vetorial

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = \vec{B} (\vec{A} \cdot \vec{C}) - \vec{C} (\vec{A} \cdot \vec{B}) \quad (3.224)$$

notamos que o termo

$$\hat{s} \cdot \hat{e}_r = [\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)] \cdot \hat{e}_r \quad (3.225)$$

é igual a zero, uma vez que a parte entre colchetes não possui componentes ao longo de r , logo

$$[\hat{e}_r \times (\hat{e}_r \times \hat{e}_x)] \cdot \hat{e}_r = 0 \quad (3.226)$$

Assim, o primeiro termo torna-se, por fim

$$-\frac{1}{2} \vec{E}_0 \times \vec{H}_s^* \cdot \hat{e}_r = I_0 \frac{k^2}{4\pi} \alpha^* \frac{e^{ik(z-r)}}{r} (\hat{e}_x \cdot \hat{s}) \quad (3.227)$$

Seguindo os mesmos passos, calculamos o segundo termo, chegando ao seguinte resultado para a energia de extinção

$$W_{ext} = I_0 \frac{k^2}{4\pi} \text{Re} \left\{ \int \left[-\alpha \frac{e^{-ikr}}{r} e^{ikr} (\text{sen}^2\theta \cos^2(\varphi - 1)) + \alpha \frac{e^{ikr}}{r} e^{ikr} \cos\theta (\text{sen}^2\theta \cos^2(\varphi - 1)) - \alpha^* \frac{e^{ikr}}{r} e^{ikr} \text{sen}^2\theta \cos\theta \cos^2\varphi \right] r^2 d(\cos\theta) d\varphi \right\} \quad (3.228)$$

As integrais acima são da forma

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos\theta} f(\cos\theta) d(\cos\theta) \quad (3.229)$$

lembrando que $z = r \cos\theta$. A integração em $d(\cos\theta)$ pode ser feita por partes

$$\int_{-1}^1 e^{ikr \cos\theta} f(\cos\theta) d(\cos\theta) = \frac{e^{ikr} f(1) - e^{-ikr} f(-1)}{ikr} - \int_{-1}^1 \frac{e^{ikr \cos\theta}}{ikr} \frac{df(\cos\theta)}{d(\cos\theta)} d(\cos\theta) \quad (3.230)$$

Para os casos em que $kr \gg 1$ (), o segundo termo da integração acima tende a zero. Além disso, integrais em $\text{sen}\theta$ também irão se anular. Conseqüentemente, a energia de extinção assumirá a forma

$$W_{ext} = I_0 k \text{Re} \{i\alpha\} \quad (3.231)$$

Por sua vez, a seção de choque de extinção fica⁴⁸

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} = k \text{Im} \{\alpha\} \quad (3.232)$$

Seguindo o mesmo caminho, a energia de espalhamento pode ser encontrada. O resultado é

$$W_{sca} = \frac{1}{2} \int \text{Re} \left\{ \vec{E}_S \times \vec{H}_S^* \right\} \cdot \hat{e}_r r^2 d\Omega = \frac{E_0^2}{2\mu\omega} \left(\frac{k^2}{4\pi} \right)^2 |\alpha|^2 \int (\vec{s} \cdot \vec{s}) d\Omega \quad (3.233)$$

Pela definição de \vec{s}

$$\int (\vec{s} \cdot \vec{s}) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (\cos^2\theta \cos^2\varphi + \sin^2\varphi) d(\cos\theta) d\varphi \quad (3.234)$$

escrevemos a seção de choque de espalhamento⁴⁸

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (3.235)$$

Como dito, a seção de choque de absorção pode ser calculada computando-se a diferença entre a seção de choque de extinção e a de espalhamento

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} = kIm\{\alpha\} - \frac{k^4}{6\pi}|\alpha|^2 \quad (3.236)$$

É interessante observar o comportamento das seções de choque para diferentes diâmetros. Analisando a razão C_{abs}/C_{sca} para a magnetita na figura 3.4 (a) (prata na figura 3.4 (b)), identificamos que, a partir de 23 nm (79 nm), o espalhamento passa a dominar a absorção para $\lambda = 632$ nm.

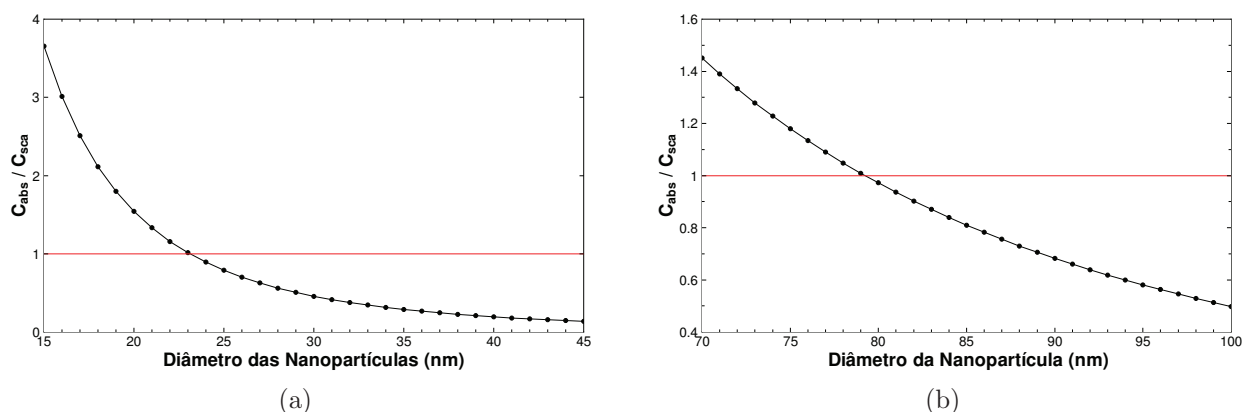


Figura 3.4 : Análise do comportamento da razão entre a seção de choque de absorção e de espalhamento em função do diâmetro das nanopartículas (para $\lambda = 632$ nm). Em (a), apresentamos o resultado para a magnetita, enquanto em (b) o resultado é para a prata. Note que, a partir de 23 nm (79 nm) o espalhamento passa a dominar a absorção nas nanopartículas de magnetita (prata).

3.3 O Cálculo da Polarizabilidade

Para o cálculo da polarizabilidade α , relembremos alguns resultados. O momento de dipolo induzido na nanopartícula pelo campo elétrico da luz incidente é dado por

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E} \quad (3.237)$$

Pelas equações de Maxwell

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{D} &= \rho \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0 \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} &= \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

definindo os campos auxiliares

$$\begin{aligned}\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H} + \vec{M}\end{aligned}$$

temos, para campos estacionários ($\vec{J} = 0$) e regiões não magnetizadas ($\vec{M} = 0$), a equação de onda para o campo elétrico

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}$$

cuja solução é

$$\vec{E} = E_0 e^{i(\omega t - kx)} \hat{x}$$

Para um fluido magnético com N partículas, a polarização torna-se

$$\vec{P} = N \vec{p} = N \varepsilon_0 \langle \alpha \rangle \vec{E} \quad (3.238)$$

sendo $\langle \alpha \rangle$ a polarizabilidade média do fluido. Voltando a equação de onda, reescrevemos

$$\nabla^2 \vec{E} = (ik)^2 \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} = \mu_0 \varepsilon_0 (i\omega)^2 (1 + N \langle \alpha \rangle)$$

em que

$$k^2 = \frac{n^2 \omega^2}{c^2} \qquad c^2 = \frac{1}{\mu_0 \varepsilon_0}$$

Consequentemente

$$n^2 = 1 + N \langle \alpha \rangle$$

Para o caso de partículas pequenas comparadas ao comprimento de onda ($d \ll \lambda$) e dispersas em líquido carreador com $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_0$ e $\mu_1 \sim \mu_0$

$$k^2 = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_1 (1 + N\langle\alpha\rangle)$$

Dai

$$\frac{n^2 \omega^2}{c^2} = \omega^2 \mu_0 \varepsilon_1 (1 + N\langle\alpha\rangle) \Rightarrow n^2 = \mu_0 \varepsilon_1 c^2 (1 + N\langle\alpha\rangle)$$

$$n^2 = n_1^2 (1 + N\langle\alpha\rangle) \quad (3.239)$$

Admitiremos que nossas partículas são esféricas, homogêneas e isotrópicas, dispersas em meio arbitrário e sujeitas ao campo elétrico uniforme e estático $\vec{E}_0 = E_0 \hat{z}$. Caso as permissividades da esfera (partícula) e do meio sejam diferentes, surgirá uma carga induzida na superfície da esfera. Conseqüentemente, o campo uniforme será distorcido pela presença do material. Os campos elétricos dentro (\vec{E}_p) e fora da partícula (\vec{E}_m) são derivados dos potenciais escalares

$$\vec{E}_p = -\vec{\nabla}\Phi_p \quad \vec{E}_m = -\vec{\nabla}\Phi_m \quad (3.240)$$

Pela simetria do problema, os potenciais independem de ϕ (ângulo azimutal). Além disso,

$$\Phi_p = \Phi_m \quad \varepsilon_p \frac{\partial \Phi_p}{\partial r} = \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_m}{\partial r}$$

em $r = a$. No infinito

$$E_2 \rightarrow E_0 \Rightarrow \lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_2 = -E_0 r \cos\theta = E_0 z \quad (3.241)$$

Esta equação tem como solução os harmônicos esféricos

$$\Phi_p = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta) \quad (3.242)$$

$$\Phi_m = \sum_{l=0}^{\infty} (B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta) \quad (3.243)$$

Notando que $r \rightarrow \infty \Rightarrow \Phi = -E_0 r \cos\theta$, encontramos o coeficiente $B_1 = -E_0$, sendo os demais nulos ($B_l = 0$ para $l \neq 1$). A continuidade da componente tangencial de \vec{E} implica

$$-\frac{1}{a} \left(\frac{\delta\Phi_p}{\delta\theta} \right) \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \left(\frac{\delta\Phi_m}{\delta\theta} \right) \Big|_{r=a} \quad (3.244)$$

portanto

$l = 1 :$

$$-\frac{1}{a} (-E_0 a + C_1 a^2) \frac{dP_1}{d\theta} = -\frac{1}{a} A_1 a \frac{dP_1}{d\theta}$$

$$A_1 = -E_0 + \frac{C_1}{a^3} \quad (3.245)$$

$l \neq 1 :$

$$-\frac{1}{a} (C_l a_l^{-(l+1)}) \frac{dP_l}{d\theta} = -\frac{1}{a} A_l a^l \frac{dP_l}{d\theta}$$

$$A_l = \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad (3.246)$$

Por sua vez, a continuidade da componente normal de \vec{D} implica

$$\varepsilon_l A_l a^{l-1} = -\varepsilon_m (l+1) C_l a^{-(l+1)} \Rightarrow \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} l A_l = -(l+1) \frac{2C_1}{a^{2l+1}} \quad (3.247)$$

Para $l = 1$

$$A_1 = -E_0 + \frac{C_1}{a^3} \quad \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} A_1 = -E_0 - \frac{2C_1}{a^3}$$

encontra-se

$$A_1 = - \left(\frac{3}{2 + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}} \right) E_0 \quad (3.248)$$

$$C_1 = - \left(\frac{\frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} - 1}{2 + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m}} \right) a^3 E_0 \quad (3.249)$$

Para $l \neq 1$

$$A_l = \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_m} l A_l = -(l+1) \frac{C_l}{a^{2l+1}}$$

encontra-se

$$A_l = C_l = 0 \quad (3.250)$$

Determinados os termos da série, escrevemos por fim

$$\Phi_p = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos\theta \quad (3.251)$$

$$\Phi_m = -E_0 r \cos\theta + a^3 E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} \frac{\cos\theta}{r^2} \quad (3.252)$$

Considerando agora duas cargas separadas por uma distância d (configuração de dipolos com momento $p = qd$). O potencial em um ponto P arbitrário é

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{q}{4\pi\varepsilon_m} \left\{ \frac{1}{r} \left[\frac{1}{(1 - (\vec{r} \cdot \hat{e}_z/r^2)d + d^2/4r^2)^{1/2}} - \frac{1}{(1 + (\vec{r} \cdot \hat{e}_z/r^2)d + d^2/4r^2)^{1/2}} \right] \right\} \\ &= \frac{q}{4\pi\varepsilon_m} \left(\frac{1}{r^+} - \frac{1}{r^-} \right) \end{aligned} \quad (3.253)$$

Fazendo $d \rightarrow 0$ mas de forma que o produto qd permaneça constante

$$\Phi = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos\theta}{4\pi\varepsilon_m r^2} \quad (3.254)$$

Comparando este resultado com o da esfera em campo uniforme, notamos que o campo externo à esfera é resultado da superposição do campo aplicado com o dipolo na origem

$$\vec{p} = 4\pi\varepsilon_m a^3 \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \right) \vec{E}_0 \quad (3.255)$$

em outras palavras, o campo aplicado induz um momento de dipolo proporcional ao campo

$$\vec{P} = \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 \quad \alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \right) = \chi_0 V_p$$

em que denotamos χ_0 como a polarizabilidade ótica da partícula por unidade de volume e V_p o volume da partícula. Este resultado é conhecido como a relação de Clausius-Mossotti. Para as nanopartículas core-shell, esta relação assume a forma [48, Bohren (1998)]

$$\alpha_{cs} = 4\pi D_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = \chi_{0cs} V_{p_{cs}} \quad (3.256)$$

em que ε_1 é a permissividade elétrica do caroço, ε_2 da casca e ε_m do meio. Além disso, f é a fração de ocupação do volume da partícula total pelo caroço

$$f = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^3 \quad (3.257)$$

e a_1 (a_2) é o raio do “core” (“core-shell”) conforme ilustrado na figura 3.5. Note que nos limites

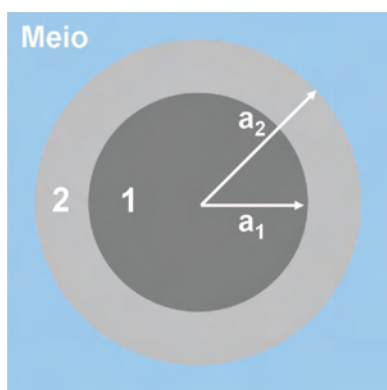


Figura 3.5 : Ilustração da nanopartícula “core-shell”.

($f = 0$ e $f = 1$ - nanopartícula simples), a relação 3.256 volta ao resultado de Clausius-Mossotti.

Para observar o comportamento da polarizabilidade do material “core-shell” (χ_{cs}), simulamos os resultados para diferentes frações de ocupação f . O resultado da análise encontra-se na figura 3.6.

É interessante observar que a polarizabilidade χ_0 atinge valores superiores a da prata pura em uma determinada fração prata/magnetita e que esta razão é a mesma para os casos avaliados (figura 3.7). Para determinar esta fração de máximo, derivamos $\chi_{0_{cs}}$ em relação a f , obtendo para o ponto de máximo

$$\frac{d\chi_{0_{cs}}}{df} = 0 \Rightarrow f = 0.36 \quad (3.258)$$

3.4 Polarizabilidade de uma Cadeia de Nanopartículas

As partículas em um fluido magnético podem formar cadeias. Por sua vez, as partículas em um agregado formam uma cadeia de dipolos oscilantes. Consideremos a interação de dipolos

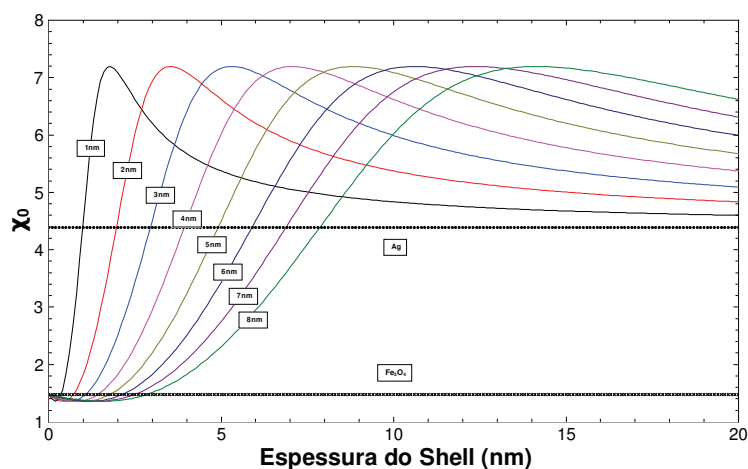


Figura 3.6 : Análise da polarizabilidade óptica por unidade de volume χ_0 em função do raio do “core” e da espessura do “shell”.

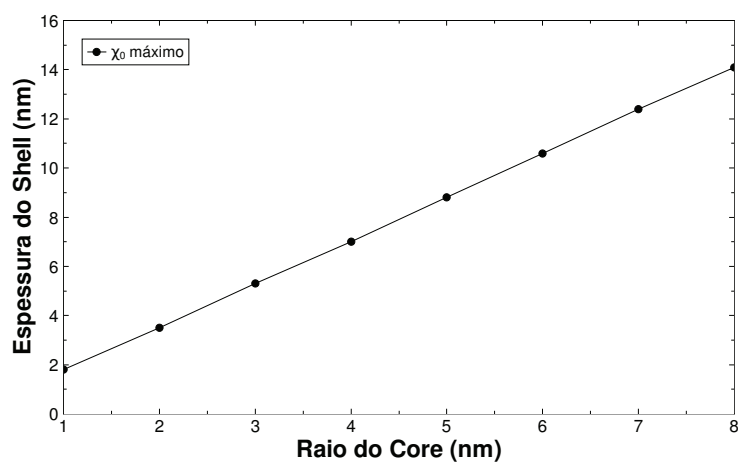


Figura 3.7 : Análise da polarizabilidade óptica por unidade de volume χ_0 máxima em função do diâmetro do “core” e da espessura do “shell”.

aos pares. Como vimos, o campo elétrico produzido por um dipolo é

$$\vec{E}_p = \frac{1}{4\pi\epsilon_m r^3} (3(\vec{p} \cdot \vec{r})\hat{r} - \vec{p})$$

Para um par de dipolos

$$\vec{p}_1 = \epsilon_m \alpha_p (\vec{E} + \vec{E}_{p2}) \quad \vec{p}_2 = \epsilon_m \alpha_p (\vec{E} + \vec{E}_{p1})$$

Assim, o momento de dipolo total do par é igual a

$$\vec{p} = \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \varepsilon_m \overleftrightarrow{\alpha}_p \vec{E}_0 \quad (3.259)$$

em que $\overleftrightarrow{\alpha}_p$ é o tensor polarizabilidade

$$\overleftrightarrow{\alpha}_p = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (3.260)$$

sendo α_{\perp} e α_{\parallel} são componentes do tensor polarizabilidade para um par de partículas.

$$\alpha_{\perp} = 2\chi_{\perp} V_p = \frac{2\chi_0}{1 + k_{\perp}\chi_0} V_p \quad (3.261)$$

$$\alpha_{\parallel} = 2\chi_{\parallel} V_p = \frac{2\chi_0}{1 - k_{\parallel}\chi_0} V_p$$

com $k_{\perp} = V_p/(4\pi D^3)$ e $k_{\parallel} = 2k_{\perp}$. Definimos χ_{\parallel} e χ_{\perp} como as polarizabilidades médias por unidade de volume ao longo do eixo paralelo e perpendicular a ele, respectivamente. A equação anterior explicita que, mesmo para partículas isotrópicas, a formação de um par gera um eixo de anisotropia.

Extendendo o resultado para aglomerados maiores ($Q > 2$) e negligenciando efeitos de dipolo de ordem superior (quadrupolos, octopolos), encontramos [50, Xu (1997)]

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q \frac{\chi_0}{1 + k_{\perp i}\chi_0} \quad (3.262)$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q \frac{\chi_0}{1 - k_{\parallel i}\chi_0} \quad (3.263)$$

sendo

$$k_{\perp i} = \frac{V_p}{4\pi D^3} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|j - i|^3} \quad k_{\parallel i} = 2k_{\perp i} \quad (3.264)$$

3.5 Magnetotransmissividade

Como demonstrado nas equações 3.232, 3.235 e 3.236, as seções de choque dos espalhadores dependem de sua polarizabilidade elétrica α . Falta, portanto, determinar a polarizabilidade média $\langle \alpha \rangle$ de todas as partículas em relação às coordenadas de laboratório (xyz).

É conhecido na literatura que fluidos magnéticos, apesar de estáveis, possuem aglomerados de nanopartículas tais como dímeros, trímeros ou agregados maiores [51, Scholten 1980], [52, Bakuzis 2000], [53, Butter 2003], . Para um agregado linear de partículas esféricas, em um sistema auxiliar ($x'y'z'$) em que o eixo principal do aglomerado está posicionado ao longo de z' . O tensor $\overleftrightarrow{\alpha}$ é dado por

$$\overleftrightarrow{\alpha}' = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (3.265)$$

em que α_{\parallel} e α_{\perp} são os mesmos já determinados pela equação 3.262.

Para trazermos o tensor às coordenadas de laboratório, devemos proceder com a transformação unitária

$$\overleftrightarrow{\alpha} = R \overleftrightarrow{\alpha}' R^{-1} \quad (3.266)$$

em que R é a matriz de rotação

$$R = \begin{bmatrix} \text{sen}\varphi & \text{cos}\theta\text{cos}\varphi & \text{sen}\theta\text{cos}\varphi \\ \text{cos}\varphi & \text{cos}\theta\text{sen}\varphi & \text{sen}\theta\text{sen}\varphi \\ 0 & \text{sen}\theta & \text{cos}\theta \end{bmatrix} \quad (3.267)$$

Quando um campo magnético externo é aplicado, as partículas tendem a se alinhar paralelamente a este campo graças ao efeito Zeeman. Nossa montagem experimental permite dois tipos de análise:

- Magnetotransmissividade paralela (t_{\parallel}), em que o campo externo é posicionado paralelamente à radiação incidente ($\vec{H} \parallel \vec{E}_0$). Neste caso, a radiação é chamada extraordinária;
- Magnetotransmissividade perpendicular (t_{\perp}), em que o campo externo é posicionado simultaneamente perpendicular à radiação incidente e ao seu campo elétrico ($\vec{H} \perp \vec{E}_0$ e $\vec{H} \perp \vec{k}$). Neste caso, a radiação é chamada ordinária.

Admitiremos que a orientação dos momentos das partículas segue a distribuição de Boltzmann. Assim, para os raios extraordinários ($\vec{H} \perp \vec{x}$) o fator de Boltzmann torna-se igual a [54, Eloi]

$$-\mu_0 m H \text{sen}\theta \text{cos}\varphi / (k_b T), \quad (3.268)$$

e a média de uma função qualquer $f(\theta, \varphi)$ com este peso é

$$\langle f(\theta, \varphi) \rangle_{\parallel} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \varphi) \exp(\mu_0 m H \sin\theta \cos\varphi / (k_b T)) d(\cos\theta) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(\mu_0 m H \sin\theta \cos\varphi / (k_b T)) d(\cos\theta) d\varphi} \quad (3.269)$$

$$\langle \vec{\alpha} \rangle_{\parallel} = \begin{bmatrix} 2\frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\parallel} + \left(1 - 2\frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \left(1 - \frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\parallel} + \frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \left(1 - \frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\parallel} + \frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\perp} \end{bmatrix} \quad (3.270)$$

Seguindo os mesmos passos para os raios ordinários, encontramos o fator de Boltzmann dado por [54, Eloi]

$$-\mu_0 m H \sin\theta \sin\varphi / (k_b T), \quad (3.271)$$

e a polarizabilidade média para a magnetotransmissividade perpendicular

$$\langle \vec{\alpha} \rangle_{\perp} = \begin{bmatrix} \left(1 - 2\frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\parallel} + \frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\parallel} + \left(1 - 2\frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \left(1 - \frac{L(\xi)}{\xi}\right) \alpha_{\parallel} + \frac{L(\xi)}{\xi} \alpha_{\perp} \end{bmatrix} \quad (3.272)$$

Para a radiação x - polarizada, combinando as equações 3.232, 3.270 e 3.272, sendo a transmissão t igual a I/I_0 , escrevemos [54, Eloi]

$$t_{\parallel} = \exp \left\{ -\frac{2\pi L}{\lambda} \phi \text{Im} \left[\frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} + \frac{2}{3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) L_2(\xi) \right] \right\} \quad (3.273)$$

$$t_{\perp} = \exp \left\{ -\frac{2\pi L}{\lambda} \phi \text{Im} \left[\frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} - \frac{1}{3} (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) L_2(\xi) \right] \right\} \quad (3.274)$$

sendo L a largura do porta amostras, λ o comprimento da radiação utilizada, ϕ a fração volumétrica do fluido e $L_2(\xi)$

$$L_2(\xi) = 1 - 3\frac{L(\xi)}{\xi} \quad (3.275)$$

a função de Langevin de segunda ordem. Normalizando a transmissão em função da intensidade da radiação incidente

$$t(H = 0) = \exp \left\{ -\frac{2\pi L}{\lambda} \phi \text{Im} \left[\frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} \right] \right\} \quad (3.276)$$

determinamos

$$\frac{t_{\parallel}(H)}{t(H=0)} = \exp \left\{ -\frac{4\pi L}{3\lambda} \phi \text{Im} [(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) L_2(\xi)] \right\} \quad (3.277)$$

$$\frac{t_{\perp}}{t(H=0)} = \exp \left\{ -\frac{2\pi L}{3\lambda} \phi \text{Im} [-(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) L_2(\xi)] \right\} \quad (3.278)$$

Note que os argumentos das equações 3.273 a 3.278 dependem dos parâmetros χ_{\parallel} e χ_{\perp} , já determinados como

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q \frac{\chi_0}{1 + k_{\perp i} \chi_0} \quad \chi_{\parallel} = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q \frac{\chi_0}{1 - k_{\parallel i} \chi_0}.$$

Por sua vez, estes parâmetros dependem de χ_0 , que é igual a

$$\chi = 3 \left(\frac{\varepsilon_p - \varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \right)$$

para as partículas usuais e

$$\chi_{cs} = 3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

para as nanopartículas “core-shell”. Como a função de Langevin $L_2(\xi)$ fornece a dependência da transmissividade com o campo magnético aplicado, a principal diferença entre as propriedades das nanopartículas padrão e “core-shell” encontra-se na polarizabilidade. Para ilustrar este fato, analisemos o comportamento da transmissividade (normalizada em função da intensidade de radiação incidente - equação 3.274) de dois colóides usuais, um deles constituído exclusivamente de partículas magnéticas (magnetita - Fe_3O_4) e outro de partículas metálicas (prata - Ag) e ainda um fluido “core-shell” com uma fração de magnetita de 0.06 no volume. Nossa simulação foi feita para fluidos de fração volumétrica $\phi = 0.0006$ e para nanopartículas com diâmetro igual a 23 nm dispersas em água e recobertas com camada de surfactante de 4 nm. Admitimos formação de aglomerados de três partículas ($Q = 3$). O comprimento de onda da radiação utilizada é 632 nm com porta amostras de 0.15 cm de espessura. O resultado é apresentado na figura 3.8

É interessante observar que o fluido “core-shell” apresenta uma sensibilidade consideravelmente maior à aplicação de campo magnético em relação aos constituídos apenas por prata

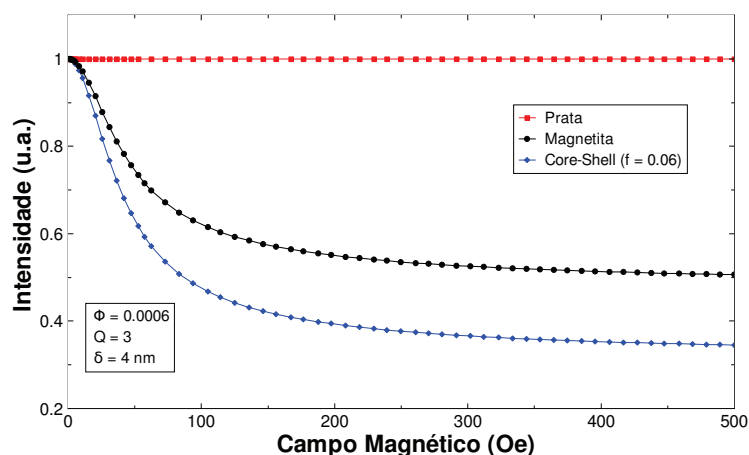


Figura 3.8 : Resultado da simulação da intensidade de transmissão para colóides constituídos por nanopartículas de prata (vermelho), magnetita (preto) e “core-shel” (azul). Os parâmetros adotados foram $\phi = 0.00012$, $D = 20 \text{ nm}$, $\delta = 1 \text{ nm}$. Admitimos formações de aglomerados com 3 nanopartículas. O comprimento de onda da radiação utilizada é 632 nm com porta amostras de 0.15 cm de espessura.

ou magnetita. Em 500 Oe, por exemplo, o “core-shell” transmite em torno de 35% da radiação incidente, contra 100% do metálico e 60% do magnético. Cabe ressaltar ainda que também a fração prata/magnetita influencia na transmissão do colóide. O fato do “core-shell” apresentar um valor que não é intermediário a fluidos com nanopartículas exclusivamente metálicas (prata) ou magnéticas (magnetita) levanta a pergunta: há uma curva que representa o mínimo de transmissão para esta configuração? Conforme determinado na equação 3.258, a fração magnetita/prata que maximiza o efeito (tornando consequentemente a curva mais baixa) é $f = 0.36$. O resultado para este caso é apresentado em 3.9 juntamente com algumas frações proximas a esta para denotar a curva mínima.

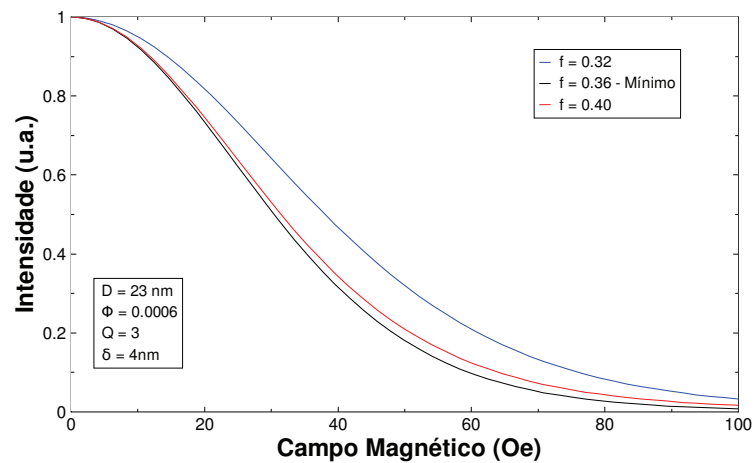


Figura 3.9 : Curva mínima para $f = 0.36$ (preto) e demais valores de f para comparação visual da curva de retorno. Limitamos a avaliação até 100 Oe apenas para facilitar a visualização do efeito desejado. Os parâmetros adotados para a simulação foram $\phi = 0.0006$, $D = 23$ nm, e $\delta = 4$ nm. Admitimos formações de aglomerados com 3 nanopartículas. O comprimento de onda da radiação utilizada é 632 nm com porta amostras de 0.15 cm de espessura.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Para avaliação adequada das propriedades da amostra em estudo, é necessário, primeiramente, verificar se a proposta da síntese de nanopartículas “core-shell” obteve sucesso. Assim, na seção 4.1, apresentamos o resultado das medidas realizadas para esta verificação. As técnicas utilizadas foram difração de raios X (subseção 4.1.1), magnetometria de amostra vibrante (subseção 4.1.2) e microscopia eletrônica de transmissão (T.E.M. e E.D.S. - subseção 4.1.3). Finalmente, na seção 4.2, apresentamos os dados de magnetotransmissividade paralela.

4.1 Caracterização de Amostras

4.1.1 Difração de Raios X

O procedimento experimental consistiu inicialmente na secagem, em ambiente de baixo vácuo, e devido armazenamento da amostra. Posteriormente, o produto foi analisado no difratômetro Shimadzu 6000, com radiação $CuK\alpha$ de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. O experimento foi realizado no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás pelo aluno Thiago Martins Amaral.

O ajuste do espectro de raios X (figura 4.1) foi feito utilizando funções do tipo Lorentz para os diferentes picos (hkl). Os valores do ângulo de cada pico foram calculados. Na tabela 4.1.1 apresentamos os planos de difração e o respectivo ângulo correspondente (2θ) para a magnetita (4.1.1 (a)), para a prata (4.1.1 (b)) e para o “core-shell” (4.1.1 (c)) para fins de comparação. Ainda em 4.1.1 (c), apresentamos também os valores calculados para as larguras

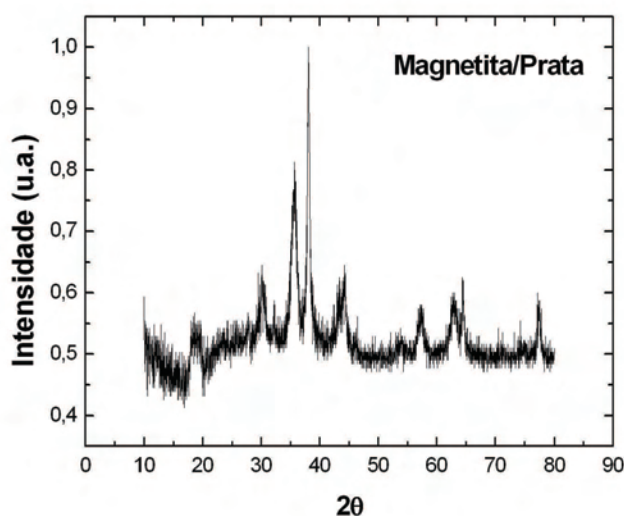


Figura 4.1 : Espectro de difração de raios-X das nanopartículas “core-shell”.

de linha ($\Delta\theta$) do espectro das nanopartículas “core-shell”.

Magnetita	
Planos de difração	$2\theta^\circ$
111	18.287
220	30.080
311	35.430
222	37.061
400	43.059
422	53.418
511	56.943
440	62.529
620	70.936
533	73.971
622	74.972
444	78.933
642	86.716
731	89.612

(a)

Prata	
Planos de difração	$2\theta^\circ$
111	38.202
200	44.402
220	64.602
311	77.600
222	81.758

(b)

“Core-shell”		
Planos de difração	$2\theta^\circ$	$\Delta(2\theta)^\circ$
111	18.7	0.20
220	30.1	0.66
-	34.4	0.26
311	35.6	0.22
111	38.1	0.92
400	43.2	0.24
200	44.3	0.19
422	54.2	0.10
511	56.8	0.08
-	57.2	0.45
-	58.2	0.18
440	62.3	0.32
-	62.9	0.70
220	64.4	0.22

(c)

Figura 4.2 : Valores dos planos de difração e seus respectivos ângulos (2θ) para a magnetita (a), para a prata (b) e para o “core-shell” (c) para fins de comparação. Ainda em (c), apresentamos também os valores calculados para as larguras de linha ($\Delta\theta$) do espectro das nanopartículas “core-shell”.

Utilizando a largura de meia altura do pico de maior intensidade ($2\theta = 38.1$ graus, $\Delta(2\theta) = 0.92$ graus), estimamos o diâmetro das nanopartículas, conforme mencionado anteriormente na equação 2.3, pela equação de Scherrer

$$D_{RX} = \frac{0,89\lambda}{B \cos \theta_{hkl}} \quad (4.1)$$

Com esta análise, estimamos o diâmetro médio das nanopartículas core-shell como sendo 9.49 nm.

Para reforçar a verificação dos elementos que compõe a partícula “core-shell”, iniciada na tabela , confrontamos, em outra análise, os espectros de raios X das nanopartículas “core-shell” com outras constituídas apenas por magnetita e prata separadamente (figura 4.3). Nota-se que o espectro core-shell possui os picos característicos tanto da magnetita quanto da prata (conforme já apresentado na tabela). Este resultado é um indicativo de que os dois elementos estão presentes na amostra.

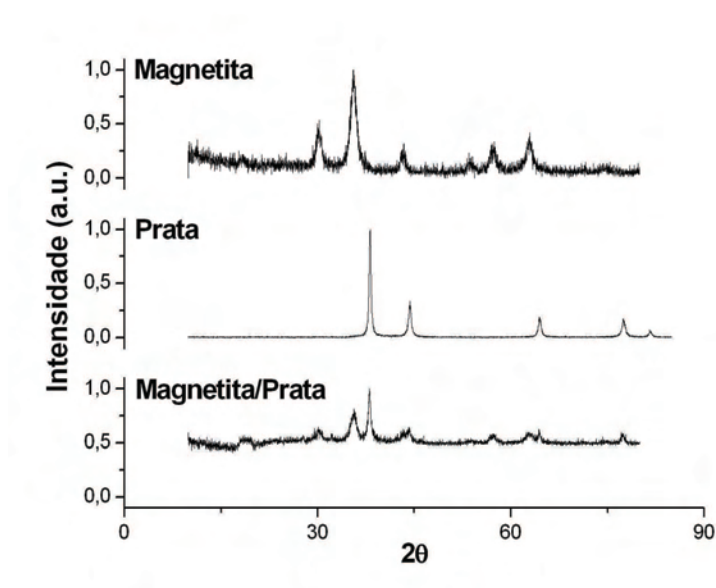


Figura 4.3 : Espectro de difração de raios-X das nanopartículas de magnetita (topo), prata (centro) e core-shell (base). Observa-se que o espectro core-shell possui os picos característicos tanto da magnetita quanto da prata. Este resultado é um indicativo de que os dois elementos estão presentes na amostra.

4.1.2 Magnetometria de Amostra Vibrante

O fluido magnético “core-shell” foi avaliado no Magnetômetro de Amostra Vibrante (modelo do magnetômetro - imagem 4.4) no Laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. As curvas de magnetização obtidas para as amostras core-shell são apresentadas na figura 4.5.

O parâmetro ajustado foi o número de partículas para a determinação da fração volumétrica ($\phi = (\pi/6)ND^3$). Para tal, utilizamos a equação 2.24

$$M = \frac{\pi}{6}NM_s \int_0^{\infty} L(\xi)D^3P(D)dD$$

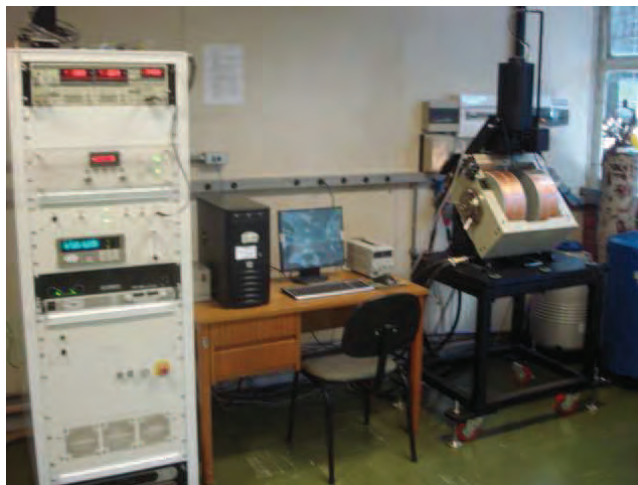


Figura 4.4 : Fotografia do Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte de Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

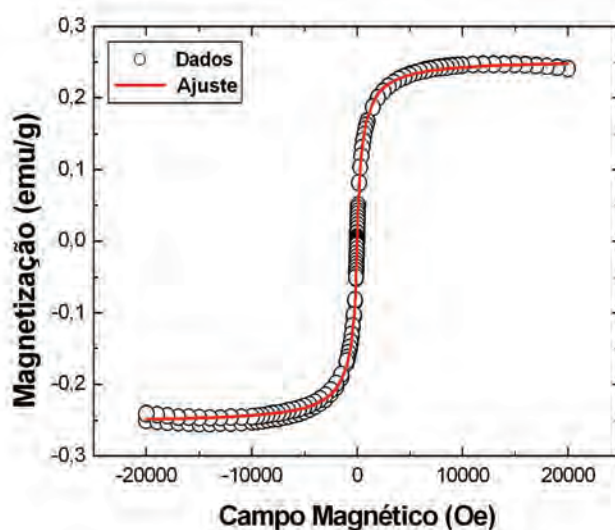


Figura 4.5 : Curva de magnetização das nanopartículas core-shell. Para o ajuste teórico, utilizamos como parâmetro o número de partículas (para determinação da fração volumétrica ($\phi = (\pi/6)ND^3$))

reescrita da seguinte forma

$$M = \frac{\pi}{6}NM_s \left(0.9 \int_0^{\infty} L(\xi)D^3P(D_c)dD + 0.1 \int_0^{\infty} L(\xi)D^3P(D_{cs})dD \right) \quad (4.2)$$

em que M_s é a magnetização de saturação da magnetita (417 emu/cm^3), $P(D_c)$ e $P(D_{cs})$ são as distribuições de diâmetros das partículas apenas de magnetita e “core-shell” (magnetita

recoberta com prata) respectivamente, sendo $P(D)$ a função log-normal [55, Chantrell (1978)]

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{D_{M_i}\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-\ln(D/D_{M_i})}{2\sigma^2}\right]. \quad (4.3)$$

D_{M_i} representa o diâmetro modal em questão (partículas de magnetita (D_{M_c}) ou “core-shell” ($D_{M_{cs}}$)). Veremos em 4.1.3 o motivo pelo qual adotamos estas duas distribuições (a primeira correspondente a 90% do total de partículas (“core”) enquanto a segunda equivale aos 10% restantes (“core-shell”)). $L(\xi)$ é a função de Langevin de primeira ordem (equação 2.17)

$$L(\xi) = \operatorname{cotgh}\xi - \frac{1}{\xi}$$

com

$$\xi = \frac{\pi}{6} \frac{\mu_0 M_s D^3 H}{kT}$$

Note que, em 4.2, o argumento da função de Langevin (ξ) é o mesmo para as duas distribuições. Mais especificamente, mesmo o “core-shell” possuindo um diâmetro maior que a partícula “core”, o responsável pelo sinal superparamagnético nos dois casos é basicamente o mesmo: o caroço de magnetita.

Os valores determinados foram $\phi = 0.0018$ para a amostra inicial e $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ para as duas diluições.

Na figura 4.6, apresentamos não só a curva das nanopartículas mistas (“core-shell”), mas também o resultado para análise de dois fluidos distintos compostos por nanopartículas usuais de magnetita e prata respectivamente. Percebe-se que no regime de altos campos ($H \sim 1500$ Oe), a curva apresenta uma mudança de comportamento, iniciando uma queda. Este comportamento é característico de materiais diamagnéticos como a prata, reforçando assim a hipótese da presença deste metal nas nanopartículas.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O experimento de microscopia eletrônica de transmissão foi decisivo para determinação da composição das nanopartícula. Inicialmente, a amostra mãe é diluída até índices suficientes

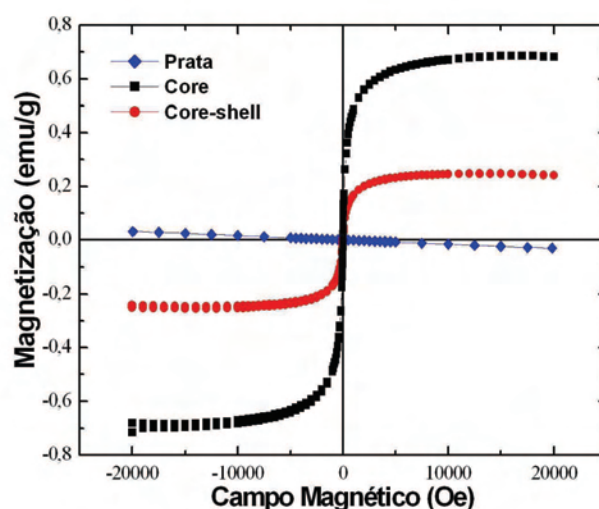


Figura 4.6 : Curva de magnetização das nanopartículas “core-shell” (magnetita e prata - vermelho), magnéticas (magnetita - preto) e metálicas (prata - azul).

para separar as nanopartículas, obtendo assim melhores imagens. Posteriormente, o resultado da diluição é pipetado em matriz conveniente para fixação. A obtenção das imagens foi feita no Laboratório Nacional da Luz Síncroton pelo Prof. Dr. Leandro Martin Socolovsky, atualmente pesquisador do CONICET (Argentina), com lugar de trabalho no INTECIN (Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires). Uma destas imagens é apresentada na figura 4.7.

Após obtidas, as imagens das nanopartículas foram manipuladas no programa *Image Tools*. A calibragem é feita com auxílio da barra de referência na imagem (figura 4.7). O processo de medida consiste na escolha das partículas e em construir uma linha ao longo do diâmetro das mesmas. Automaticamente, o programa computa o número de partículas contadas (n) e os valores dos diâmetros (D). Construimos assim o histograma apresentado na figura 4.8

A metodologia adotada para a montagem do histograma toma com base o trabalho abordado por Sturges [56, Sturges (1926)]. O primeiro passo deste critério consiste em encontrar o intervalo (classes) dos diâmetros observados, tal que D_{mim} seja o diâmetro menor (mínimo) e D_{max} o maior (máximo). Na etapa seguinte, efetua-se o cálculo do número de classes (k) do

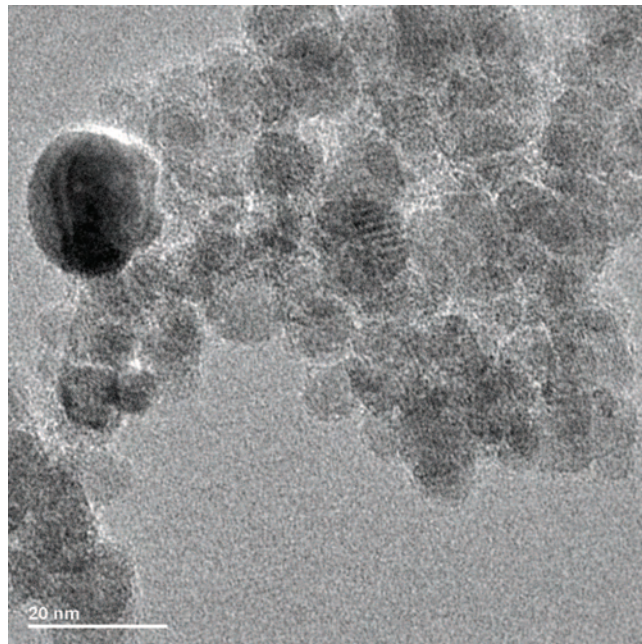


Figura 4.7 : Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas core-shell.

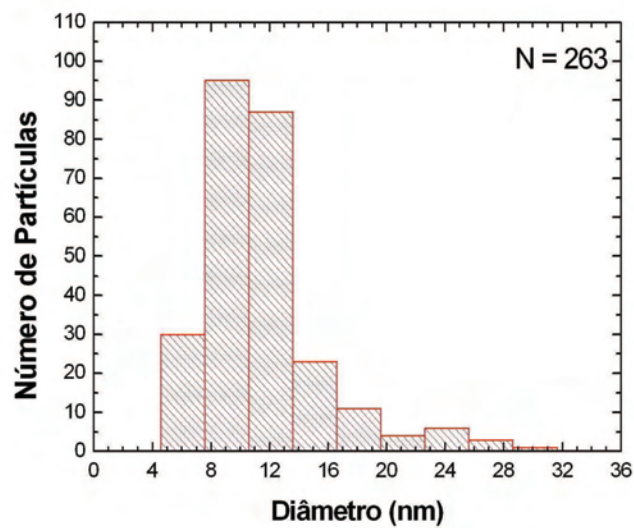


Figura 4.8 : Histograma resultante da análise das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

histograma com base no número de partículas contabilizadas. Este número é determinado pela fórmula de Sturges [56, Sturges (1926)]

$$k = 1 + 3.222 \log(n). \quad (4.4)$$

Calcula-se, então, a largura das classes usando

$$\Delta = \frac{D_{max} - D_{min}}{k}, \quad (4.5)$$

e o valor médio das mesmas

$$M_{\Delta} = \frac{\Delta}{2}. \quad (4.6)$$

Assim, cada classe terá seu valor D_m dado por

$$D_m = D_{min} + M_{\Delta} + (n - 1)\Delta, \quad (4.7)$$

em que m representa cada classe do histograma ($m = 1, 2, \dots, k$). Encontra-se, agora, o número de partículas acumulado em cada classe. Feito isso, monta-se o histograma registrando a frequência de partículas *versus* o diâmetro D_m .

Apesar de uma contagem baixa (263 partículas), foi possível observarmos uma distribuição bimodal de diâmetros (motivo pelo qual adotamos a dupla distribuição no ajuste em 4.1.2). Este comportamento é consequência do fato de nem todas as nanopartículas terem sido recobertas com prata. Isto, por sinal, pode ser observado nas próprias imagens de microscopia pela técnica de E.D.S. (citada em 2.4.1) que consiste em focalizar um feixe de elétrons em regiões de interesse do objeto em análise. Com este procedimento, observamos que nas partículas menores não há presença de prata. Por outro lado, na análise das partículas maiores, fica clara a presença do metal na superfície, uma vez que o espectro de difração obtido é característico da prata, enquanto que no centro, este comportamento é característico da magnetita (figura 4.9).

Devido à distribuição bimodal, o ajuste do histograma forneceu dois valores distintos para os diâmetros das nanopartículas. Novamente, o ajuste foi feito a partir da função log-normal (equação 4.3) [55, Chantrell (1978)].

$$P(D) = \frac{\exp(-\sigma^2/2)}{D_{M_i}\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{-\ln(D/D_{M_i})}{2\sigma^2}\right].$$

Para as nanopartículas constituídas apenas por magnetita, o diâmetro modal encontrado foi de 9.24 nm, com uma dispersão de 0.27. Já para as partículas “core-shell”, o valor do

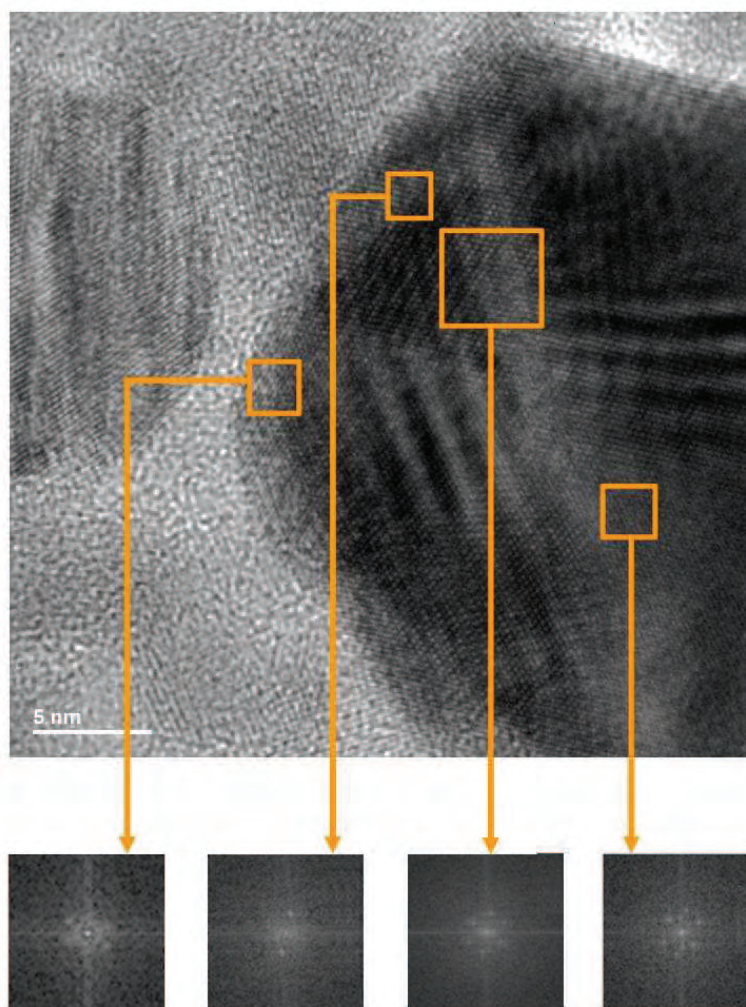


Figura 4.9 : Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das nanopartículas core-shell.

diâmetro modal é 23.0 nm com uma dispersão 0.2.

Por meio das análises anteriormente apresentadas, podemos concluir que o grupo da Professora Emília Celma de Oliveira Lima do Instituto de Química da UFG obteve sucesso na síntese do colóide “core-shell” (note, entretanto, que nem todas as partículas foram recobertas com prata). Na tabela 4.1, apresentamos de forma conjunta os resultados obtidos na caracterização das nanopartículas.

De acordo com os valores encontrados para o diâmetro do “core” e do “core-shell”, estimamos a espessura da cobertura de prata (“shell”) na superfície das nanopartículas igual a 6.9 nm (figura 5.3), assumindo que o recobrimento com a prata independe do diâmetro. Cabe

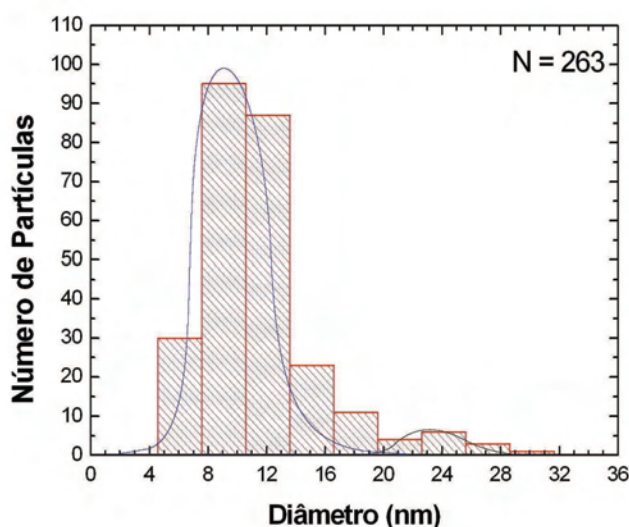


Figura 4.10 : Ajuste da distribuição bimodal do histograma.

	ϕ	$D_{core}(nm)$	σ	$D_{cs}(nm)$	σ
D.R.X	-	9.49	-	-	-
V.S.M.	0.0018	-	-	-	-
T.E.M.	-	9.24	0.27	23.0	0.2

Tabela 4.1 : Valores obtidos para os diâmetros da nanopartícula de acordo com as técnicas utilizadas para caracterização.

ressaltar que consideramos o diâmetro do “core” igual ao diâmetro mais provável da distribuição (D_M).

4.2 Dados de Magnetotransmissividade

Com a montagem experimental descrita em na seção 2.5 (detalhada na figura 2.7 e rerepresentada em 4.12 (a)), partimos para a análise de suas propriedades ópticas no laboratório de magnetoóptica da Universidade Federal de Goiás. Uma foto da montagem experimental é apresentada na figura 4.12 (b). Por sua vez, os resultados experimentais de magnetotransmissividade estão na figura 4.13.

Nas imagens 4.13 (a), (b) e (c) encontram-se os dados experimentais para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$, $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ respectivamente. Para comparar as pro-

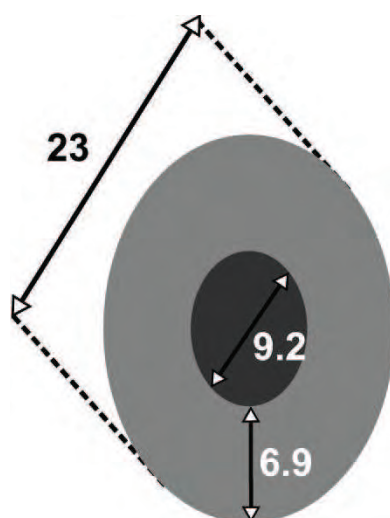


Figura 4.11 : Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.

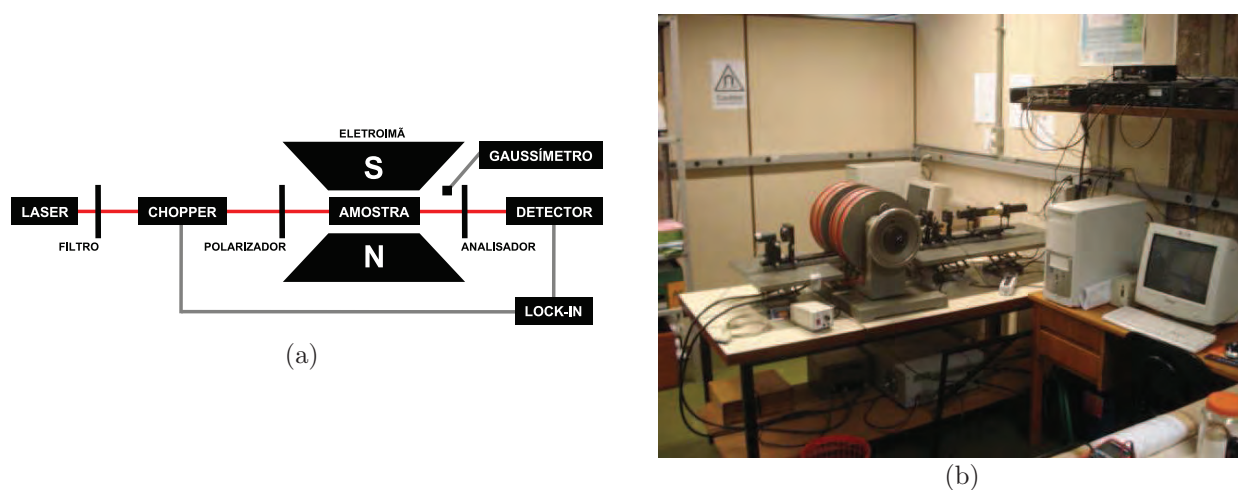


Figura 4.12 : (a) Montagem experimental para medidas de magnetotransmissividade (paralela e perpendicular), consistindo de um eletroímã, laser de HeNe de 10mW, filtro de luz, chopper, polarizador e analisador, detector de Si, e um amplificador lock-in. (b) Fotografia da montagem no laboratório de magnetoóptica do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

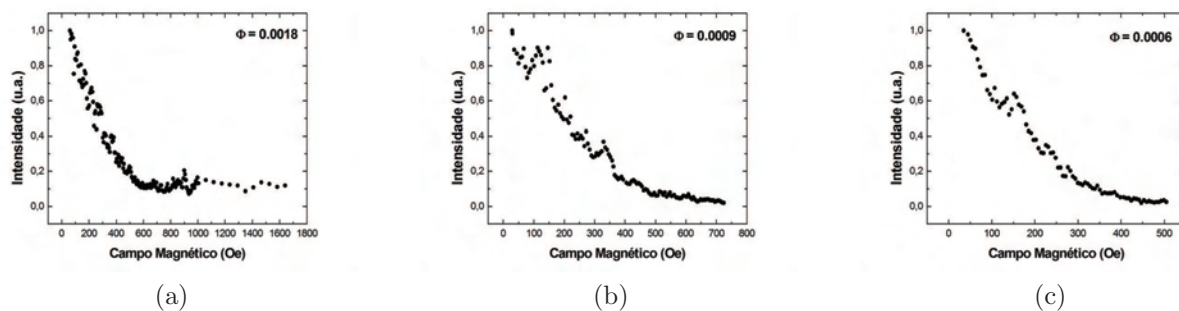


Figura 4.13 : Resultados experimentais para magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (a), $\phi = 0.0009$ (b) e $\phi = 0.0006$ (c).

priedades ópticas do fluido “core-shell” com um fluido magnético usual, confrontamos os dados obtidos para um colóide constituído por nanopartículas de magnetita com diâmetro modal de 9.24 nm e fração volumétrica 0.0009. Esta comparação é apresentada na figura 4.14.

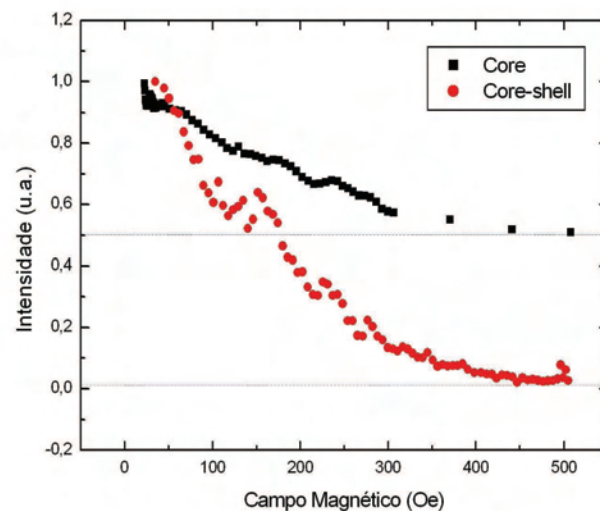


Figura 4.14 : Comparação entre valores de transmissão para um fluido magnético constituído apenas por partículas de magnetita (preto) e “core-shell” (vermelho).

É nítida a maior sensibilidade do fluido “core-shell” à variação do campo magnético aplicado. A 500 Oe, por exemplo, o colóide usual (apenas magnetita) transmite em torno de 60% da intensidade inicial (I_0), enquanto o “core-shell” praticamente extingue a passagem de luz.

Capítulo 5

Análise dos Resultados

Munidos da caracterização da amostra e com os resultados do experimento de magnetotransmissividade paralela, analisemos agora os dados sob o ponto de vista teórico desenvolvido ao longo do capítulo 3. Pretendemos assim compreender de forma mais profunda o comportamento ótico do fluido constituído de nanopartículas “core-shell”.

5.1 Proporção de partículas “core” e “core-shell” no fluido

Como já vimos na determinação do histograma (contagem de partículas), o fluido magnético estudado não é constituído exclusivamente de partículas “core-shell”. De acordo com a contagem, uma fração de 90% das partículas magnéticas não estava recoberta com prata. De toda forma, dado o grande volume das partículas compostas (23 nm), a proporção “core-shell” no volume total de partículas é 60%. Utilizando esta informação como base, juntamente com os valores determinados para os diâmetros da nanopartícula (“core”- 9.24 nm e “core-shell”- 23 nm) e para fração volumétrica do fluido (avaliemos neste caso a amostra com $\phi = 0.0006$), simulamos o comportamento da magnetotransmissividade para um fluido que recebe uma radiação incidente de comprimento de onda λ igual a 632 nm e armazenada em um porta amostras com 0.15 cm de espessura. Admitimos a formação de aglomerados de três nanopartículas nas cadeias ($Q = 3$) com camada de cobertura $\delta = 4$ nm. O resultado é apresentado na figura 5.1 juntamente com a simulação para outras proporções de partículas

“core-shell” no fluido (CS = 0, 50 e 100%).

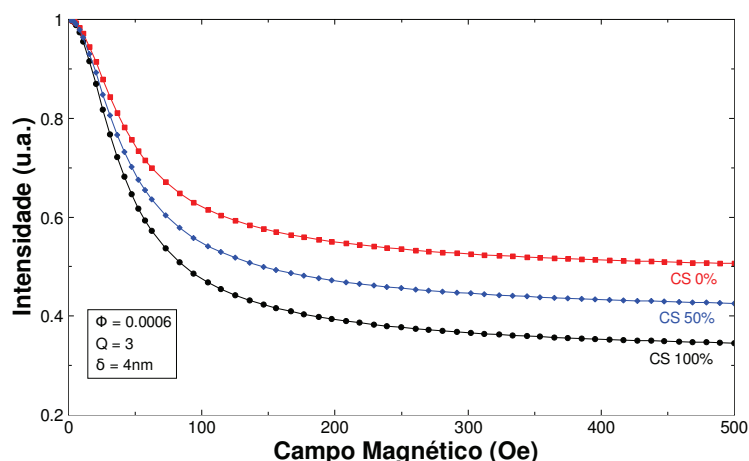


Figura 5.1 : Magnetotransmissividade para diferentes frações volumétricas de nanopartículas “core-shell” no fluido. Avaliamos a amostra com $\phi = 0.0006$, simulados sob uma radiação incidente de comprimento de onda λ igual a 632 nm e armazenada em um porta amostras com 0.15 cm de espessura. Admitimos a formação de aglomerados de três nanopartículas nas cadeias ($Q = 3$) com camada de cobertura $\delta = 4$ nm.

Fica claro pela figura que a concentração de partículas “core-shell” influencia significativamente na transmissão. Observe que, para os parâmetros avaliados, um fluido constituído exclusivamente de nanopartículas “core-shell” (diâmetro do “core” de 9.2 nm e “core-shell” de 23 nm) permite uma transmissão de aproximadamente 35% da radiação incidente (para $H = 500$ Oe), enquanto um outro fluido constituído apenas por partículas simples de magnetita (diâmetro de 23 nm) continua transmitindo em torno de 60% da radiação incidente (para o mesmo campo aplicado). Vale lembrar que na seção 3.5, figura 3.8 antecipamos este resultado.

5.2 Fração Volumétrica de Nanopartículas

Avaliamos a magnetotransmissividade de três amostras do mesmo fluido com frações volumétricas distintas de nanopartículas ($\phi = 0.0018$, $\phi = 0.0009$, $\phi = 0.0006$). O resultado foi apresentado na figura 4.13. Com estes valores, ajustamos os parâmetros A e Q da equação

$$I = \exp \{c_1 A L_2(\xi_Q)\} \quad (5.1)$$

que não é nada mais que a equação 3.277

$$\frac{t_{\parallel}(H)}{t(H=0)} = \exp \left\{ -\frac{2\pi L}{\lambda} \phi \operatorname{Im} [(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) L_2(\xi)] \right\},$$

escrita de uma forma conveniente ($c_1 = (2\pi L\phi)/\lambda$, $A = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ e $\xi_Q = Q\xi$).

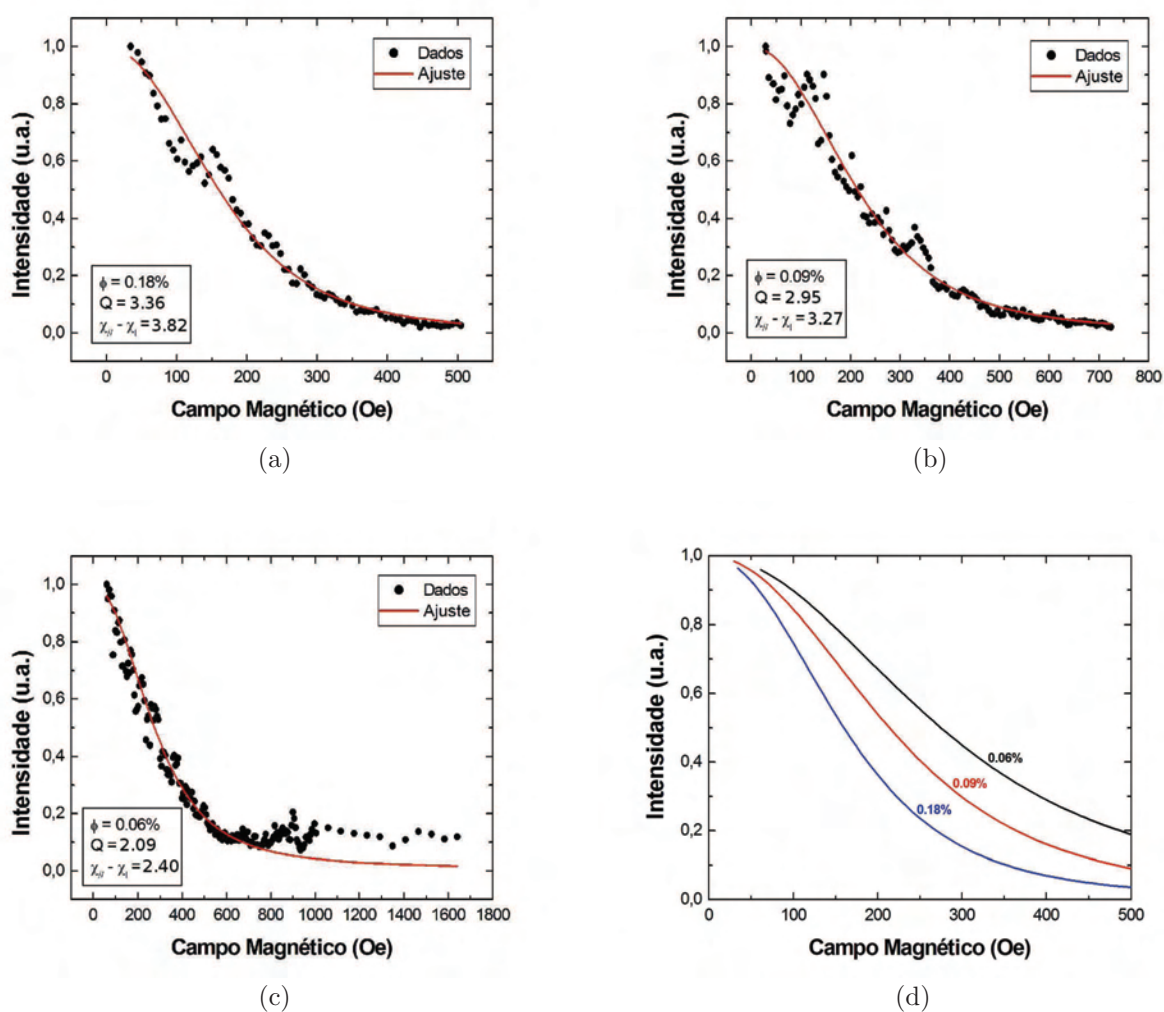


Figura 5.2 : Resultados experimentais e ajuste teórico para magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (a), $\phi = 0.0009$ (b) e $\phi = 0.0006$ (c). Em (d), os ajustes são apresentados conjuntamente. Observamos que, com o aumento da concentração, o fluido torna-se mais opaco à transmissão de luz para a mesma faixa de campo magnético aplicado.

Nas imagens 5.2 (a), (b) e (c) encontram-se os dados experimentais e os ajustes para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$, $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ respectivamente. Em 5.2 (d), apenas os ajustes são apresentados de forma conjunta. Nota-se que, com o aumento da concentração, o fluido torna-se mais opaco à transmissão de luz para a mesma intensidade de campo magnético

Fração volumétrica ϕ	Tamanho médio de aglomerados Q	$\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$
0.0018	3.36	3.82
0.0009	2.95	3.27
0.0006	2.09	2.40

Tabela 5.1 : Valores ajustados para o tamanho médio de aglomerados Q e para $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$.

aplicado. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos pelo ajuste. Note que quanto maior a concentração, maior é o número de nanopartículas no aglomerado. Ainda de acordo com a tabela 5.1, conforme Q aumenta, $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ também se altera.

5.3 Comportamento da Magnetotransmissividade

Comparemos agora os resultados experimentais obtidos com as previsões teóricas. De acordo com o ajuste do histograma, estimamos que nossas nanopartículas “core-shell” apresentem caroço magnético com 9.2 nm de diâmetro e a casca com espessura de 6.9 nm, conforme esquema ilustrado na figura 5.3. Além disso, também com a contagem do histograma, determi-

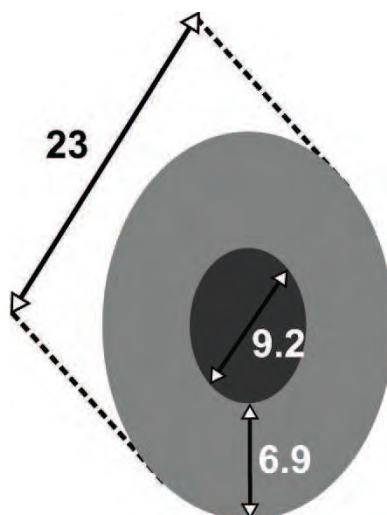


Figura 5.3 : Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.

namos a proporção de partículas “core-shell” no colóide (60%). Sendo as frações volumétricas das amostras conhecidas ($\phi = 0.0018$ para amostra inicial e $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ para as diluições), simulamos o comportamento esperado para um fluido magnético nesta configuração.

O resultado encontra-se na figura 5.4 (a).

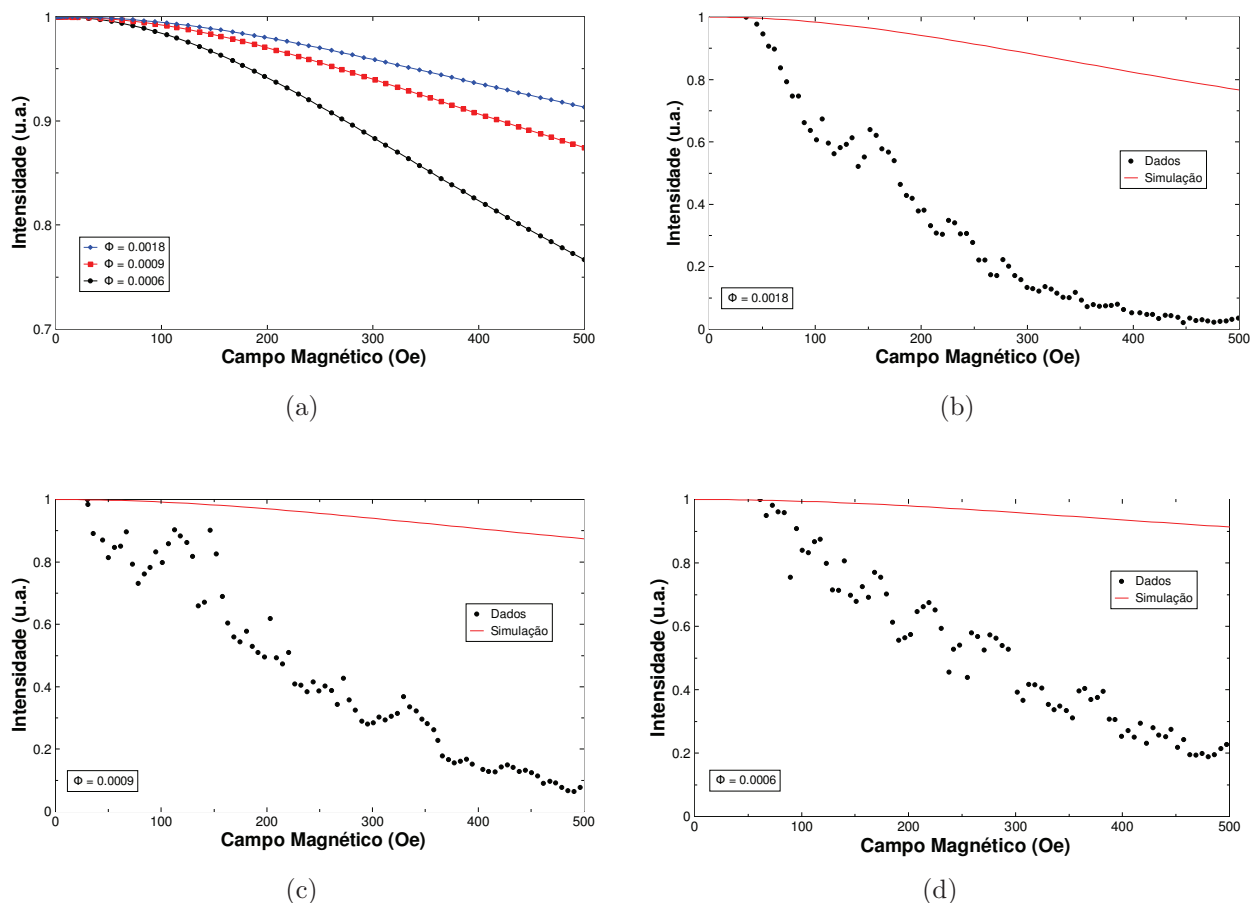


Figura 5.4 : (a) Resultados das simulações do comportamento da magnetotransmissividade paralela do fluido magnético core-shell para as frações volumétricas $\phi = 0.0018$ (preto), $\phi = 0.0009$ (vermelho) e $\phi = 0.0006$ (azul). Comparação entre o valor simulado (linha vermelha) e os dados experimentais (bolas pretas) para as concentrações (b) $\phi = 0.0018$, (c) $\phi = 0.0009$ e (d) $\phi = 0.0006$. Note que a correspondência entre os resultados é ruim para todas as análises.

Em 5.4 (b), (c) e (d), confrontamos o ajuste do resultado experimental (já apresentado na figura 4.13) com a simulação teórica. Observe que a correspondência é ruim para todos os casos. Este fato pode ser explicado lembrando que o “core” magnético de nossas nanopartículas foi admitido com diâmetro de 9.2 nm, ou seja, o mesmo das partículas que não receberam cobertura de prata. Esta hipótese, aparentemente, não está correta. Sendo assim, julgamos que há duas situações interessante para avaliarmos. Uma vez que já determinamos a proporção magnetita/“core-shell” para χ_0 máximo ($f = 0.36$), vejamos, no primeiro caso (figura 5.5 (a)), qual o diâmetro da partícula “core-shell” é o ideal (mais sensível) para um “core” de 9.2 nm

e, no segundo caso (figura 5.5 (b)), qual o “core” ideal para nanopartículas com 23 nm de diâmetro. Construímos estas curvas para os parâmetros: $\phi = 0.0018$, $Q = 3$, $\delta = 4$ (o que corresponde a amostra de maior concentração), $\lambda = 632$ nm e $L = 0.15$ cm.

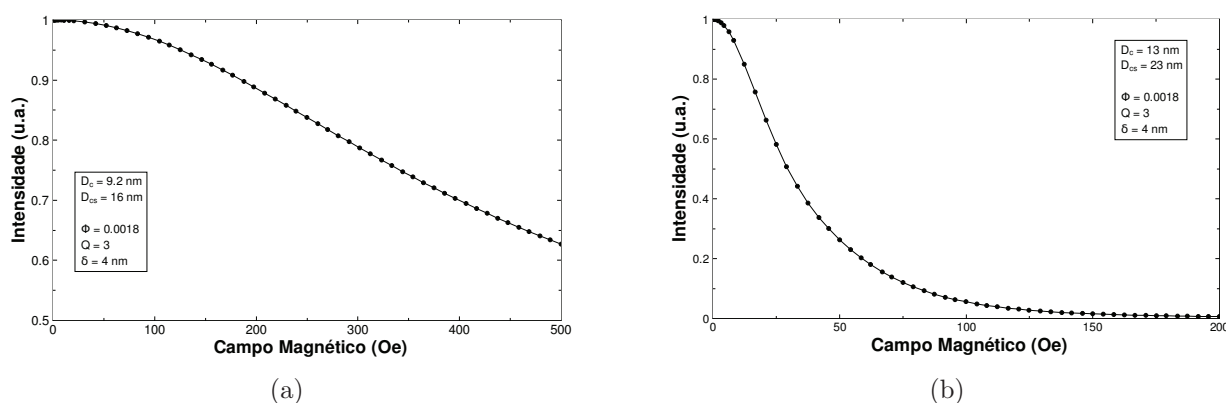


Figura 5.5 : Magnetotransmissividade para (a) o diâmetro “core-shell” ideal (mais sensível ao campo) para um “core” de 9.2 nm e para (b) o diâmetro do “core” ideal para nanopartículas com 23 nm de diâmetro.

Este novo resultado indica que o fato de assumir o diâmetro do “core” igual a 9.2 nm (o mesmo das nanopartículas que não foram recobertas com prata) pode estar incorreto. Para reforçar esta hipótese, simulamos alguns valores da proporção de “core” para compararmos com o resultado experimental. Acompanhe o resultado na figura 5.6.

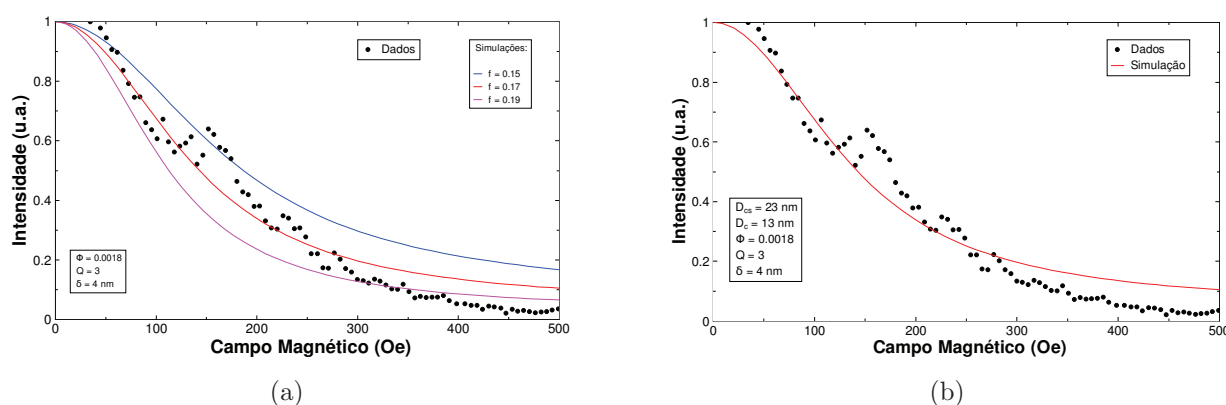


Figura 5.6 : (a) Simulação para alguns valores da proporção de “core” na partícula para comparadas com o resultado experimental na fração $\phi = 0.00018$ nm. Perceba que restringindo a análise apenas a regiões de baixo campo (até 300 Oe), a correspondência do valor simulado para $f = 0.17$ e o resultado experimental torna-se ainda melhor.

As proporções simuladas foram $f = 0.15$ (que corresponde a um “core” de aproximadamente 12 nm de diâmetro), $f = 0.17$ ($D_c \simeq 13$ nm) e $f = 0.19$ ($D_c \simeq 14$ nm). Os resultados

encontram-se na figura 5.6 (a). Restringindo a análise apenas a regiões de baixo campo (até 300 Oe), a correspondência do valor simulado para $f = 0.17$ e o resultado experimental é muito boa (5.6 (b)). Esta restrição visa excluir as faixas de campo que o fluido tende a formar aglomerados maiores (efeito já observado em outros trabalhos [57, Cintra 2008], [54, Eloi] e que, inclusive, é um dos focos do trabalho de Doutorado do estudante Marcos Eloi), uma vez que admitimos tamanhos de aglomerados constantes.

Com este indicativo, repetimos a simulação anterior (na região de baixo campo) para as outras duas frações volumétricas das amostras estudadas admitindo novamente a proporção $f = 0.17$ magnetita/“core-shell”. O resultado está na figura 5.7. Novamente, há uma boa

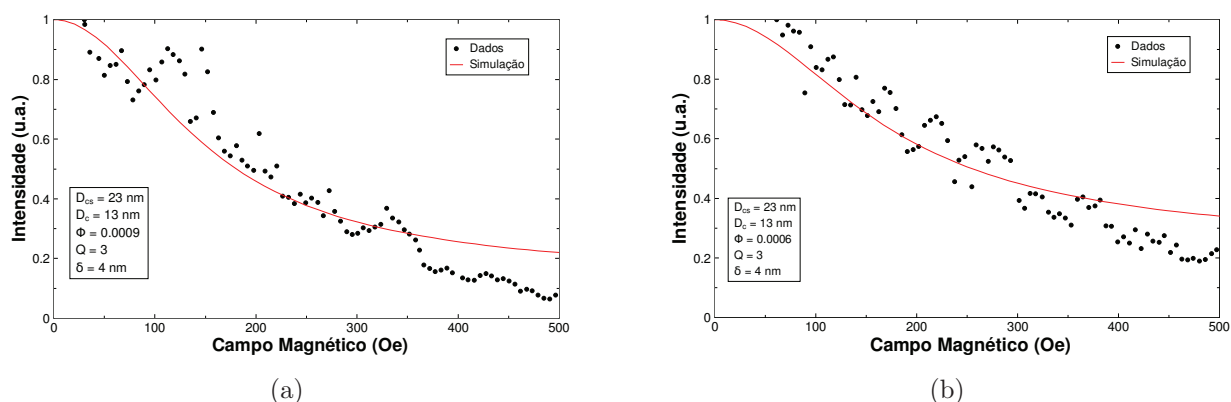


Figura 5.7 : (a) Simulação para alguns valores da proporção de “core” na partícula para comparadas com o resultado experimental na fração $\phi = 0.00018$. Restringindo a análise apenas a regiões de baixo campo (até 500 Oe), a correspondência do valor simulado para $f = 0.17$ e o resultado experimental é muito boa.

correspondencia com o resultado experimental. Com este indicativo, percebemos que, de fato, as nanopartículas “core-shell” não possuem o diâmetro do seu “core” igual ao das partículas que não foram recobertas com prata. Com a análise anterior (figura 5.7), conseguimos estimar o diâmetro do caroço magnético das nanopartículas “core-shell” igual a 13 nm (figura 5.8).

Este resultado é interessante já que aponta para o fato que a prata recobriu apenas nanopartículas de diâmetros maiores. Uma das possíveis explicações deve-se ao fato que tais nanopartículas apresentam uma maior fração de volume que as demais. De toda forma, este é um fato que merece ser explorado de maneira mais profunda em futuras análises.

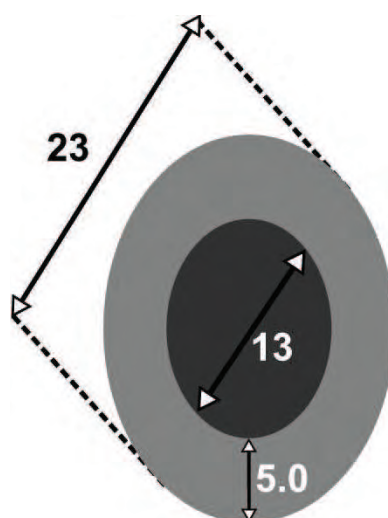


Figura 5.8 : Estimativa da espessura do “shell” na nanopartícula.

Podemos agora voltar e avaliar as consequências de assumirmos a separação entre as nanopartículas $\delta = 4$ nm. Para isto, contruímos um gráfico que apresenta o comportamento de $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ para aglomerados de mesmo tamanho, mas distâncias entre as superfícies (δ) diferentes (figura 5.9) para a fração $f = 0.17$. Os pontos determinados pelo ajuste estão marcados no gráfico para cada fração volumétrica de partículas estudada. O resultado encontrado a partir desta estimativa é uma separação entre nanopartículas da ordem de quatro nanômetros. Como a cobertura é formada por uma dupla camada de ácido láurico em cada nanopartícula, as moléculas do surfactante tem tamanho aproximado de 1 nm. Este resultado é coerente com outros presentes na literatura, que estimam este valor para algo em torno de 0.8 e 1.2 nm [58, Castro et al (2008)]. Consequentemente, nossa proposta apresentou-se razoável.

Por fim, analisemos novamente a figura 4.14 em que confrontamos o resultado da transmissividade de dois fluidos magnéticos, um constituído apenas por nanopartículas de magnetita e outro por nanopartículas “core-shell” (magnetita recoberta com prata). Determinados os parâmetros do fluido “core-shell”, podemos comparar a susceptibilidade elétrica de cada fluido em função do tamanho dos aglomerados (figura 5.10). Note que o fluido “core-shell” apresenta uma diferença entre suas susceptibilidades paralela e perpendicular muito superior ao fluido usual (apenas de magnetita). Este é um fator que o torna mais reativo a aplicação de campo

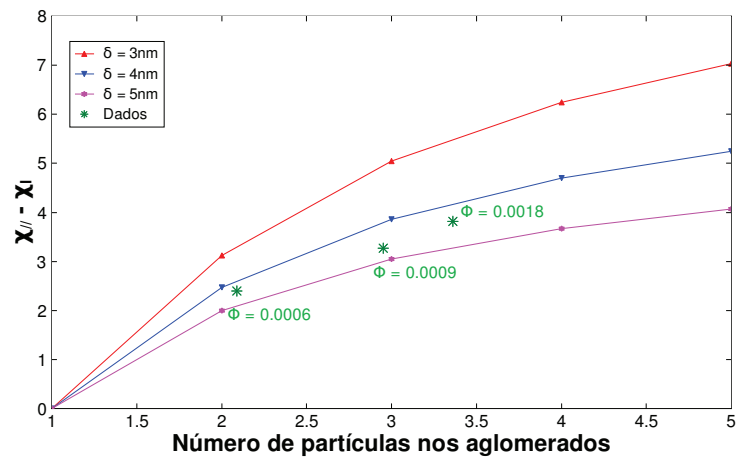


Figura 5.9 : Comportamento de $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ para aglomerados de mesmo tamanho e distância δ entre superfícies diferentes.

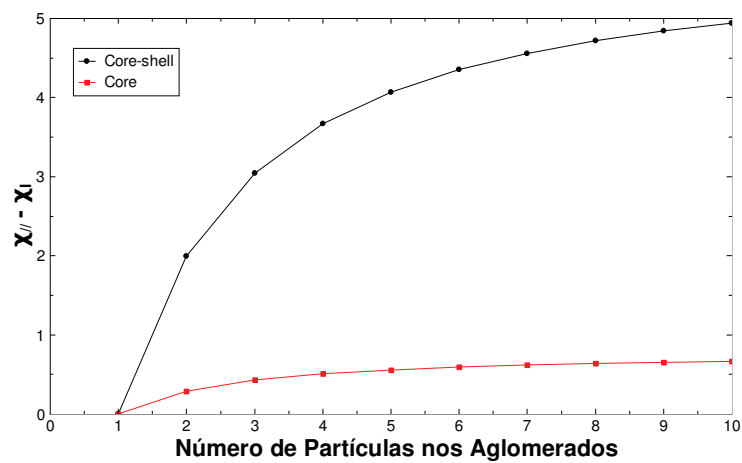


Figura 5.10 : Comportamento de $\chi_{||} - \chi_{\perp}$ no fluido "core-shell" (preto) e "core" (vermelho) para aglomerados de diferentes tamanhos.

magnético, mesmo para fluidos de concentrações semelhantes.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Investigamos em nosso trabalho as propriedades magnetoópticas do fluido magnético “core-shell” constituído por nanopartículas de magnetita recobertas com prata por meio da técnica de magnetotransmissividade.

Utilizando o modelo de Mie (dentro da aproximação eletrostática - $D \ll \lambda$) e uma relação de Claussius-Mossotti para o sistema “core-shell”, calculamos a susceptibilidade elétrica destas nanopartículas para $\lambda = 632$ nm. Observamos que este parâmetro (a susceptibilidade elétrica) é fortemente dependente do diâmetro do caroço e da espessura da casca. Há valor máximo de 7,20 (maior que o de uma nanopartícula de prata com $\chi_0 = 4,30$ ou de magnetita $\chi_0 = 1,47$) para uma fração f , definida como $f = (D_{core}/D_{core-shell})^3$, igual a 0,36. Este resultado sugere que existe uma fração ideal entre os materiais para o nanocomposto possuir propriedades ópticas máximas.

O fluido foi sintetizado pelo grupo da Professora Emília Celma de Lima no Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG). Após a síntese, as amostras foram submetidas a um processo de caracterização por três técnicas distintas: difração de raios-X (realizada também no Instituto de Química da UFG), em que determinamos a cristalinidade das nanopartículas e estimamos o diâmetro médio das mesmas pela relação de Scherrer (9.49 nm para o “core”), magnetometria de amostra vibrante (realizada no Laboratório da Magnetometria do Instituto de Física da UFG), em que verificamos a magnetização da amostra e determinamos o número de partículas em cada uma e, conseqüentemente, a concentração do

fluido ($\phi = 0.0018$ para amostra inicial e $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ para as diluições) e, por fim, a microscopia eletrônica de transmissão (realizada no Laboratório Nacional da Luz Síncroton pelo nosso colaborador Professor Dr. Leandro Martin Socolovsky da Universidade de Buenos Aires), em que determinamos o diâmetro modal das nanopartículas, bem como sua dispersão. Isso foi possível graças à construção de um histograma (que teve por base o critério de Sturges) que revelou uma dupla distribuição dos diâmetros das nanopartículas (ambas descritas pela função log-normal). Verificamos que uma distribuição continha nanoestruturas com diâmetro modal de 9.24 nm e dispersividade $\sigma = 0.27$ e que a outra um diâmetro modal de 23 nm e dispersividade $\sigma = 0.2$. Também com a microscopia eletrônica de transmissão (aplicando a técnica de E.D.S.) comprovamos a eficácia da síntese das nanopartículas “core-shell”, observando que o padrão de difração do núcleo das partículas é característico da magnetita, enquanto na superfície este padrão é característico da prata. Tal evidência foi verificada apenas em nanopartículas maiores.

A partir dos resultados de magnetotransmissividade, verificamos que as nanopartículas estão sujeitas a formação de aglomerados. Para a amostra mais concentrada ($\phi = 0.0018$), estes aglomerados possuem um número médio de 3.36 partículas e uma diferença entre as polarizabilidades paralela e perpendicular igual a 3.82 (para as duas diluições - $\phi = 0.0009$ e $\phi = 0.0006$ - os valores encontrados foram $Q = 2.95$ e $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = 3.27$ e $Q = 2.09$ e $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = 2.40$ respectivamente). Nos cálculos utilizou-se a estimativa da espessura da dupla camada de cobertura das nanopartículas (constituída de ácido laurico) como sendo igual a 2 nm, em concordância com resultados da literatura.

As análises teóricas permitem-nos concluir que, apesar de uma eficiência baixa (apenas 10% de nanopartículas recobertas com prata), de fato, o colóide proposto (“core-shell”) foi sintetizado. Apontamos, inclusive, que uma possível causa para o insucesso de uma síntese mais eficaz está no fato de uma polidispersão grande de diâmetros do “core”, uma vez que as nanopartículas “core-shell” possuíam o diâmetro do caroço magnético (13 nm) maior que o diâmetro modal das nanopartículas que não foram recobertas (9.2 nm).

De toda forma, os dados de magnetotransmissividade demonstram que a amostra es-

tudada é mais eficiente no controle de transmissão de luz na frequência considerada. Esta característica, confirmada com a simulação teórica em que comparamos nanopartículas compostas (“core-shell”) a outras constituídas apenas por magnetita ou prata, torna tal nanocomposto um grande candidato a aplicações em magnetofotônica. Uma vez que verificamos (teoricamente) a influência da fração magnetita/“core-shell” nesta propriedade, é possível desenvolver amostras “otimizadas” para as aplicações requeridas.

Os próximos passos do trabalho têm como objetivo verificar experimentalmente outras previsões teóricas. Para tal, avaliaremos mais amostras com camadas de prata (fração magnetita/“core-shell”) diferentes. Além disso, pretendemos somar às técnicas experimentais as avaliações da birrefringência e da magnetotransmissividade perpendicular das amostras. Por fim, visamos explorar também as aplicações biomédicas deste fluido “core-shell”, já que a prata possui propriedades plasmônicas relevantes, sendo assim uma excelente candidata ao tratamento de neoplasias. Portanto, a otimização desse fluido magnético pode permitir um controle de suas propriedades plasmônicas por meio da ação de campo magnético, já que a formação de estruturas auto-organizadas altera a posição da ressonância plasmônica.

Bibliografia

- [1] Zhichuan Xu, Yanglong Hou, e Shouheng Sun. Magnetic core/shell $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}/\text{Ag}$ nanoparticles with tunable plasmonic properties. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 8698, 2007.
- [2] Charles Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. 2006.
- [3] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G Creuzet, A. Friederich, e J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, **61**, 2472, 1988.
- [4] A.F. Bakuzis, K.S. Neto, P.P. Gravina, L.C. Figueiredo, P.C. Morais, L.P. Silva, R.B. Azevedo, e O. Silva. Magneto-optical properties of a highly transparent cadmium ferrite-based magnetic fluid. *Applied Physics Letters*, **84**, 2355, 2004.
- [5] Cafer T. Yavuz, J. T. Mayo, William W. Yu, Arjun Prakash, Joshua C. Falkner, Sujin Yean, Lili Cong, Heather J. Shipley, Amy Kan, Mason Tomson, Douglas Natelson, e Vicki L. Colvin. Low-Field Magnetic Separation of Monodisperse Fe_3O_4 Nanocrystals. *Science*, **314**, 964, 2006.
- [6] U. Hafelli, W. Schutt, J. Teller, e M. Zborowski, editors. *Scientific and clinical applications of magnetic carriers*. Springer, (1997,).
- [7] P.K. Jain, I.H. El-Sayed, e M.A. El-Sayed. Au nanoparticles target cancer. *Nanotoday*, **2**, 18, 2007.
- [8] Natalia C. Tansil e Zhiqiang Gao. Nanoparticles in biomolecular detection. *Nanotoday*, **1**, 28, 2006.
- [9] C.N. Ramachandra Rao, G.U. Kulkarni, e P. John Thomasa. Metal nanoparticles and their assemblies. *Chemical Society Reviews*, **29**, 27, 2000.
- [10] M. Faraday. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions Royal Society of London*, **147**, 145, 1857.

- [11] P.S. Schabes-Retchkiman, G. Canizal, R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, H.B. Liu, e J.A. Ascencio. Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. *Optical Materials*, **29**, 95, 2006.
- [12] Hongwei Gu, P. L. Ho, Edmond Tong, Ling Wang, e Bing Xu. Presenting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities. *Nano Letters*, **3**, 1261, 2003.
- [13] Zahoor Ahmad, Rajesh Pandey, Sadhna Sharma, e G.K. Khuller. Alginate nanoparticles as antituberculosis drug carriers: formulation development, pharmacokinetics and therapeutic potential. *The Indian Journal of Chest Diseases & Allied Sciences*, **48**, 171, 2006.
- [14] P. Gong, Huimin Li, Xiaoxiao He, K. Wang, Jianbing Hu, Weihong Tan, S. Zhang, e X. Yang. Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄ - Ag nanoparticles. *Nanotechnology*, **18**, 604, 2007.
- [15] H.J. Klasen. Historical review of the use of silver in the treatment of burns.I. Early uses. *Burns*, **26**, 117, 2000.
- [16] I. Chopra. The increasing use of silver-based products as antimicrobial agents: a useful development or a cause for concern? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, **59**, 587, 2007.
- [17] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, e J. Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36**, R – 167, 2003.
- [18] Tobias Neuberger, Bernhard Schopf, Heinrich Hofmann, Margarete Hofmann, e Brigitte von Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **293**, 483, 2005.
- [19] Vladimir P. Torchilin. Drug targeting. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, **11**, 81, 2000.
- [20] Miguel Jafelicci Junior e Laudemir Carlos Varanda. O Mundo dos Colóides. *Química Nova na Escola*, **9**, 9, 1999.
- [21] D.J. Shaw. Introdução a química de colóides e de superfícies. Edgard Blucher/Edusp, 1975.
- [22] A.F.Bakuzis. Propriedades Magnéticas e Magneto-ópticas de Fluidos Magnéticos. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2000.
- [23] H.C. Hamaker. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica IV*, **10**, 1058, 1937.

- [24] S.W. Charles e J. Popplewell. Progress in the development of ferromagnetic liquids. *IEEE transactions on magnetics*, **3**, 172, 1980.
- [25] Albert P. Philipse, Michel P. B. van Bruggen, e Chellapah Pathmamanoharan. Magnetic silica dispersions: preparation and stability of surface-modified silica particles with a magnetic core. *Langmuir*, **10**, 92, 1994.
- [26] Frank Caruso, Rachel A. Caruso, e Helmuth Mohwald. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, **282**, 1111, 1998.
- [27] Wang Wang, Jin Luo, Quan Fan, Masatsugu Suzuki, Itsuko S. Suzuki, Mark H. Engelhard, Yuehe Lin, Nam Kim, Jian Q. Wang, e Chuan-Jian Zhong. Monodispersed Core-Shell Fe_3O_4 - Au nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 21593, 2005.
- [28] Mahendra Rai, Alka Yadav, e Aniket Gade. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. *Biotechnology Advances*, **27**, 76, 2009.
- [29] A.O. Govorov e H.H. Richardson. Generating heat with metal nanoparticles. *Nanotoday*, **2**, 30, 2007.
- [30] R.E. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Mineola, 1997.
- [31] George N. Glavee, Carl F. Kernizan, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, e George C. Hadjapanayis. Clusters of immiscible metals. Iron-lithium nanoscale bimetallic particle synthesis and behavior under thermal and oxidative treatments. *Chem. Mater.*, **3**, 967, 1991.
- [32] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, **17**, 1247, 1981.
- [33] Anna C. S. Samia, Adam J. Rondinone, e Z. John Zhang. A chemometric approach for predicting the size of magnetic spinel ferrite nanoparticles from the synthesis conditions. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7919, 2000.
- [34] J. A. Lopez Perez, M. A. Lopez Quintela, J. Mira, J. Rivas, e S. W. Charles. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8045, 1997.
- [35] R. Aquino, F.A. Tourinho, R. Itri, M.C.F.L. e Lara, e J. Depeyrot. Size control of MnFe_2O_4 nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **252**, 23, 2002.

- [36] S.E. Khalafalla e G.W. Reimers. Preparation of dilution-stable aqueous. Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, **16**, 178, 1980.
- [37] P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*, **26**, 98, 1918.
- [38] S. Foner. The Vibrating Sample Magnetometer - Experiences of a volunteer. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4740, 1996.
- [39] G.D. Benicio, F. Pelegrini, A.F. Bakuzis, K.L.C. Miranda, e P.P.C. Sartoratto. Magneto-optical properties of ionic magnetic fluids. *Journal of applied physics*, **101**, 09J106, 2007.
- [40] G. Mie. Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys.*, **330**, 377, 1908.
- [41] L. Lorenz. Lysbevaegelser i og uden for en af plane Lysbølger belyst Kugle. *Det kongelig danske Videnskabernes Selskabs Skrifter*, **2**, 62, 1890.
- [42] L. Rayleigh. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philos. Mag.*, **41**, 107, 1871.
- [43] D. Jackel e B. Walter. Modeling and rendering of the atmosphere using Mie-scattering. *Computer Graphics Forum*, **16**, 201, 1997.
- [44] Jeppe Revall Frisvad, Niels Jørgen Christensen, e Henrik Wann Jensen. Computing the scattering properties of participating media using Lorenz-Mie theory. *ACM Transactions on Graphics*, **26**, 60, 2007.
- [45] P. Callet. Pertinent data for modelling pigmented materials in realistic rendering. *Computer Graphics Forum*, **15**, 119, 1996.
- [46] Colleen L. Nehl, Nathaniel K. Grady, Glenn P. Goodrich, Felicia Tam, Naomi J. Halas, e Jason H. Hafner. Scattering spectra of single gold nanoshells. *Nano Letters*, **4**, 2355, 2004.
- [47] Phillip Olk, Jan Renger, Marc Tobias Wenzel, e Lukas M. Eng. Distance dependent spectral tuning of two coupled metal nanoparticles. *Nano Letters*, **8**, 1174, 2008.
- [48] Craig F. Bohren e Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. A Wiley-Interscience Publication, 1998.
- [49] H.A. Antosiewicz. *Bessel functions of fractional order*. National Bureau of Standards, 1964.
- [50] M. Xu e P. Ridler. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluid. *J. Appl. Phys.*, **82**, 326, 1997.

-
- [51] P Scholten. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, **12**, 221, 1980.
- [52] A.F Bakuzis, MF Da Silva, PC Morais, LSF Olavo, e K Skeff Neto. Zero-field birefringence in magnetic fluids: Temperature, particle size, and concentration dependence. *J. Appl. Phys.*, **87**, 2497, 2000.
- [53] K. Butter, P.H.H. Bomans, P.M. Frederik and G.J. Vroege, e A.P. Philipse. Direct observation of dipolar chains in iron ferrofluids by cryogenic electron microscopy. *Nature Materials*, **2**, 88, 2003.
- [54] M.T.A. Eloi e A.F. Bakuzis. Artigo Submetido. Em análise.
- [55] R.W. Chantrell, J. Popplewell, e S.W. Charles. Measurements of particle-size distribution parameters in ferrofluids. *IEEE Transactions on Magnetism*, **14**, 975, 1978.
- [56] H.A. Sturges. The choice of a class interval. *Journal of the american statistical association*, **21**, 65, 1926.
- [57] E.R. Cintra, J.L. Santos Jr. and L.M. Socolovsky, N. Buske, e A.F. Bakuzis. Field-induced flocculation on biocompatible magnetic colloids. *JMMM*, **320**, e351, 2008.
- [58] L.L. Castro, G.R.R. Gonçalves, K.Skeff Neto, P.C. Morais, A.F. Bakuzis, e R. Miotto. Role of surfactant molecules in magnetic fluid: Comparison of Monte Carlo simulation and electron magnetic resonance. *Phys. Rev. E*, **78**, 061507, 2008.