

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Instituto de Ciências Exatas - ICEX

Departamento de Física

**Espectroscopia ultra-rápida e estudos de dinâmica
eletrônica em nano-estruturas plasmônicas**

por

Mychel Gonçalves Silva

Belo Horizonte, 16 de dezembro de 2019

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Instituto de Ciências Exatas - ICEX

Departamento de Física

Espectroscopia ultra-rápida e estudos de dinâmica eletrônica em nano-estruturas plasmônicas

por

Mychel Gonçalves Silva

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria de Paula

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Belo Horizonte, 16 de dezembro de 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586e Silva, Mychel Gonçalves.
Espectroscopia ultra-rápida e estudos de dinâmica eletrônica em nano-
estruturas plasmônicas / Mychel Gonçalves Silva. – 2019.
83f., enc. : il.

Orientadora: Ana Maria de Paula.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 70-78.

1. Espectroscopia, teses. 2. Nanopartículas. 3. Fotoluminescência.
I. Título. II. Paula, Ana Maria de. III. Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.

CDU – 543.42 (043)



Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 702
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3409 5637
(xx) (31) 3409 5633
Fax (xx) (31) 3409 5688
(xx) (31) 3409 5600
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 363ª TESE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA, DEFENDIDA POR Mychel Gonçalves Silva orientado pela professora Ana Maria de Paula, para obtenção do grau de **DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração Física**. Às 09:00 horas de dezesseis de dezembro de dois mil e dezenove, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Ana Maria de Paula** (Orientadora - Departamento de Física/UFMG), **Ariete Righi** (Departamento de Física/UFMG), **Franklin Massami Matinaga** (Departamento de Física/UFMG), **Acácio Aparecido de Castro Andrade** (Instituto de Física/UFU) e **Edilson Lucena Falcão Filho** (Departamento de Física/UFPE) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o Mestre **Mychel Gonçalves Silva** à arguição de seu trabalho de Tese de Doutorado, que recebeu o título de "**Espectroscopia ultra-rápida e estudos de dinâmica eletrônica em nano-estruturas plasmônicas**". Às 14:00 horas do mesmo dia, o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição, e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 16 de Dezembro de 2019.

Profa. Ana Maria de Paula
Orientadora do estudante
Departamento de Física/UFMG

Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade
Instituto de Física/UFU

Profa. Ariete Righi
Departamento de Física/UFMG

Prof. Edilson Lucena Falcão Filho
Departamento de Física/UFPE

Prof. Franklin Massami Matinaga
Departamento de Física/UFMG

Candidato

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora Prof.^a Ana Maria de Paula por toda ciência que aprendi, as inúmeras técnicas experimentais, conhecimentos de ótica, estado sólido, todas discussões sobre física, química, biologia e as conversas sobre como fazer ciência e ser um bom cientista. E em conjunto ao Prof. Gerald Weber, também quero agradecer pela amizade e companheirismo indispensáveis em todo o processo.

Ao Dr. Cristian Manzoni pela orientação, apoio e amizade no período do doutorado “sanduíche” na Politecnico di Milano, ao Dr. Giuseppe Della Valle pela colaboração com as simulações numéricas para as amostras de nanobastões e também ao Prof. Giulio Cerullo pelas discussões e apoio nos trabalhos realizados no laboratório em Milão.

À minha esposa Simone G. Santos, pelo apoio e paciência despendidos na trajetória, o carinho e a amizade foram determinantes. À minha família, meu pai Renato e sua esposa Juliana, minhas irmãs Renata, Rayssa, Raquel e Gabriela, foram grandes motivadores e entusiastas da minha carreira. Ao Sr. Milton e Dona Maria pelo carinho.

Aos meus colegas do Laboratório de Biofotônica da UFMG e também do Laboratório de Espectroscopia Ultra-rápida da Politecnico pelo apoio, discussões e auxílio nas montagens e realizações de medidas, aqui vou citar em especial o Aloísio M. Garcia pelas diversas noites e fins de semana medindo no laboratório.

Aos colegas e professores do Departamento de Física da UFMG que trabalhei em colaboração, Claudilene R. Chaves, Lívia S. Gomes, Luiz O. Ladeira.

Quero agradecer aos colegas de departamento, principalmente aqueles que estive envolvido em atividades próximas, aos meus amigos Gilberto F. B. Junior, Isaac Dias, Guilherme A. S. Ribeiro, Ana Paula Alves, Elvis Cano, Danielle C. T. Ferreira e Bárbara Elza Nogueira de Faria.

Às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e ao INCT Nanomateriais de Carbono pelo apoio financeiro. Um agradecimento especial ao programa PVE-CAPES pela bolsa sanduíche que permitiu a realização de experimentos importantes para a tese.

Ao Departamento de Física da UFMG e à Politecnico di Milano por toda a infra-estrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

RESUMO

O estudo das dinâmicas de elétrons e plasmons excitados em nanomateriais apresentam bastante desafios experimentais devido aos tempos muito curtos (femtosegundos) envolvidos nos estágios iniciais da relaxação de energia. Nas últimas décadas os estudos destes processos em vários tipos de materiais estão sendo revisitados devido ao grande avanço no desenvolvimento de lasers de pulsos ultra-curtos e detectores sensíveis que permitem acesso a esses estágios iniciais de relaxação de energia. Nessa tese apresento resultados obtidos em nanopartículas metálicas: nanobastões de ouro, e arranjos de nanocristais de ouro em matriz orgânica, que permitiram estudos da dinâmica de elétrons fotoexcitados desde o início do processo de excitação até a thermalização completa com a rede cristalina. Os elétrons de superfície em nanopartículas metálicas podem ser excitados de forma coerente por um campo elétrico externo, gerando oscilações coletivas ou Plasmons de Superfície Localizados (LSP da sigla em inglês). A excitação dos LSP modificam as propriedades óticas do material como, por exemplo, a absorção e a emissão ótica que podem ser controladas ajustando o formato, tamanho e tipo de material da nanopartícula ou o ambiente que estão imersas. Os processos físicos envolvidos tanto na absorção quanto na emissão tem sido intensamente estudados desde a década de 70, e ainda tem-se várias perguntas em aberto, devido a riqueza de fenômenos possíveis nessas nanopartículas. Além disto, a possibilidade de modificação das propriedades óticas tornam as nanopartículas ideais para aplicações em várias áreas como plasmônica, ótica não linear e aplicações biológicas. Apresentamos resultados para soluções coloidais de nanobastões de ouro que apresentam dois modos vibracionais de plasmons de superfície: o transversal e o longitudinal. Com o objetivo de compreender a dinâmica eletrônica dos processo envolvidos na absorção ótica, utilizamos a técnica de espectroscopia de excitação e prova (em inglês pump probe) não degenerado e com o pulso de prova com banda larga (branco), que permitiram observar importantes variações na absorção resolvida no tempo em femtosegundos. Estudamos também os processos de emissão através de fotoluminescência por absorção de multi-fótons. Nos arranjos de nanocrystais a absorção também é dominada pela ressonância plasmônica. Os resultados são descritos por um modelo semi-clássico de relaxação de energia por elétrons quentes considerando três temperaturas, temperatura dos elétrons, dos fônons e da rede. Em todos os nanomateriais estudados determinamos que os elétrons fora do equilíbrio térmico são importantes para a descrição completa dos processos físicos de relaxação de energia.

Palavras chaves: nanobastões de ouro, arranjos de nanocristais, plasmônica, espectroscopia resolvida no tempo, elétrons quentes

ABSTRACT

The study of photoexcited electron and plasmon dynamics in nanomaterials presents experimental challenges due to the very short times (femtoseconds) involved in the early stages of energy relaxation. In the last decades studies of these processes in various types of materials are being revisited due to the great advance in the development of ultra short pulse lasers and sensitive detectors that allow access to these early stages of energy relaxation. In this thesis I present results obtained in metallic nanoparticles: gold nanorods, and assemblies of gold nanocrystal in organic matrix, which allowed studies of the photoexcited electron dynamics from the earliest times until the complete thermalization with the crystal lattice. Surface electrons in metal nanoparticles can be coherently excited by an external electric field, generating collective oscillations or Localized Surface Plasmons (LSP). Excitation of LSP modify the optical properties of the material such as the absorption and the optical emission that can be controlled by adjusting the shape, size and type of nanoparticle material or the environment that they are immersed. The physical processes involved in both absorption and emission have been intensively studied since the seventies. However, due to the wealth of possible phenomena in these nanoparticles there are still several open questions. In addition the possibility of modifying their optical properties make these nanoparticles ideal for applications in various areas, plasmonics, nonlinear optics and biological applications. We present results for gold nanorods colloidal solutions that present two vibrational modes of surface plasmons: transverse and longitudinal. In order to understand the dynamics of the electronic processes involved in the optical absorption, we use the non-degenerate pump and probe spectroscopy technique with the probe pulse covering a large spectral range (white probe), that allowed the observation of important variations in time resolved absorption in femtoseconds. We studied also the processes of photoluminescence by two photon excitation. In the nanocrystal assemblies we observed that the absorption is also dominated by plasmonic resonance. The results are described by a semi-classical hot electron energy relaxation model considering three temperatures, the temperature of the electrons, the phonons and the lattice. In all the nanomaterials studied we obtained that the electrons out of thermal equilibrium are important for the complete description of the energy relaxation processes.

Keywords: gold nanorods, nanocrystal assemblies, plasmonics, time-resolved spectroscopy, hot electrons

SUMÁRIO

<i>Resumo</i>	I
<i>Abstract</i>	II
1. <i>Introdução</i>	1
2. <i>Plasmons em Nanomateriais</i>	5
2.1 Propriedades óticas do ouro <i>bulk</i>	5
2.1.1 Função Dielétrica e Modelo de Drude	6
2.2 Nanobastões de Ouro	8
2.2.1 Propriedades Óticas de nanopartículas: Modelo de Mie-Gans	8
2.2.2 Absorção Ótica	11
2.2.3 Fotoluminescência em nanopartículas metálicas	11
2.3 Dinâmica eletrônica em nanobastões de ouro	12
2.3.1 Modelo de Duas Temperaturas (2TM)	12
2.3.2 Modos Vibracionais Ressonantes	13
2.3.3 Simulação da Transmissão Diferencial: modelo de três temperaturas (3TM)	14
2.3.4 Supracristais: modelo de quatro temperaturas (4TM)	17
3. <i>Amostras</i>	20
3.1 Amostras de Nanobastões de Ouro	20
3.1.1 Método por semente	20
3.1.2 Método por crescimento direto	21
3.1.3 Caracterização das amostras	21
3.2 Arranjos de Nanocristais (Nanocrystal Assemblies)	24
4. <i>Técnicas Experimentais</i>	28
4.1 Espectroscopia Resolvida no Tempo	28
4.2 Espectroscopia de excitação e prova não degenerada	29
4.3 Excitação e prova com feixe de prova branco	31
4.3.1 Resolução temporal	34
4.4 Medidas de Fotoluminescência e PLE	35
5. <i>Fotoluminescência</i>	37
5.1 Absorção ótica	37

5.2	Espectros de Emissão	38
5.3	Fotoluminescência de Excitação - PLE	40
6.	<i>Dinâmica temporal: Nanobastões de Ouro</i>	44
6.1	Espectros de Transmissão Resolvidos no Tempo	44
6.1.1	Resultados para excitação e prova não degenerados	44
6.1.2	Transmissão diferencial com o feixe de prova branco	47
6.1.3	Simulação dos resultados	49
	Simulação da absorção ótica linear	49
	Simulação da dinâmica da transmissão diferencial	50
6.1.4	Transmissão diferencial com excitação em 800 nm	52
6.1.5	Transmissão diferencial para amostras com diferentes razões de aspectos, excitação em 400 nm	55
6.1.6	Excitação e prova com 20 fs de largura de pulso	58
7.	<i>Arranjos de nanocristais</i>	59
7.1	Arranjos esféricos de nanopartículas de ouro: supracristal de ouro	59
7.2	Supracristais de ferrita e de Au/ferrita	64
8.	<i>Conclusões</i>	66
	<i>Apêndice</i>	68
A.	<i>Lista de Publicações</i>	69

1. INTRODUÇÃO

O estudo das dinâmicas de elétrons e plasmons excitados em nanomateriais apresentam bastante desafios experimentais devido à escala de tempo muito curto (femtosegundos) envolvida nos estágios iniciais da relaxação de energia. Nas últimas décadas, os estudos destes processos em vários tipos de materiais estão sendo revisitados devido ao grande avanço no desenvolvimento de lasers de pulsos ultra-curtos e detectores sensíveis que permitem acesso a esses estágios iniciais de relaxação de energia. Nessa tese apresento resultados obtidos em nanopartículas metálicas: nanobastões de ouro e supracristais de ouro (arranjos de nanocristais de ouro em matriz orgânica) e em supracristais de ferrita e ouro/ferrita que permitiram estudos da dinâmica de elétrons fotoexcitados desde o início da excitação até a termalização completa com a rede cristalina.

Fenômenos plasmônicos em nanopartículas metálicas vêm sendo bastante estudados nas últimas décadas devido a seu potencial de aplicações em diferentes áreas da ciência. Na biomedicina são aplicados na entrega de drogas [1,2], detecção bioquímica [3,4], imagem de tecidos biológicos [5,6], e também na área de eletrônica [7] e análises químicas [8]. Esforços tem sido direcionados para compreensão da resposta ótica não linear de estruturas plasmônicas como, por exemplo, as nanopartículas metálicas. Metais nobres como o ouro, tem uma não linearidade ótica muito grande [9], que pode ser usada na produção de nanodispositivos como moduladores de sinais óticos e *optical switching* [10].

A possibilidade de controle das propriedades óticas das nanopartículas através de seu formato, dimensão e do material utilizado na síntese é o que torna essas estruturas tão interessantes para serem estudadas [11]. Com o objetivo de compreender a dinâmica ultra rápida de sistemas plasmônicos, os elétrons das nanopartículas metálicas são fotoexcitados e a troca de energia com o sistema observado.

Elétrons da banda de condução na superfície das nanopartículas metálicas podem ser excitados de forma coerente por um campo elétrico externo (essas oscilações coletivas dos elétrons

são chamadas de Ressonância de Plasmon de Superfície Localizados, LSP na sigla em inglês). A excitação dos LSP modificam as propriedades óticas do material como por exemplo a absorção e a emissão ótica que podem ser controladas ajustando o formato, tamanho e tipo de material da nanopartícula e o ambiente que estão imersas. O plasmon de superfície excitado induz um campo elétrico local muito intenso que possibilita a amplificação de sinais óticos na vizinhança da nanopartícula, como por exemplo sinal Raman e fluorescência de moléculas e partículas próximas da superfície são intensificado [12].

Outro fator interessante no estudo da excitação de elétrons é a emissão de luz em metais nobres, o que tem sido estudado desde a década de 60. As primeiras medidas foram feitas em ouro e cobre por Mooradian [13]. Boyd fez investigações sobre absorção em superfícies metálicas lisas e rugosas, em prata, cobre e ouro e também a fotoluminescência devido as transições interbandas [14]. Em seguida, observou-se que nos metais nobres a fotoluminescência e absorção aumentavam nas superfícies rugosas, devido a excitação dos plasmons de superfície localizados [15] [16]. O processo de emissão nos metais nobres começa pela excitação do elétron da banda de valência (banda d) para a banda de condução (banda sp) estabelecendo uma população de elétrons e buracos fora do equilíbrio [17]. Em seguida a população termaliza através de espalhamentos elétron-elétron e elétron-fônon até se aproximar do nível de Fermi, e recombinar com buracos na banda d emitindo luz. Os pontos X e L são importantes para os metais nobres, porque a densidade de estados na banda d é muito grande nesses pontos, permitido que excitação e recombinação interbanda sejam facilitadas [18]. Esses detalhes serão apresentados no capítulo 2. A amplificação da emissão em metais nobres devido aos plasmons de superfície localizados foi descrito por Boyd, pelo aumento da taxa de decaimento radiativo dos elétrons da banda sp para a banda d , proporcionado pelo campo local muito intenso na superfície do metal com um dielétrico [14].

Para excitação usando lasers pulsados no infravermelho foi observada fotoluminescência por absorção de dois fótons (TPL) [14, 19–21], que também sofre um aumento para excitação em torno do plasmon de superfície dos nanobastões de ouro. Inúmeros trabalhos mostram a utilização desse aumento para obter imagens de materiais biológicos e aplicações em várias áreas de plasmônica. A revisão de De Sio et al. [22] e as referências nela contidas descrevem essas aplicações.

Todos esses processos sofrem influência dos tempos envolvidos na excitação e emissão pelos elétrons e plasmons excitados [23]. O estudo das dinâmicas de elétrons e plasmons excitados em nanopartículas de ouro apresentam bastante desafios experimentais devido aos tempos muito curtos envolvidos nos estágios iniciais da relaxação de energia [24]. Resultados recentes com resolução de 300 fs mostraram que elétrons não termalizados precisam ser considerados para explicar a dinâmica observada em nano-antenas de comprimentos da ordem de centenas de nanômetros [25].

Para se obter novos desenvolvimentos era preciso medir e modelar a parte bem inicial da dinâmica dos plasmons (na faixa de femtossegundos) para se observar diretamente os tempos de relaxação dos plasmons e a dependência em energia da taxa de espalhamento elétron-elétron.

Nesta tese, apresentamos estudos destes processos para dois conjuntos de amostras envolvendo nanopartículas de ouro: soluções coloidais de nanobastões de ouro e arranjos de nanocristais de ouro em matriz orgânica. A revisão das propriedades ópticas dos materiais estudados e os modelos teóricos utilizados para a simulação dos resultados estão apresentados no capítulo 2. No capítulo 3 descrevemos as amostras estudadas e suas caracterizações.

Com o objetivo de compreender a dinâmica eletrônica e os processos envolvidos na absorção óptica utilizamos a técnica de espectroscopia de excitação e prova não degenerada, que permite observar variações na absorção resolvidas no tempo. Foram utilizadas duas montagens experimentais. Desenvolvemos no Laboratório de Biofotônica da UFMG uma montagem utilizando um laser de Ti:Safira que gera pulsos com 140 fs de largura a meia altura a 80 MHz, permitindo uma resolução temporal de centenas de femtossegundos. Nessa montagem utilizamos como feixe de excitação os pulsos do laser em 800 nm e como feixe de prova o segundo harmônico em 400 nm gerado com o laser incidente em um cristal com propriedades não-linear. Com essa montagem foi possível obter os resultados iniciais dessa tese. Porém como a dinâmica das nanopartículas apresentam uma dependência espectral bastante complexa com a variação do tempo (como será descrito nos resultados), foi necessário buscar uma montagem que permitisse simultaneamente a resolução espectral e temporal. Para completar os estudos foi realizado um estágio sanduíche de um ano na universidade Politecnico di Milano na Itália, onde adaptei uma montagem com pulsos de prova em uma faixa espectral ampla (luz branca), para realizar as medidas em função de comprimento de ondas. Em Milão realizamos também medidas com resolução temporal de

20 fs. A descrição da técnica experimental de excitação e prova e as montagens experimentais utilizadas estão apresentadas no capítulo 4, onde apresento também a montagem desenvolvida para medidas de fotoluminescência por absorção de multi-fótons.

Os resultados experimentais e discussões de fotoluminescência, absorção transiente e as simulações para os nanobastões e arranjos de nanocristais de ouro estão apresentados nos capítulos 5, 6 e 7, respectivamente. No capítulo 8 apresento as conclusões e perspectivas. No apêndice A estão listados as publicações referentes aos trabalhos desenvolvidos durante o doutorado.

2. PLASMONS EM NANOMATERIAIS

Descrevemos brevemente as propriedades óticas do ouro, que é o material utilizado na maioria das nano-estruturas plasmônicas estudadas neste trabalho. A seguir faremos também uma apresentação dos modelos teóricos utilizados para descrever e simular os resultados experimentais obtidos para as nano-estruturas de ouro.

2.1 *Propriedades óticas do ouro bulk*

Ouro é um metal nobre monovalente de estrutura cristalina do tipo CFC (cúbica de faces centrada), com distribuição eletrônica $[Xe]4f^{14}d^{10}6s^1$ com 11 elétrons distribuídos na célula primitiva. A primeira zona de Brillouin e a superfície de Fermi são mostradas na figura 2.1, a superfície é muito similar a de elétrons livres (linha pontilhada) com exceção da região próxima aos pontos X e L onde aparecem desvios. Nessas regiões o processo de absorção é acentuado devido a grande densidade de estados que dominam o processo de excitação [26].

As vias de transição ótica em torno dos pontos X e L são caracterizadas pela excitação interbanda de elétrons das bandas mais profundas em relação ao nível de Fermi, chamadas de banda-d para a banda-sp de condução semi-ocupada acima do nível ϵ_f . Outra possibilidade é a transição intrabanda onde elétrons da banda-sp são excitados para estados acima do nível de Fermi. Na absorção ótica, os elétrons são excitados da banda-d para estados desocupados na banda-sp, criando pares elétron-buraco. Apesar da recombinação não radiativa ser a mais comum, a recombinação de buracos na banda-d com elétrons no nível de Fermi pode ocorrer de forma radiativa. O elétron excitado desloca para o nível de Fermi com o auxílio de espalhamento com fônons do material, e em seguida recombina com buracos da banda-d. A luz emitida tem espectro largo e é centrada em 1,8 eV e 2,4 eV para recombinações nos pontos X e L, respectivamente.

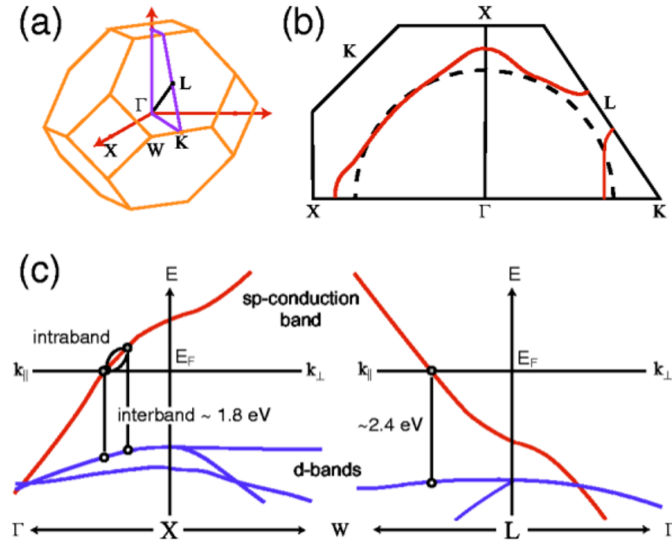


Fig. 2.1: (a) Pontos de simetria na primeira zona de Brillouin do ouro; (b) superfície de Fermi destacando os pontos de alta simetria X e L, onde existe uma grande densidade de estados; (c) transições interbanda da banda *d* para banda *sp* com energias de 1,8 eV próximo ao ponto X e 2,4 eV próximo ao ponto L. Figura retirada da referência [19].

2.1.1 Função Dielétrica e Modelo de Drude

A excitação intrabanda dos elétrons da banda de condução pode ser entendida usando o modelo de Drude [27], onde os elétrons livres da banda de condução são tratados como um gás de elétrons, cuja distribuição de energia é determinada pela estatística de Fermi-Dirac. A resposta eletrônica ao campo elétrico da luz é obtida através da solução das equações de movimento dos elétrons, desconsiderando interações elétron-elétron e elétron-núcleo atômico. A função dielétrica é descrita da seguinte forma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.1)$$

onde ω é a frequência de excitação, γ é a constante de amortecimento do metal *bulk*, que está relacionada com o inverso do tempo médio τ entre as colisões dos elétrons com a rede ou defeitos, $\gamma = \frac{1}{\tau}$. Por sua vez $\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e}\right)^{\frac{1}{2}}$ é a frequência de plasma, n é a densidade eletrônica, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e m_e a massa efetiva dos elétrons [28]. O amortecimento é devido às colisões balísticas dos elétrons com impurezas e defeitos. Em temperatura ambiente, o espalhamento dos elétrons com fônons da rede é dominante.

Para comprimentos de onda na região do visível e ultravioleta (UV), a frequência de oscilação da onda é muito maior que a frequência de colisão dos elétrons com a rede ($\omega \gg \gamma$), nessa

situação a função dielétrica dada por $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ pode ser escrita como:

$$\varepsilon' \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \varepsilon'' \simeq \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (2.2)$$

A figura 2.2 mostra a parte imaginária da constante dielétrica do modelo de Drude, junto com os valores experimentais medidos em filmes finos de ouro retirados da referência [29].

A parte complexa está relacionada com a absorção de luz pelo material, que nesse caso é uma função que decresce monotonicamente. No ouro é observado uma intensa absorção no visível e infravermelho próximo, essa absorção ocorre devido à absorção ressonante com elétrons ligados (absorção interbanda). Para descrever essas absorções um termo é adicionado ao modelo de Drude [27]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pf}^2}{\omega(\omega + i\gamma_f)} + \sum_j \frac{\omega_{pb}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_b \omega} \quad (2.3)$$

onde ω_{pf} e ω_{pb} são as frequências de plasmon dos elétrons livres e ligados respectivamente; γ_f e γ_b são os amortecimentos dos elétrons livres e ligados respectivamente e ω_j é a frequência natural de oscilação dos elétrons ligados.

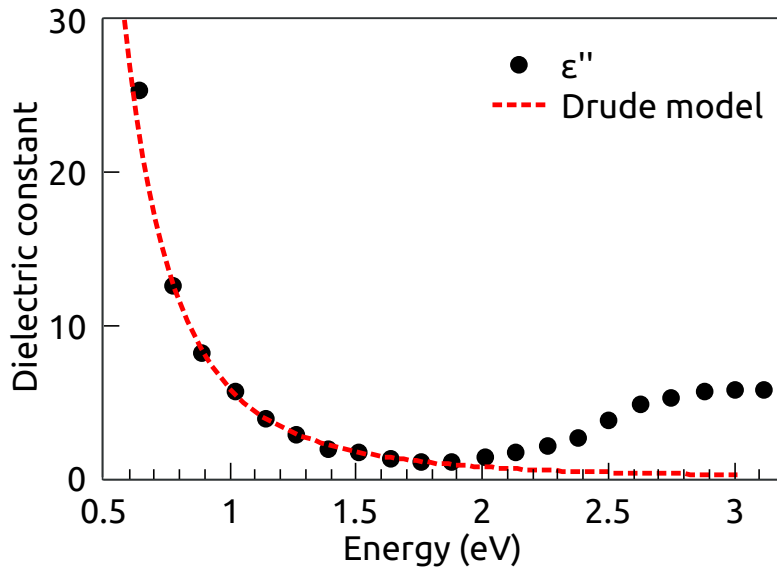


Fig. 2.2: Curva teórica da parte imaginária da constante dielétrica usando modelo de Drude (linha pontilhada em vermelho), e os pontos são valores de $Im[\varepsilon]$ do ouro *bulk* retirados da referência [29].

2.2 Nanobastões de Ouro

Nas nanopartículas, as propriedades óticas do ouro *bulk* são modificadas devido à escala nanométrica do nanobastão, pois suas dimensões são de mesma ordem de grandeza do livre caminho médio percorrido pelo gás de elétrons [30]. Para nanopartículas com tamanhos menores que o livre caminho médio (para o ouro $\gamma_{bulk} = 20 \text{ nm}$ [27, 29]), a constante de amortecimento é modificada devido a colisões com a superfície [31].

A absorção ótica pode ocorrer através de processos intrabanda e interbanda como no ouro *bulk*, e também pela excitação coerente dos elétrons da banda de condução. Esses elétrons podem ser acoplados com um campo elétrico externo gerando uma densidade superficial de cargas na superfície do metal. Essa concentração de cargas na superfície gera um campo muito intenso na interface do metal com meio externo. Esse acoplamento do campo externo com os elétrons de condução são chamados de plasmon de superfície localizados, ou plasmon de superfície.

A frequência de excitação dos plasmons de superfície depende principalmente das dimensões e permissividade do metal, e da permissividade do meio externo [30, 32–34].

2.2.1 Propriedades Óticas de nanopartículas: Modelo de Mie-Gans

Para modelar a excitação dos plasmons de superfície, utilizamos do modelo de absorção e espalhamento da luz por partículas metálicas, desenvolvido por Mie no início do século 20, que é a solução exata e analítica das equações de Maxwell para uma esfera [35] sob um campo elétrico incidente.

Para bastões, Gans expandiu os resultados de Mie considerando o bastão como um esferoide prolato, como mostrado na figura 2.3 [36].

Os resultados de Mie e Gans foram obtidos para partículas metálicas da ordem de centenas de nanômetros. Para partículas nanométricas onde a dimensão é muito menor que o comprimento de onda da luz incidente, a variação do campo dentro da partícula é muito pequena e assim pode considerar que a resposta da permissividade elétrica é aproximadamente instantânea. Essa aproximação é chamada de limite quase-estático.

Resolvendo as equações de Maxwell para um nanobastão em um campo eletrostático externo paralelo a um dos eixos da partícula, e modelando a permissividade do metal como um gás de

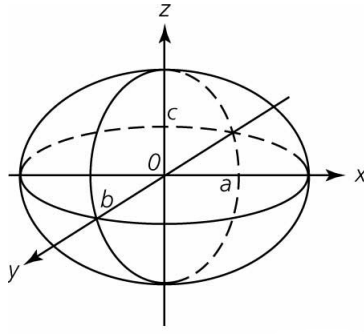


Fig. 2.3: Elipsoide de dimensões a , b , c . Na teoria de Gans, a partícula é descrita como um elipsoide prolatado ($b = c$), ou seja, em formato de charuto.

elétrons como descrito na equação 2.1, a seção de choque de absorção é dada por [37]:

$$\sigma_{abs}(\omega)_i = \frac{V\gamma\omega_p^2}{c} \left(\frac{\varepsilon_m^{3/2}}{(\varepsilon_m - L(\varepsilon_m - 1))^2} \right) \left(\frac{\omega^2}{(\omega^2 - \omega_{si}^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \right) \quad (2.4)$$

onde V é o volume da partícula, c a velocidade da luz no vácuo e ε_m é a permissividade elétrica do meio disperso. O índice i indica a direção cartesiana na qual o plasmon está sendo excitado ($i = x, y, z$), ω_{si} é a frequência do plasmon de superfície no eixo indicado e L é o fator geométrico.

O nanobastão pode ser modelado como um esferoide prolatado, de acordo com a notação da figura 2.3 ($b = c$), onde o fator geométrico é dado por:

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (2.5)$$

sendo

$$e^2 = 1 - \frac{b^2}{a^2} \quad (2.6)$$

Os demais fatores geométricos são obtidos explorando a simetria do sistema, $L_y = L_z$ e a propriedade em que $L_x + L_y + L_z = 1$ [37].

A frequência do plasmon de superfície descrita pela equação 2.7 mostra que a frequência de ressonância diminui monotonamente com a permissividade do meio externo e depende das dimensões do nanobastão. Quando a frequência de excitação externa é igual a ω_s , o plasmon de superfície é excitado de forma ressonante e a seção de choque de absorção e emissão são maximizados [38]. Os dois modos de plasmons de superfície são o plasmon transversal com frequência $\omega_{sy} = \omega_{sz}$ e o plasmon longitudinal com frequência ω_{sx} . Neste trabalho, utilizaremos

os acrônimos TSP (do inglês *Transversal Surface Plasmon*) e LSP (do inglês *Longitudinal Surface Plasmon*) para identificar esses plasmons, respectivamente.

$$\omega_{si}^2 = \frac{L_i \omega_p^2}{\epsilon_m - L_i(\epsilon_m - 1)} \quad (2.7)$$

Com a excitação dos plasmons de superfície, o campo no interior do metal é uniforme e as cargas negativas se concentram na superfície, criando uma separação de cargas. Sendo o campo incidente oscilante, o metal irá espalhar o campo como um dipolo elétrico oscilante.

A figura 2.4 mostra simulações da absorção de um nanobastão de ouro usando o modelo de Mie-Gans [34], variando a razão de aspecto R (razão do comprimento pelo diâmetro do nanobastão) e a permissividade do meio. Nessa figura fica claro como o fator geométrico L que depende da razão b^2/a^2 , e a permissividade elétrica do meio deslocam a posição do pico do LSP.

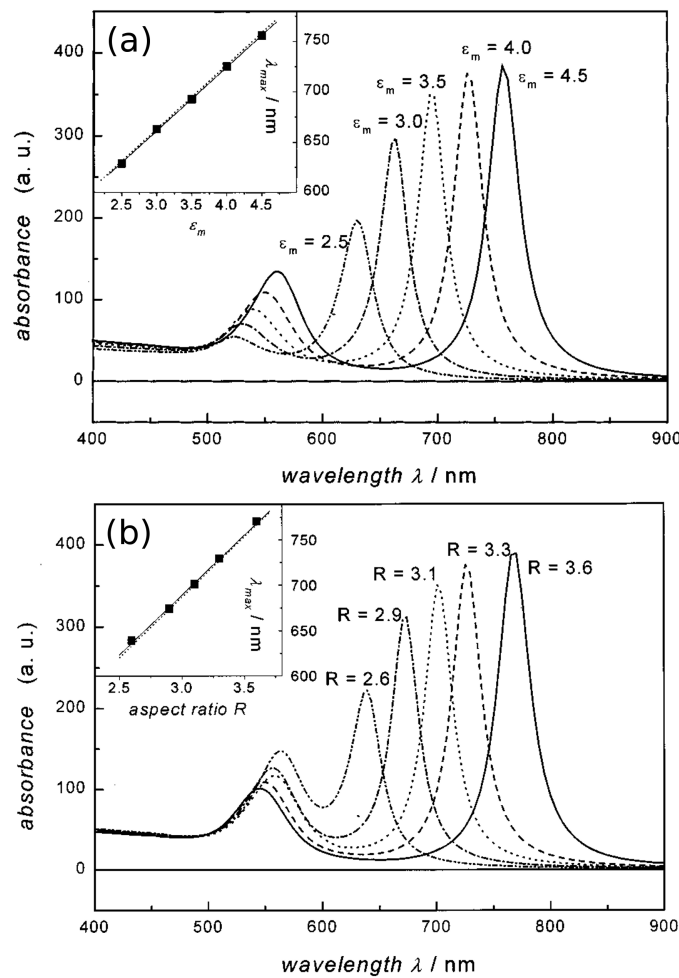


Fig. 2.4: Simulação da absorção de nanobastões de ouro através da teoria de Mie-Gans. O pico do plasmon longitudinal e transversal deslocam para o vermelho com a variação das dimensões do nanobastão (figura (a)) e da permissividade do meio (figura (b)), retirada da referência [32].

2.2.2 Absorção Ótica

A absorção ótica dos nanobastões é determinada pela permissividade do ouro $\epsilon(\omega)$. Usando o modelo de Drude-Lorentz mostrado na seção 2.1.1, o espectro de absorção pode ser calculado assumindo o formato de esferoide prolato. O tensor polarizabilidade é dado por:

$$\alpha_{x,y} = V\epsilon_0(\epsilon_m - \epsilon_d)/[L_{x,y}\epsilon_m + (1 - L_{x,y})\epsilon_d] \quad (2.8)$$

onde α_x é a polarizabilidade no eixo principal, devido à simetria $\alpha_z = \alpha_y$, $L_{x,y}$ é o fator geométrico dado pela equação 2.5, ϵ_m e ϵ_d são as permissividades elétrica do meio e do ouro respectivamente.

A seção de choque de extinção $\sigma_{ext}(\lambda)$ é dada pela soma da seção de choque de absorção $\sigma_{abs}(\lambda) = P_a/I_0$ e a seção de choque de espalhamento $\sigma_{esp}(\lambda) = P_s/I_0$, onde P_a é a energia absorvida, P_s a energia espalhada e I_0 a intensidade do luz incidente na nanopartícula, com as seguintes relações:

$$P_a = \frac{1}{2}\omega \text{imag}\{\mathbf{M}^T \cdot \mathbf{E}_{inc}\}, \quad (2.9)$$

$$P_s = \frac{n_d\omega^4|\mathbf{M}|^2}{12\pi\epsilon_0c^3}, \quad (2.10)$$

$$I_0 = \frac{1}{2}n_dc\epsilon_0|\mathbf{E}_{inc}|^2, \quad (2.11)$$

onde $n_d = \sqrt{\epsilon_d}$, $\bar{\alpha} = \text{diag}(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ é o tensor polarizabilidade, e $\mathbf{M} = \epsilon_d\bar{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{inc}$ é o momento de dipolo induzido pela luz incidente \mathbf{E}_{inc} . A absorção pode ser escrita como

$$A = -\log_{10}(-\sigma_{ext}n_pN_A l) \quad (2.12)$$

onde N_A é a constante de Avogadro e l é o caminho ótico.

2.2.3 Fotoluminescência em nanopartículas metálicas

A fotoluminescência do ouro e do cobre foram medidas pela primeira vez em um filme fino de ouro por Mooradian [13], que observou que emissão não dependia da polarização do laser incidente e era não polarizada. A recombinação de elétrons excitados da banda de condução *sp* com buracos na banda de valência *d* é a origem da fotoluminescência nos metais nobres.

Nos nanobastões metálicos a eficiência quântica de emissão é da ordem de 6 a 7 ordens de magnitude maior que o *bulk* [39], isso se deve ao acoplamento com o forte campo local na superfície da nanopartícula. A luz incidente promove elétrons abaixo do nível de Fermi na banda de valência para banda de condução, e também excita de forma coerente os elétrons livres do metal (plasmons de superfície). Em todo processo de absorção e emissão radiativa, os campos são amplificados pelo acoplamento com os plasmons e o aumento na emissão é observado. Os modelos quantitativos mais utilizados que relacionam a posição do pico de emissão e a eficiência quântica com as dimensões das nanopartículas são encontrados na literatura [14, 40].

2.3 Dinâmica eletrônica em nanobastões de ouro

Os plasmons de superfície excitados perdem energia rapidamente (*dephasing*) através de amortecimentos radiativos: espalhamento Rayleigh em nanopartículas maiores que 20 nm [41], e espalhamento por elétrons de superfície para partículas menores que 20 nm [42], e também por processos não radiativos, como por exemplo excitação interbanda [43].

O estudo realizado por *Sonnichsen et al.* [44] com nanopartículas de ouro em solução com diferentes tamanhos e formatos mostrou que o tempo de *dephasing* dos nanobastões é aproximadamente de 100 fs, e esse tempo é constante para nanobastões de tamanho maior que 15 nm. O resultado é o mesmo para medidas realizadas com nanobastões isolados [45].

Com o amortecimento dos plasmons, os elétrons excitados entram em equilíbrio térmico e permanecem distribuídos na banda de condução acima do nível de Fermi [46]. Os elétrons perdem energia através de espalhamentos elétron-fônon [47–49] com tempo característico entre 1 ps e 5 ps [50], dependendo do tamanho e formato das nanopartículas e o tipo de meio onde estão dispersas.

2.3.1 Modelo de Duas Temperaturas (2TM)

Um modelo utilizado para descrever os resultados experimentais para baixas fluências (quantidade de energia entregue por unidade de área do laser) é o modelo de duas temperaturas (2TM) [23, 51, 52] que descreve a troca de energia entre os elétrons excitados e os fônons da

rede através de equações de taxas, considerando os elétrons já termalizados:

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -g(T_e - T_l); \quad (2.13)$$

$$C_l \frac{dT_l}{dt} = g(T_e - T_l) \quad (2.14)$$

onde C_e e C_l são as capacidades térmicas dos elétrons e da rede respectivamente, T_e e T_l são as temperaturas eletrônica e da rede respectivamente e g é o acoplamento elétron-fônon [51, 53]. A capacidade térmica eletrônica varia linearmente com a temperatura eletrônica da forma $C_e(T_e) = \gamma T_e$ [27]. À temperatura ambiente, a relação $C_e < C_l$ é estabelecida e a temperatura eletrônica inicial gerada pela excitação do laser é muito maior que a temperatura de equilíbrio do sistema elétron-fônon [27, 28, 46, 54]. Na situação de baixa potência o tempo de relaxamento τ é descrito como $\tau = \gamma \frac{T_0}{g}$, onde T_0 é a temperatura ambiente [55, 56] e o tempo de acoplamento elétron-fônon é de aproximadamente 1 ps [52].

O aumento de temperatura dos nanobastões é da ordem de centenas de kelvin [57, 58], e se excitados com alta potência, a temperatura da rede aumenta o suficiente para fundir e fragmentar o material. Pelos motivos acima, neste trabalho os experimentos são realizados com baixa fluência para evitar um aumento grande da temperatura da rede.

2.3.2 Modos Vibracionais Ressonantes

Outro efeito do aumento de temperatura da rede em nanopartículas maiores que 10 nm é a expansão térmica do nanobastão, que permite excitar diferentes modos coerentes de vibração [46, 58]. A expansão da nanopartícula modifica a área, volume e o formato (razão de aspecto), deslocando o pico do plasmon longitudinal para o vermelho [59–63]. A transferência de energia para a rede é muito mais rápida que o período de oscilação mecânica da rede, sendo então possível excitar e medir os modos vibracionais [46, 54, 64].

Neste caso, a mecânica do meio contínuo é utilizada para modelar as expansões dos diferentes modos envolvidos. A partir do modelo é possível obter os modos excitados, e para os nanobastões são os modos longitudinal e de respiração cujo o período de oscilação está associado

com o comprimento l e o raio transversal r . Para $l \gg r$ o modo longitudinal fica:

$$T_{ext}^{(n)} = \frac{2l}{(2n+1)\sqrt{\frac{E}{\rho}}} \quad (2.15)$$

onde ρ é a densidade, E é o módulo de Young do ouro. O período do modo transversal (respiração) é dado por:

$$T_{bre}^{(n)} = \frac{2\pi r}{\varphi_n c_l} \quad (2.16)$$

onde r é o raio do cilindro, c_l é a velocidade longitudinal do som na partícula, φ_n é o autovalor do modo de respiração obtido por [54]:

$$\varphi_n J_0(\varphi_n) = \frac{(1-2\nu)J_1(\varphi_n)}{(1-\nu)} \quad (2.17)$$

onde ν é taxa de Poisson.

2.3.3 Simulação da Transmissão Diferencial: modelo de três temperaturas (3TM)

A dinâmica eletrônica medida pela transmissão diferencial em nanopartículas de ouro pode ter um comportamento **perturbativo** para baixas fluências do feixe de prova e **não perturbativo** para altas fluências. Nos instantes iniciais, N elétrons fora de equilíbrio são excitados pelo feixe de excitação, e para altas fluências a contribuição dos elétrons não termalizados é importante para obter as variações da transmissão observadas pelo feixe de prova [65].

O feixe de excitação promove elétrons da banda d para níveis acima do nível de Fermi (banda sp), criando uma densidade eletrônica N fora do equilíbrio. Esses elétrons, após os instantes iniciais, termalizam por espalhamento elétron-elétron em um gás de elétrons a alta temperatura, Θ_E em relação a temperatura ambiente Θ_0 descrito pela estatística de Fermi-Dirac, veja desenho esquemático na figura 2.5. Em seguida os elétrons cedem energia para os fônons da rede que estão a uma temperatura menor $\Theta_E > \Theta_L$. As equações de taxa de trocas de energia podem ser escritas como [23, 66]:

$$\frac{dN}{dt} = -(a+b)N + P_a(t) \quad (2.18)$$

$$\gamma\Theta_E \frac{d\Theta_E}{dt} = -g(\Theta_E - \Theta_L) + aN \quad (2.19)$$

$$C_L \frac{d\Theta_L}{dt} = g(\Theta_E - \Theta_L) + bN \quad (2.20)$$

onde $\gamma = 68 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-2}$ é a constante capacidade térmica dos elétrons, $C_L = 2.5 \times 10^6 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ é a capacidade térmica da rede, $g = 2 \times 10^{16} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$ é a constante de acoplamento elétron-fônons, a é a taxa de aquecimento dos elétrons que é 12,88 THz para o laser de excitação em 400 nm e 3,22 THz para excitação em 800 nm, $b = 332 \text{ GHz}$ é a taxa de aquecimento dos fônons. Os valores dos parâmetros a and b foram retirados da referência [25].

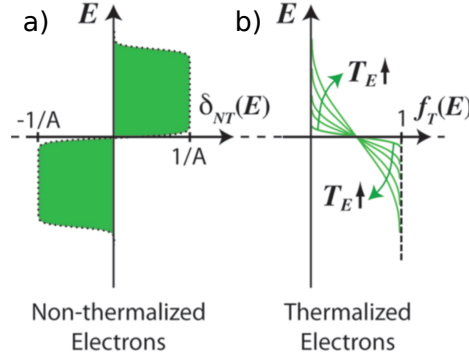


Fig. 2.5: Esquema mostrando a excitação, indicando a população de elétrons não termalizados e elétrons termalizados, retirada da referência [25].

Na equação 2.18, $P_a(t)$ é a potência absorvida por volume unitário do metal:

$$P_a(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sigma_A^{eff}(\lambda_P) F}{V \tau_P} \exp(-2t^2/\tau_P^2), \quad (2.21)$$

onde F é a fluência do pulso de excitação, $\tau_P = 200 \text{ fs}$ é a largura do pulso a $\frac{1}{e^2}$ da potência de pico, V é o volume da nanopartícula e $\sigma_A^{eff} = [1 - \exp(-\sigma_A n_p N_A L)] / (n_p N_A L)$ é a seção transversal de absorção efetiva no comprimento de onda de excitação λ_P , com σ_A como a seção transversal de absorção obtida das expressões quase estáticas.

A variação temporal da probabilidade de ocupação dos elétrons pode ser dividida em duas componentes, devido aos elétrons não termalizados f_{NT} e aos elétrons termalizados f_T descrito pelas expressões [23, 66]:

$$\Delta f_{NT}(E, t) = \delta_{NT}(E) N(t), \quad (2.22)$$

$$\Delta f_T(E, t) = f_0[E, \Theta_0 + \Delta\Theta_E(t)] - f_0(E, \Theta_0), \quad (2.23)$$

onde f_0 é a função de Fermi-Dirac, a variação de temperatura $\Delta\Theta_E(t) = \Theta_E(t) - \Theta_0$, E é a energia do elétron em relação ao nível de Fermi e $\delta_{NT}(E)$ é uma função degrau.

A contribuição da função $\delta_{NT}(E)$ é estimada a partir da média espectral do feixe de ex-

citação para comprimento de onda central de energia $h\nu_p$, que cria uma distribuição de elétrons excitados intrabanda, de níveis abaixo do nível de Fermi para banda sp . A função degrau varia de $-h\nu_p$ à $h\nu_p$, e a expressão fica [23]:

$$\delta_{NT}(E) = \frac{1}{A} \{f_0(E - h\nu_P)[1 - f_0(E)] - f_0(E)[1 - f_0(E + h\nu_P)]\}, \quad (2.24)$$

onde a constante A descrita pela relação abaixo garante a conservação de energia e $DOS(E)$ é a densidade de estados do ouro.

$$A = \int E \delta_{NT}(E, t) DOS(E) dE = 1, \quad (2.25)$$

A variação da distribuição de energia dos elétrons irá induzir uma variação da probabilidade de absorção, devido a variação da densidade de estados conjuntos (JDOS) $\Delta J_{T(NT)}$ da banda d para banda sp no ponto L da zona de Brillouin dado por [67]:

$$\Delta J_{T(NT)}(\lambda, t) = - \int_{E'}^{E''} D(E, \lambda) \Delta f_{T(NT)}(E, t) dE, \quad (2.26)$$

$D(E, \lambda)$ é a Distribuição de energia da densidade de estados conjuntos (EDJDOS) em relação a energia do estado final E . A função $D(E, \lambda)$ é calculada usando aproximação de banda parabólica [23], com elementos da matriz de dipolo, massa efetiva, *gaps* de energia e limites de integração E' e E'' como visto em [68]. Logo a variação da parte imaginária da função dielétrica no comprimento de onda λ do feixe de prova é dado por [67, 69]:

$$\Delta \varepsilon''_{T(NT)}(\lambda, t) = \frac{e^2 \lambda^2}{12\pi \epsilon_0 m^2 c^2} |P_L|^2 \Delta J_{T(NT)}(\lambda, t), \quad (2.27)$$

onde m é a massa do elétron livre, P_L é o elemento da matriz de dipolo elétrico. Por sua vez a variação da parte real da permissividade $\Delta \varepsilon'_{T(NT)}(\lambda, t)$ é obtido pela relação de Kramers-Kronig.

Os elétrons termalizados redistribuem a densidade de elétrons acima e abaixo do nível de Fermi como descrito pela equação 2.23, e a contribuição para a parte imaginária da permissividade $\Delta \varepsilon''_{T(NT)}(\lambda, t)$ é descrito pelo modelo utilizado por *Rosei et al.* [67, 70]. Para o comprimento de onda do feixe de excitação, a principal transição é do tipo interbanda da banda d para banda

de condução sp próximo ao ponto L da zona de Brillouin, e a variação é descrita como:

$$\Delta\varepsilon_2(E_p) = \frac{1}{E_p^2} \int DOS(E, E_p) \Delta\rho(E) dE, \quad (2.28)$$

$\Delta\rho$ é a variação da distribuição eletrônica de energia E em relação aos estados finais na banda de condução e E_p é a energia do fóton. A função $DOS(E, E_p)$ foi calculado assumindo a banda parabólica nas vizinhanças próximas do ponto L da zona de Brillouin.

O aquecimento da rede devido à troca de energia por espalhamento elétron-fônon varia a temperatura Θ_L no tempo, modificando a permissividade de Drude, modulando o fator de amortecimento Γ [71, 72] e também a frequência de plasma ω_P do ouro [73, 74], sendo:

$$\Delta\Gamma(\lambda, t) = \beta(\hbar\omega)^2[\Theta_L(t) - \Theta_0], \quad (2.29)$$

e

$$\Delta\omega_P(t) = -\frac{1}{2}\alpha_V[\Theta_L(t) - \Theta_0]\omega_P, \quad (2.30)$$

onde $\beta = 0,5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1} \text{ eV}^{-2} \text{ K}^{-1}$, $\omega_P = 1,327 \times 10^{16} \text{ rad/s}$ é a frequência de plasma, e $\alpha_V = 4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ é o coeficiente de expansão térmica volumétrica do ouro [27]. A expansão térmica foi aproximada para um processo adiabático e isotrópico. A variação da parte imaginária da permissividade fica:

$$\Delta\varepsilon_L(\lambda, t) = \left[-\frac{(\omega_P + \Delta\omega_P)^2}{\omega(\omega + i\Gamma_{broad} + i\Delta\Gamma)} + \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\Gamma_{broad})} \right]_{\omega=2\pi c/\lambda}. \quad (2.31)$$

A variação total da permissividade é obtido pela soma de contribuições dos elétrons não termalizados e termalizados e pelo aquecimento da rede $\Delta\varepsilon(\lambda, t) = \Delta\varepsilon_{NT}(\lambda, t) + \Delta\varepsilon_T(\lambda, t) + \Delta\varepsilon_L(\lambda, t)$.

2.3.4 Supracristais: modelo de quatro temperaturas (4TM)

Para simular a dinâmica da transmissão diferencial nos supracristais de ouro consideramos o modelo de três temperaturas como descrito para as nanopartículas de ouro com uma quarta equação para considerar a variação de temperatura da rede orgânica. Ou seja, o feixe de excitação é absorvido pelas nanopartículas de ouro, cria uma densidade eletrônica N fora do

equilíbrio, formando um gás de elétrons a alta temperatura Θ_E . Os elétrons cedem energia para os fônons da rede do metal que estão a uma temperatura menor $\Theta_E > \Theta_L$ e em seguida transferem energia para a rede da matriz orgânica à uma temperatura Θ_0 . As equações de taxa são:

$$\frac{dN}{dt} = -(a + b)N + P_a(t), \quad (2.32)$$

$$\gamma\Theta_E \frac{d\Theta_E}{dt} = -g(\Theta_E - \Theta_L) + aN, \quad (2.33)$$

$$C_L \frac{d\Theta_L}{dt} = g(\Theta_E - \Theta_L) - g_O(\Theta_L - \Theta_O), \quad (2.34)$$

$$fC_O \frac{d\Theta_O}{dt} = g_O(\Theta_L - \Theta_O). \quad (2.35)$$

Note que as três primeiras equações são basicamente as mesmas do modelo 3TM acima, com as mesmas constantes utilizadas. A quarta equação acopla os dois modelos, e descreve a dinâmica de transferência de energia para a rede orgânica com uma capacidade térmica $C_O = 1.917 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$, [75] e constante de acoplamento g_O entre os fônons do ouro com os fônons da matriz orgânica. Esse valor é variado para ajustar os dados experimentais. Na Eq. (2.35), $f = V_O/V_{Au} \simeq 2$ é a razão entre o volume da matriz orgânica, V_O , e o volume da fase metálica, $V_{Au} = nV_i$, onde n é o número de nanocristais estimado, com volume médio de cada nanocristal como $V_i = (4/3)\pi r^3$.

As equações Eqs. (2.32)-(2.35) são resolvidas numericamente e depois as mudanças na permissividade das fases metálicas e da matriz orgânica são calculadas em função do comprimento de onda do feixe de prova e do tempo de atraso entre os pulsos para obter os mapas e espectros da transmissão diferencial. Obtendo $N(t)$, $\Theta_E(t)$ e $\Theta_L(t)$, os valores de $\Delta\epsilon_N$, $\Delta\epsilon_E$, e $\Delta\epsilon_L$, são obtidos do modelo 3TM para o ouro considerando o modelo de Drude como já descrito acima. Para a matriz orgânica, $\Theta_O(t)$, leva a uma variação do índice de refração n_O pelo efeito termo-óptico. E a variação da permissividade da matriz é calculada como:

$$\Delta\epsilon_O = 2n_O\eta\Delta\Theta_O, \quad (2.36)$$

onde $\eta = dn_O/d\Theta_O$ é um coeficiente termo-óptico negativo, da ordem de -10^{-4} K^{-1} , [76]. E $\Delta\Theta_O$ é o aumento da temperatura da matriz.

A partir da variação total de permissividade no metal, $\Delta\epsilon_{Au} = \Delta\epsilon_N + \Delta\epsilon_E + \Delta\epsilon_L$, e da

matriz orgânica, $\Delta\epsilon_O$, a variação da transmitância da amostra é calculada perturbativamente como:

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = \psi(\lambda)\Delta\epsilon'_{Au}(\lambda, t) + \phi(\lambda)\Delta\epsilon''_{Au}(\lambda, t) + \xi(\lambda)\Delta\epsilon'_O(\lambda, t), \quad (2.37)$$

onde os sobrescritos linha e duas linhas indicam a parte real e a imaginária, respectivamente, e $\psi(\lambda)$, $\phi(\lambda)$ e $\xi(\lambda)$ são os coeficientes espectrais calculados numericamente pelo método de elementos finitos [75].

Os valores de $\Delta T/T$ simulados (veja capítulo 7) foram obtidos com $g_O = 0,8$ $g = 1,76 \times 10^{16}$ $\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$ e $\eta = -7 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

3. AMOSTRAS

3.1 Amostras de Nanobastões de Ouro

Os nanobastões de ouro utilizados nesta tese foram sintetizados pela Dra. Claudilene Ribeiro Chaves no Laboratório de Nanomateriais da UFMG, coordenado pelo Prof. Luiz Orlando Ladeira. Algumas amostras foram crescidas pela Prof^a. Livia Siman, também na UFMG. Foram utilizados dois métodos de sínteses distintos, método por semente e método por crescimento direto.

3.1.1 Método por semente

No método por semente [77], inicialmente é preparado a solução semente com a mistura do surfactante CTAB (Brometo de Cetil Trimetil Amônio) com HAuCl_4 e depois essa solução é adicionada à solução de crescimento, como descrito a seguir.

Solução semente: em 10 mL de água ultrapura foram misturados 0,1 g de CTAB com 0,5 mL de HAuCl_4 (0,02 M). A solução é agitada e depois são adicionados 0,5 mL de NaBH_4 gelado (0,01 M), o que resulta na formação de uma solução amarelo-marrom. A agitação vigorosa da solução de semente é continuada por 2 min. Após a solução ter sido agitada ela é mantida a 25 °C. Esse procedimento gera nanopartículas esféricas de aproximadamente 3 nm de raio.

Solução de crescimento: 1,8 g de CTAB e 1,0 mL de oleato de sódio (NaOL) (0,1 M) foram dissolvidos em 50 mL de água morna (60 °C). A solução foi resfriada até 30 °C, e depois foram adicionados 2,4 mL de AgNO_3 (4 mM). Em outro balão contendo 50 ml de água ultrapura, foram adicionados 0,5 mL de HAuCl_4 (0,01 M). As soluções foram misturadas e após algum tempo a solução ficou incolor. Uma pequena quantidade de HCl (37% em peso de água) foi introduzida para ajustar o pH. Após mais 15 minutos de agitação lenta, foram adicionados 400 μL de ácido ascórbico e a solução foi agitada por alguns segundos.

Para o crescimento, foram injetados 160 μL da solução de sementes na solução de crescimento. A solução final foi mantida no escuro por aproximadamente 12 h e as nanopartículas foram isoladas por centrifugação.

3.1.2 Método por crescimento direto

A síntese por crescimento sem semente é discutida em detalhes por *Wang et al.* [78]. A solução de crescimento é obtida pela mistura controlada de solução aquosa de AgNO_3 , HAuCl_4 e CTAB com solução de álcool resveratrol a temperatura de 25 °C-30 °C. Adicionando solução aquosa de NaBH_4 inicia-se o crescimento dos nanobastões. Em seguida a solução é mantida aquecida em água na temperatura de 70 °C por 6 hs.

3.1.3 Caracterização das amostras

Os espectros de absorção de todas as amostras de nanobastões de ouro utilizadas nesse trabalho estão mostrados na figura 3.1. Os picos em destaque são identificados como os plasmons de superfície transversal (TSP) e longitudinal (LSP), como descrito na seção 2.2. Como já mencionado para as amostras descritas nos resultados de fotoluminescência, o TSP está em torno de 520 nm, que em nossas amostras varia muito pouco devido a pequena variação de larguras dos nanobastões, enquanto o LSP é muito sensível ao comprimento do nanobastão, e o pico se desloca para o vermelho com o aumento do comprimento do nanobastão. Para comprimentos de onda próximo ao TSP também ocorre excitação de elétrons pela transição interbanda do ouro, da banda de valência (banda d) para a banda de condução (banda sp) em aproximadamente 515 nm. Ambos os processos estão em sobreposição nos espectros de absorção apresentados. O alargamento dos picos é principalmente do tipo inhomogêneo, devido à distribuição de tamanhos (razão de aspecto) dos nanobastões. As amostras estão nomeadas de acordo com a posição em comprimento de onda do plasmon longitudinal no espectro (tabela 3.1).

Para as amostras NR625 e NR890 foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão. As dimensões médias dos nanobastões são obtidas da distribuição de tamanhos retirados das imagens de microscopia eletrônica. A figura 3.2 mostra a distribuição de tamanhos para amostra NR625, o diâmetro e o comprimento médio são obtidos através do ajuste de uma gaussiana. As dimensões das outras amostras foram obtidas pela análise da posição e largura do plasmon longitudinal utilizando a teoria de espalhamento de Mie-Gans [79], veja seção 2.2.1.

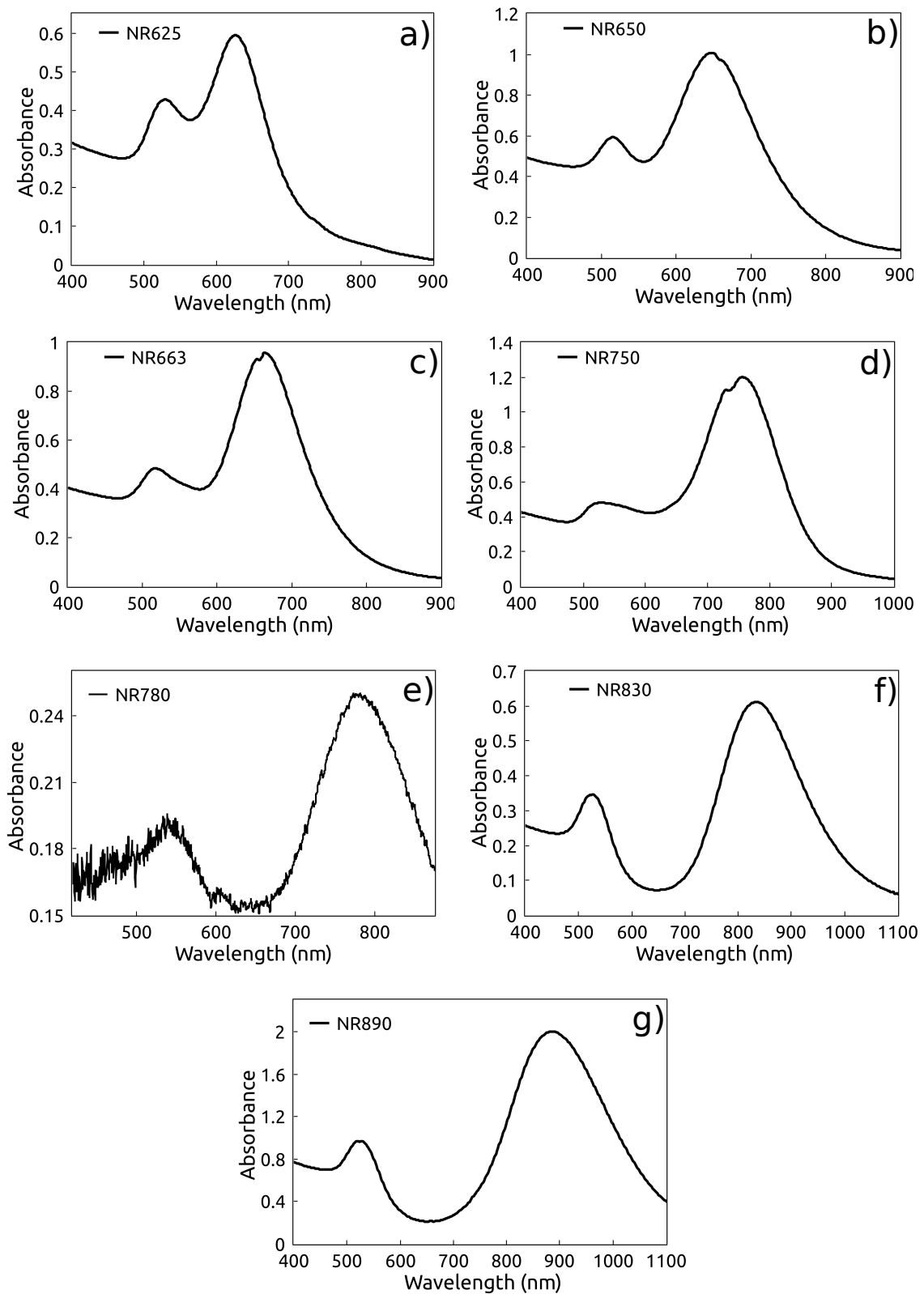


Fig. 3.1: Espectro de absorção de amostras de nanobastões de ouro estudados no doutorado. Na nomenclatura das amostras, os números após NR representam a posição do plasmon longitudinal (LSP).

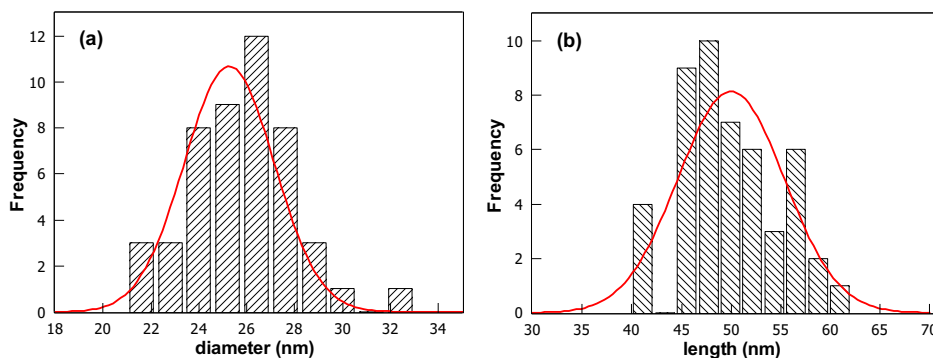


Fig. 3.2: Distribuição de tamanhos do diâmetro e comprimento da amostra NR625 de razão de aspecto 1,9.

Tab. 3.1: Nomenclatura e dimensões das amostras utilizadas nesse estudo. Os valores para as amostras NR625 e NR890 foram obtidos por imagens TEM, para as outras amostras foram obtidos pela análise da posição do plasmon longitudinal no espectro de absorção [79].

Amostra (nm)	λ_{LSP} (nm)	Razão de Aspecto	Diâmetro (nm)	Comprimento (nm)	Concentração (nM/L)
NR625	625	1,9	26	50	0,6
NR650	650	3	10	30	1,4
NR663	663	3,1	10	31	1
NR750	750	3,7	10	37	1
NR780	780	4,6	8	37	-
NR830	830	4,3	10	43	0,5
NR890	890	4,2	8,5	36	2,6

Os nanobastões são armazenados em meio aquoso na presença de CTAB, na geladeira a uma temperatura aproximadamente de 10 °C. Para realizar os experimentos a solução é centrifugada e os nanobastões são re-suspensos em água para retirada do CTAB.

As amostras foram caracterizadas por medidas de absorção linear utilizando um espectrofotômetro UV-vis NIR spectrometer (Shimadazu UV-3600) em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm. Para as medidas de transmissão transiente foi usado uma cubeta de caminho óptico de 1 mm.

Para algumas das amostras as distribuições de tamanho foram obtidas por medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Foram feitas imagens TEM dos nanobastões secos, depositados em grade de microscopia, utilizando o microscópio *Tecnai G2-20-SuperTwin FEI - 200 kV* do Centro de Microscopia da UFMG.

As amostras obtidas apresentam diferentes diâmetros e comprimentos, variando a razão de aspecto de 2 a 4,3. Os detalhes das amostras estão apresentados na tabela 3.1.

3.2 Arranjos de Nanocristais (Nanocrystal Assemblies)

O estudo dessas amostras foi realizado em colaboração com o grupo da Profa. Marie-Paule Pileni do Saclay Institute of Matter and Radiation (CEA-IRAMIS) na França. A síntese e caracterização das amostras foram realizadas pelo grupo da Profa. Marie-Paule Pileni. A síntese de arranjos de nanocristais de forma organizada chamado de supracristais é visto nos trabalhos do grupo da Profa. Marie-Paule Pileni *et al.* [80, 81]. Estudamos supracristais com três tipos de nanopartículas: nanopartículas de ouro, nanopartículas de ferrita e nanopartículas compostas de ferrita e ouro (ovos) em uma matriz orgânica.

Apresentamos a seguir uma breve descrição da síntese e caracterização ótica das amostras com cada tipo de nanopartícula.

Supracristal com nanopartículas de ouro: Foram utilizadas nanopartículas de ouro com raio $r \simeq 2,75$ nm e distribuição de tamanho de 5% revestidas com $C_{18}H_{37}SH$ dispersas em tolueno, produzidas pelo método Stucky [82]. Para produzir os arranjos das nanopartículas de Au na matriz orgânica, a solução de nanopartículas é misturada ao isopropanol que é um solvente ruim para cadeias de alquila, o que causa uma variação súbita nos parâmetros de solubilidade e favorece o crescimento homogêneo e organizado de aglomerações dos nanocristais. Supracristais com estrutura *fcc* é obtido controlando os tempos de nucleação e crescimento, as nanopartículas crescem aglomeradas em estruturas hexagonais compactas. Para manter as estruturas de nanocristais em solução por um longo tempo, é preciso limitar o tamanho dos arranjos. Foi utilizado os tempos do processo de nucleação e crescimento de $t_1 = 10$ h e $t_2 = 8$ min respectivamente. Foram obtidos arranjos esféricos com diâmetro médio de 160 ± 50 nm. No final da síntese, a solução coloidal é dispersa em água.

Apresentamos resultados para nanoestruturas dispersas em tolueno, contendo nanocristais de Au com raio de $r \simeq 2,75$ nm revestidos com 1-octadecano-tiol ($C_{18}H_{37}SH$), com distribuição de tamanho de 5%. A figura 3.3 mostra os resultados da caracterização do supracristal de ouro (essas caracterizações foram realizadas pelo grupo da Profa. Marie-Paule Pileni *et al.* [80, 81]). Na parte A está a imagem TEM de partículas esféricas com diâmetro médio de 160 ± 50 nm. As fig. 3.3(B-D) mostram os padrões de transformada de Fourier (FFT) das regiões marcadas na imagem TEM indicando a organização local dos nanocristais. A imagem TEM de deposição de

uma gota da solução coloidal mostra que os nanocristais de Au estão bem ordenados em uma rede hexagonal compacta, fig. 3.3(E), um supracristal. As figuras 3.3(F-G) mostram os espectros de absorção experimental e calculados, respectivamente. A absorbância medida mostra um pico em torno de 600 nm, que é atribuído ao modo fotônico do arranjo (coletivo), uma vez que sua posição espectral depende linearmente com o tamanho do supracristal [81]. Para simular o espectro experimental são considerados a absorção e o espalhamento das nanopartículas de ouro. Na simulação foi considerado um arranjo bidimensional de nanoesferas de ouro de forma circular, a seção de choque de absorção e espalhamento do ouro e o feixe foi tratado como onda plana [75,81].

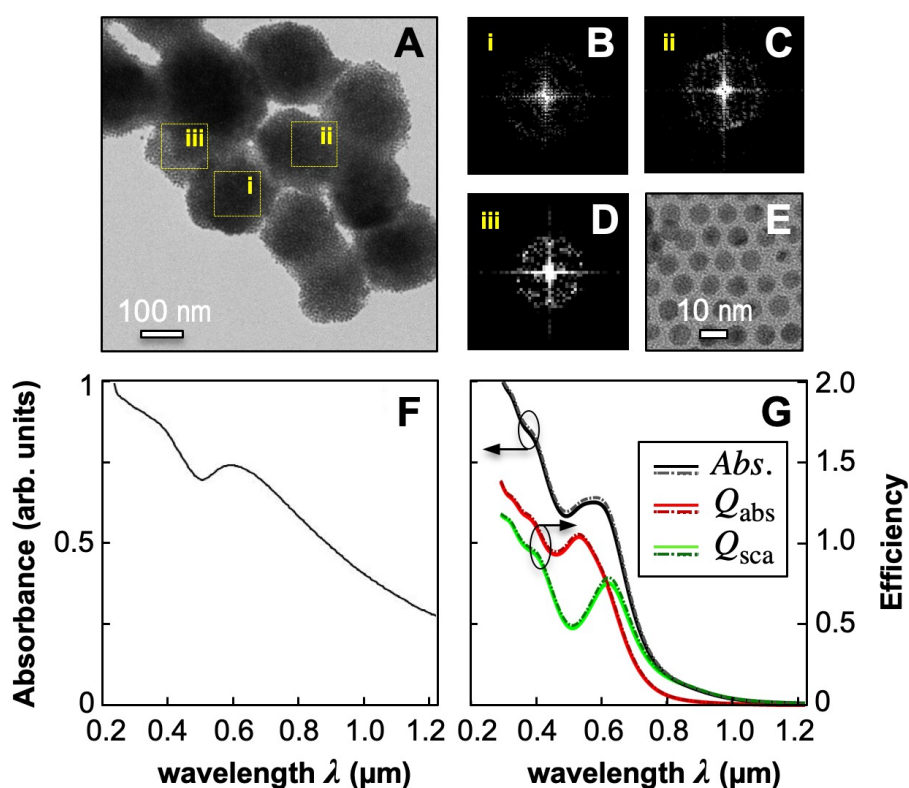


Fig. 3.3: (A) Imagem TEM dos arranjos de nanocristais de Au. (B)-(D) Padrões FFT dos arranjos individuais, correspondentes às áreas marcadas em (A). (E) imagem TEM de uma gota da solução coloidal das nanopartículas de Au. (F, G) Espectros de absorção da amostra, experimental (F) e simulado (G). Retirada da referência [75].

Supracristal com ferrita Fe_3O_4 : Na síntese de suprapartículas de Fe_3O_4 , é utilizado uma solução coloidal de nanocristais de 10 nm de Fe_3O_4 revestido com ácido oléico disperso em clorofórmio e misturado com brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB) dissolvido em água. Após agitação, a emulsão é estabilizada com solução de etilenoglicol contendo polivinilpirrolidona. Em seguida a solução é aquecida sob atmosfera de nitrogênio e o arranjo de nanocristais

resultantes é lavado e disperso em solução aquosa, formando colóides estáveis.

Supracristal com ovos de Au/Fe₃O₄: Na síntese do supracristal de Au/Fe₃O₄ foram utilizados 6 mg de nanocristais de Fe₃O₄ de 6,5 nm e 1 mg de nanocristais de Au que foram dispersos em um solvente misto com 300 μ L de clorofórmio e 8 μ L de octadeceno e adicionados a uma solução aquosa contendo 18 mg de DTAB. A emulsão é aquecida a 70 °C em atmosfera de nitrogênio e mantida a esta temperatura por 15 minutos para evaporar a fase interna de clorofórmio. A suspensão foi deixada resfriar até à temperatura ambiente. Os arranjos de nanopartículas resultantes foram lavados duas vezes com etanol e redispersos em água DI.

A figura 3.4 mostra as imagens TEM dos arranjos esféricos de supracristais de ferrita e de ovos de Au/ferrita, respectivamente. O padrão de difração de raios X (no inset) confirma que as nanopartículas de ferrita estão organizadas em uma rede hexagonal compacta (fig. 3.4 A). E a figura 3.4 B mostra a formação do núcleo binário (Fe₃O₄)Au₁₃ dos supracristais com ovos de Au/ferrita.

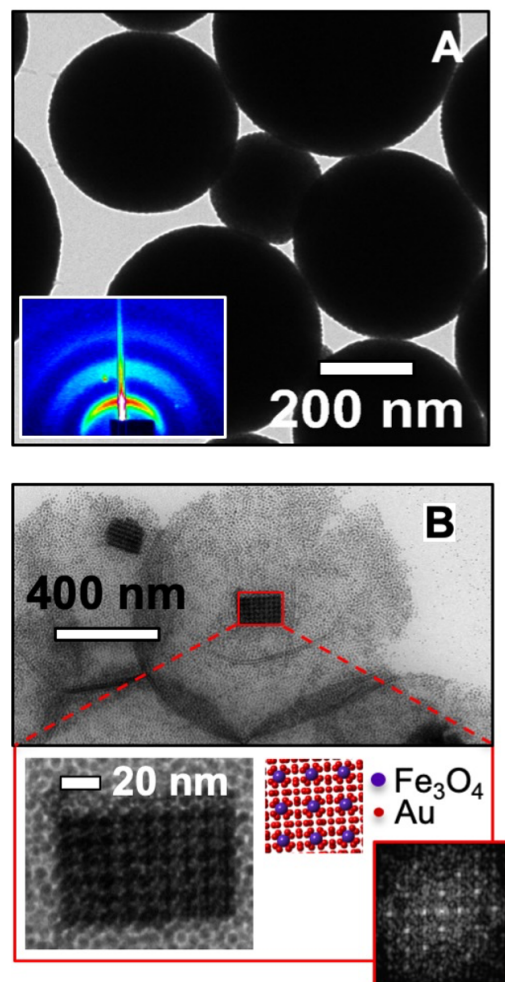


Fig. 3.4: (A) imagem TEM dos arranjos de nanocristais para a amostra de supracristais de ferrita. (B) imagem TEM dos arranjos de nanocristais para a amostra de supracristais com ovos de ferrita. O insert em (B) mostra a estrutura do núcleo na uma ampliação da imagem TEM (painel esquerdo), e o padrão FFT e um esboço do núcleo binário $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{Au}_{13}$ do supracristal (painel direito).Retirada da referência [75].

4. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 Espectroscopia Resolvida no Tempo

As técnicas de espectroscopias resolvidas no tempo permitem estudar a dinâmica eletrônica em estados excitados em amostras excitadas por um pulso de laser forte. Desde a década de 80, inúmeros trabalhos foram realizados para a compreensão dos fenômenos físicos dependentes do tempo incluindo desde reações fotoquímicas [83] até dinâmica de portadores em cristais bidimensionais [84]. Em nossos estudos, utilizamos a espectroscopia de transmissão resolvida no tempo através do arranjo experimental do tipo excitação e prova [85].

A figura 4.1 mostra a geometria típica desse tipo de montagem experimental. Um pulso laser de excitação (mais intenso) incide na amostra (*pump*) e promove portadores para estados excitados, e em seguida um segundo pulso de prova (*probe*) com um atraso temporal controlado τ em relação ao pulso de excitação, é usado para medir a transmissão diferencial $\Delta T(\tau)/T$, como na equação 4.1:

$$\frac{\Delta T(\tau)}{T} = \frac{T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{on})(\tau) - T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{off})}{T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{off})}, \quad (4.1)$$

onde $T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{off})$ é a medida da transmissão do probe antes do pump excitar a amostra e $T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{on})$ é a medida da transmissão do probe após o pump excitar a amostra.

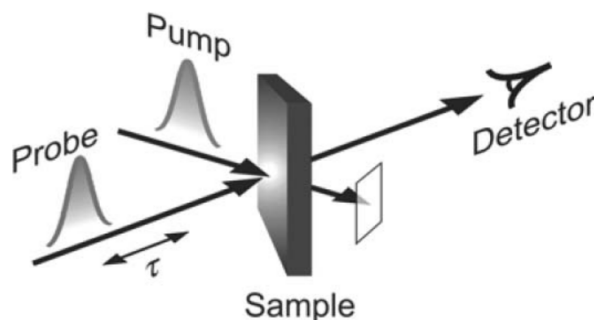


Fig. 4.1: A transmissão do feixe de prova é medida em função do atraso temporal entre os pulsos de excitação e prova. O feixe de excitação é descartado. Figura retirada da referência [86].

O pulso de excitação cria uma diferença de população ΔN entre os níveis envolvidos na transição dado pelo coeficiente de absorção do material $\alpha = \sigma \Delta N$, onde σ é a seção de choque de absorção. Considerando um decaimento exponencial a absorção varia de acordo com a relação [87]:

$$\alpha(\tau_d) = \alpha_0 + \Delta\alpha e\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \quad (4.2)$$

onde $\Delta\alpha$ é a variação do coeficiente de absorção devido a excitação, e T_1 é o tempo de relaxação dos portadores no nível excitado. Nos experimentos para obtenção do tempo T_1 é necessário que a duração dos pulsos de prova e de excitação sejam muito menores que o tempo de relaxação do estado excitado ($\tau \ll T_1$), dessa forma a energia medida do feixe de prova transmitida através da amostra $E(\tau)$ é dado por [87]:

$$E(\tau) \approx E_0 + AW\Delta\alpha d e\left(\frac{-\tau}{T_1}\right) \quad (4.3)$$

onde E_0 é a energia do feixe de prova na ausência do feixe de excitação, A é a seção transversal do feixe, W é a densidade de energia do feixe de prova e d é a espessura da amostra.

4.2 Espectroscopia de excitação e prova não degenerada

Para as medidas iniciais de absorção resolvida no tempo, conjuntamente com o então aluno de doutorado Thonimar Vieira Alencar implementamos no Laboratório de Biofotônica da UFMG, a montagem de espectroscopia de excitação e prova não degenerada (utilizando diferentes comprimentos de onda para o feixe de excitação e feixe de prova), como mostrado na figura 4.2. A fonte de luz é um laser Ti:Safira, sintonizável de 680 nm a 1080 nm, com pulsos ultracurtos de 150 fs e taxa de repetição de 80 MHz. Na saída do laser utilizamos uma placa de meia onda seguida de um polarizador para controlar a potência a ser utilizada. Através de um divisor de feixe o laser em 820 nm foi separado em dois feixes na razão de potência 1:4 seguindo os dois caminhos indicados. A excitação é produzida incidindo o laser fundamental em um cristal BBO (β -Barium Borate) com propriedades óticas não lineares, gerando um feixe com o dobro da frequência por geração de segundo harmônico (SHG), e em seguida é modulado por um modulador mecânico em 1 kHz. O feixe de prova é refletido por um cubo retrorefletor

posicionado sobre um estágio de translação denominado de linha de atraso, que ao movimentar gera um atraso temporal entre os feixes de prova e de excitação. Ambos feixes se encontram no espelho dicróico e seguem colineares e são focalizados na amostra por uma objetiva *Olympus Lucplan 40X/0.75 NA*.

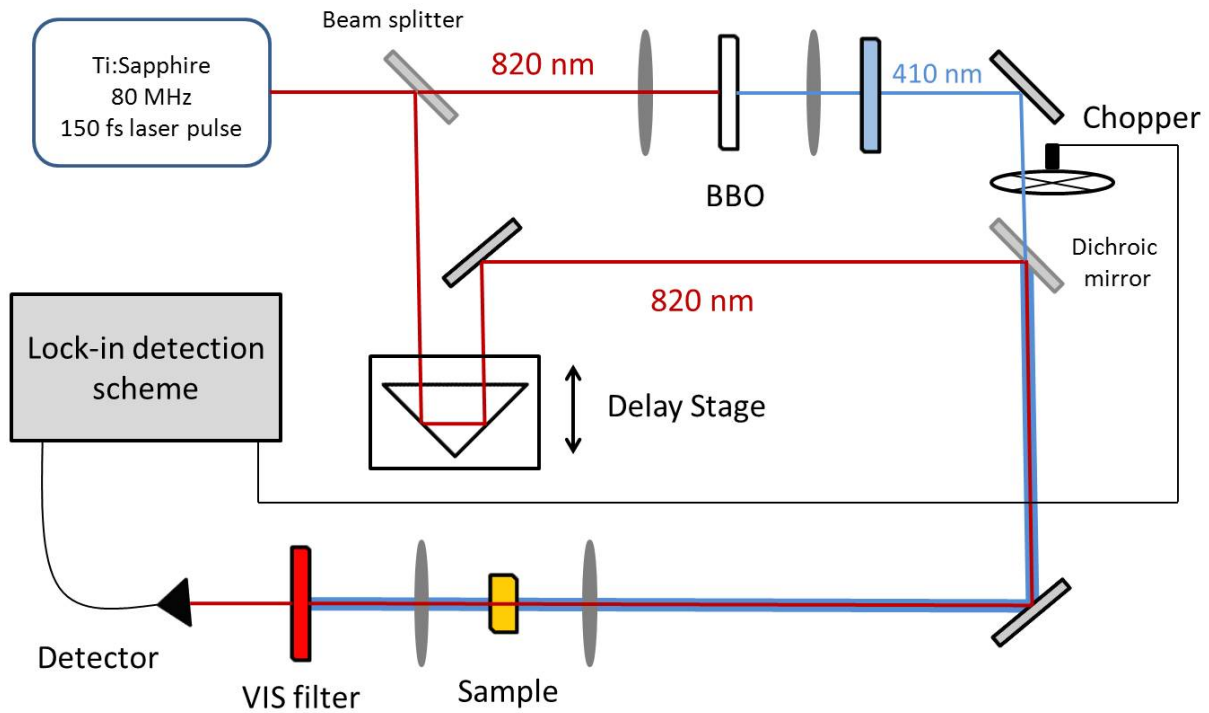


Fig. 4.2: Esquema da montagem de excitação e prova não degenerada implementado durante o doutorado no Laboratório de Biofotônica da UFMG. O feixe de excitação em 410 nm e prova em 820 nm.

Os feixes transmitidos pela amostra são coletados e colimados por uma lente, a excitação é descartada por um filtro passa banda e o feixe de prova é focalizado em um sensor de silício. O sinal é amplificado e filtrado por um amplificador lock-in (SR830 da *Stanford Research System*) sincronizado por um modulador mecânico que opera na frequência de 1 kHz. Nessa configuração o sinal de saída do lock-in é a transmissão diferencial do feixe de prova, ΔT , após atravessar a amostra. Este sinal decai exponencialmente com o tempo como mostrado na equação 4.2. Cada medida é obtida na seguinte sequência: o estágio movimenta o cubo retrorefletor mudando a diferença de tempo τ entre os pulsos de excitação e prova, e em seguida o *Lock-in* registra o sinal fazendo médias em um determinado tempo, o processo se repete para cada tempo τ . A relação sinal ruído é minimizada aumentando o tempo de integração do lock in. Vale ressaltar que nessa configuração, para nanobastões de ouro que apresentam um sinal de baixa intensidade as medidas são bastante demoradas. As medidas, para um intervalo de tempos de atraso τ de

100 ps duravam até 10 hs.

A resolução temporal da montagem experimental é dada pela largura do pulso do feixe de prova incidente na amostra. A largura do pulso foi medida pela técnica de autocorrelação interferométrica [88]. O sinal de intensidade da autocorrelação é mostrado na figura 4.3, onde através de ajuste por uma função gaussiana encontramos a largura de 160 fs.

Para essa montagem foi implementado o programa de controle e aquisição de dados utilizando a linguagem *LabView*. O programa controla a aquisição do sinal de saída do Lock-in e da posição do cubo retrorrefletor dado pelo estágio de translação. A automação é essencial para permitir a coleta segura de dados, a reprodutibilidade, e também tornou mais prática as medidas de longa duração.

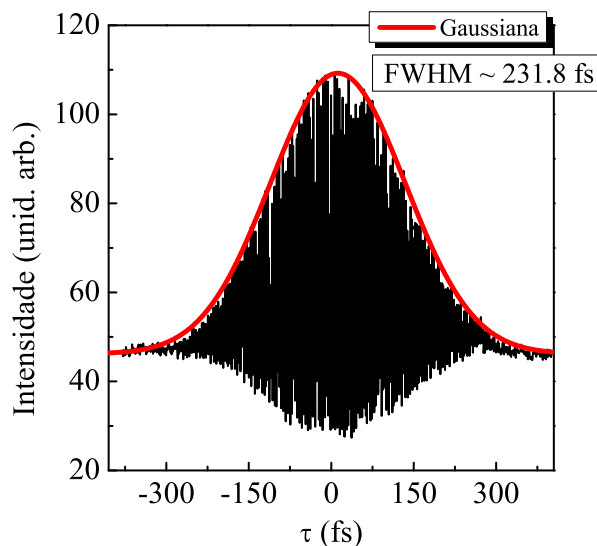


Fig. 4.3: Resultado da medida da intensidade de autocorrelação interferométrica em função do atraso temporal entre dois pulsos do laser, largura a meia altura do laser fundamental é menor que a envoltória da autocorrelação por um fator de $\sqrt{2}$. Para laser em 800 nm a largura do pulso é de 160 fs.

4.3 Excitação e prova com feixe de prova branco

Para mapear a dinâmica dos estados excitados em várias energias, utilizamos um pulso laser de espectro largo que cobre da região espectral do visível ao infravermelho como feixe de prova, chamado de feixe branco. O feixe branco é gerado por processos não lineares, principalmente auto-modulação de fase, quando um pulso laser ultracurto e intenso é focado em um material transparente. A origem física do fenômeno é a variação não linear do índice de refração no meio

material devido ao campo elétrico intenso. A variação temporal da intensidade do laser gera um pulso alargado em espectro, chamado de supercontínuo [89,90],

As medidas da transmissão diferencial ΔT com feixe de prova do visível ao infravermelho próximo (branco) e pulsos ultracurtos, foram realizadas em colaboração com o grupo do Prof. Giulio Cerullo e do Dr. Cristian Manzoni do Laboratory for IR-VIS Ultrafast Spectroscopy da Politecnico di Milano, de 2016 a 2017 durante o meu trabalho de doutorado Sanduíche.

A fonte utilizada foi um laser Ti:Safira seguido por um amplificador ótico paramétrico regenerativo, gerando um feixe laser com taxa de repetição de 1 kHz centrado em 800 nm e pulsos de 100 fs. O OPA tem três estágios: no primeiro o pulso é alargado em um fator de 10^3 , em seguida amplificado pelo laser Ti:Safira e por último é comprimido por um compressor baseado em grades de difração (esse é um dos processos que levou ao Nobel de física de 2018 [91]).

A figura 4.4 mostra o esquema da montagem implementada. O feixe fundamental em 800 nm do laser amplificado de *Ti:Safira* é dividido em dois caminhos usando um divisor de feixes (BS) com 120 μm de espessura revestido com Inconel. O feixe de excitação em 400 nm é obtido pelo processo de geração de segundo harmônico (SHG) pelo feixe fundamental focado em um cristal βBBO (β borato de bário), indicado em azul na figura. O infravermelho excedente é bloqueado por um filtro passa banda e o SHG é refletido por um cubo retro-refletor montado sobre um estágio de translação (Physik Instrumente GmbH, modelo M-511.DD com resolução temporal de 0,66 fs), denominado de *delay line* na figura 4.4, que é responsável por gerar o atraso temporal da excitação em relação ao feixe de prova. O SHG é modulado em 500 Hz por um modulador mecânico.

O feixe de prova branco de espectro largo indicado pela linha colorida verde-amarelo é obtido por processos não lineares de geração de supercontínuo [89]. O laser fundamental em 800 nm é focado em um cristal de safira ou Yb:YAG gerando um espectro largo no visível (430 nm a 700 nm) e no IR (850 nm a 1000 nm), como visto na figura 4.5.

Os feixes de excitação e prova são focados na amostra por uma lente convergente de $f = 500$ mm e espelho concavo metálico de 250 mm, respectivamente. As nanopartículas em meio aquoso são inseridas em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 mm. A excitação é bloqueada por uma íris que permite a passagem apenas do feixe de prova, coletado e colimado por um par de lentes de $f = 50$ mm e focado em um espectrômetro Princeton Instruments (Acton

Sp2150). A aquisição do espectro de transmissão diferencial é feita por um arranjo linear de diodos (*linear photodiode array*, PDA) da Hamamatsu (S8381) com 1024 pixels. Um conversor analógico-digital (operando em 2 MHz e 16 bit de resolução) em conjunto com uma placa PCI em um computador faz a aquisição em $700 \mu\text{s}$, permitindo a leitura do espectro com taxa de repetição de 1 kHz. Essa eletrônica foi projetada para leitura rápida e com baixo ruído pela empresa Entwicklungsbüro G. Stresing.

O sinal medido é armazenado na memória do computador, que pode fazer os cálculos de $\frac{\Delta T}{T}$, estatísticas e gráficos dos dados. O sinal TTL sincronizado com o trem de pulsos gerado na saída do laser é usado para a sincronização das medidas realizadas pelo computador. O software obtém a variação $\Delta T(\tau) = T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{on})(\tau) - T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{off})$, verificando a variação de sinal alto $T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{on})$ e sinal baixo $T_{\text{probe}}(\text{pump} - \text{off})$ do feixe de prova, para um valor de atraso temporal τ . A transmissão diferencial é medida várias vezes e é calculada a média para aumentar a razão sinal ruído. O sinal é calculado como na equação 4.1.

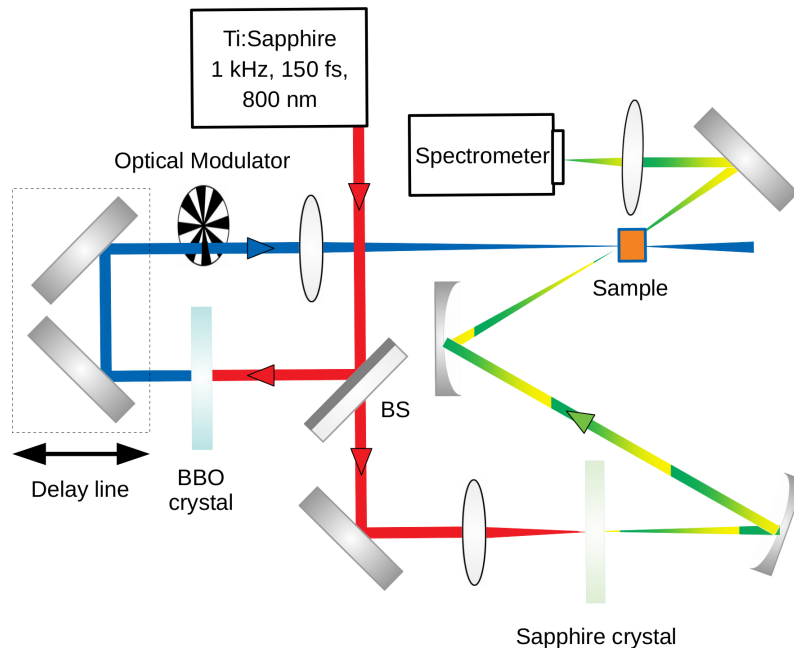


Fig. 4.4: Montagem da técnica de excitação e prova com espectro largo no visível e infravermelho, com possibilidade de excitação em 400 nm e 800 nm.

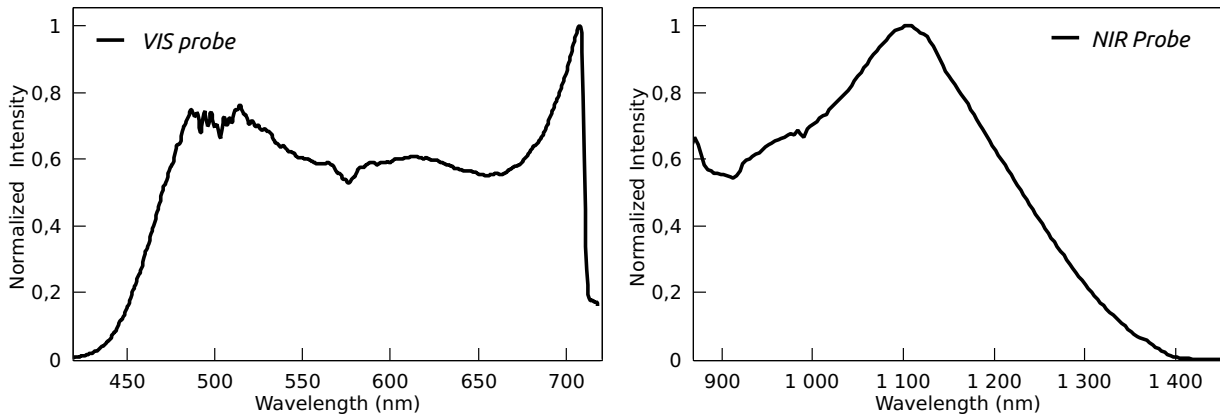


Fig. 4.5: Espectro largo do feixe de prova branco no visível e infravermelho, gerado por processos não lineares, incidindo o feixe fundamental em um cristal de safira ou Yb:YAG.

4.3.1 Resolução temporal

O perfil temporal do pulso de excitação e de prova determinam a resolução temporal do sistema. Os pulsos na saída do laser em 800 nm tem largura temporal de 100 fs, mas são alongados devido à dispersão (*chirp*) ao atravessar filtros, lentes ou o substrato onde se encontra a amostra. O pulso de excitação em 400 nm é alargado na geração de segundo harmônico no cristal de BBO, o mesmo acontece na geração de branco do feixe de prova quando o fundamental é focado no cristal de safira. Nesse último caso, a dispersão do pulso é bem diferente dependendo da região do espectro analisada. Na região do infravermelho, a dispersão é pequena e o pulso mais curto, comparado com a região do UV onde a dispersão é maior, e o pulso é mais alargado.

A resolução temporal do sistema é obtida pela correlação dos pulsos de excitação em 400 nm e de prova no visível, na posição que incidem na amostra. A estimativa é feita ajustando uma função que é a convolução de uma exponencial e uma gaussiana, no gráfico de $\Delta T/T$ como exemplificado na figura 4.6 para nanobastões com pico do LSP em 750 nm. A curva em vermelho é o ajuste aos dados experimentais (pontos pretos), e a curva em azul é a correlação de ambos os pulsos. A largura a meia altura determina a resolução. Como o pulso do feixe de prova branco é mais alargado na região mais próxima do UV, o ajuste foi feito escolhendo a região do espectro no visível em 480 nm, com resolução temporal de 280 fs.

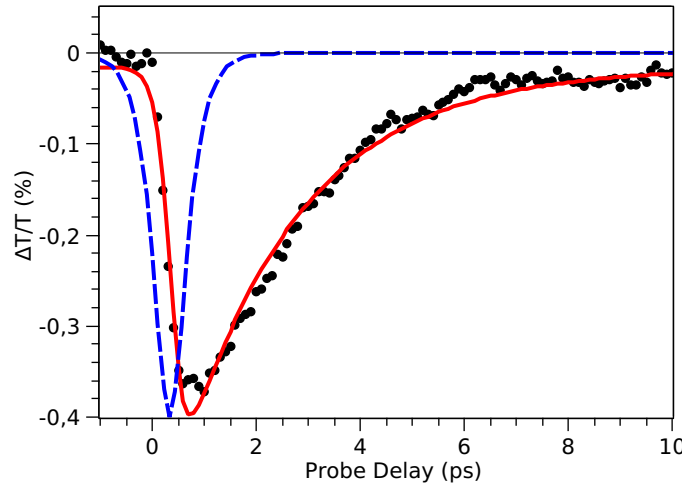


Fig. 4.6: A curva em vermelho é o ajuste da função convolução de uma gaussiana com uma exponencial a evolução temporal de $\Delta T/T$ na amostra NR750, com feixe de prova em 480 nm. A curva em azul é a correlação dos pulsos, a largura a meia altura determina a resolução temporal de 280 fs.

4.4 Medidas de Fotoluminescência e PLE

As medidas de fotoluminescência com excitação por dois fótons e fotoluminescência de emissão (PLE), foram coletadas pela montagem mostrada na figura 4.7 que implementei no Laboratório de Biofotônica da UFMG. A amostra é excitada de 720 nm a 1050 nm utilizando o laser de Ti:Safira usado na montagem de excitação e prova, o laser passa por um cristal acusto-ótico para controle do *chirp* do pulso e da potência de pico média, intensificando a absorção por dois fótons que por ser um efeito ótico não-linear é amplificado pela potência de pico. Em seguida é focalizado na amostra por uma objetiva *Olympus UPLFLN 10x/0,3 NA*. A amostra é colocada em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico. A luz emitida é coletada lateralmente por uma objetiva *Olympus Lucplan 40X/0.75 NA* e após colimada é focada em uma fibra ótica acoplada ao espectrômetro (303i-B da *Andor Technology Shamrock*). O laser de excitação é eliminado por um filtro passa banda no visível de 300 a 650 nm (BG40 Newport).

Os espectros de PLE são obtidos pelo cálculo da intensidade integrada (área sob os espectros de emissão) da fotoluminescência emitida, para a excitação em diferentes comprimentos de onda. Todas as medidas são feitas para uma potência média constante, e o gráfico de PLE é obtido utilizando a área integrada como o eixo y e o comprimento de onda de excitação como o eixo x .

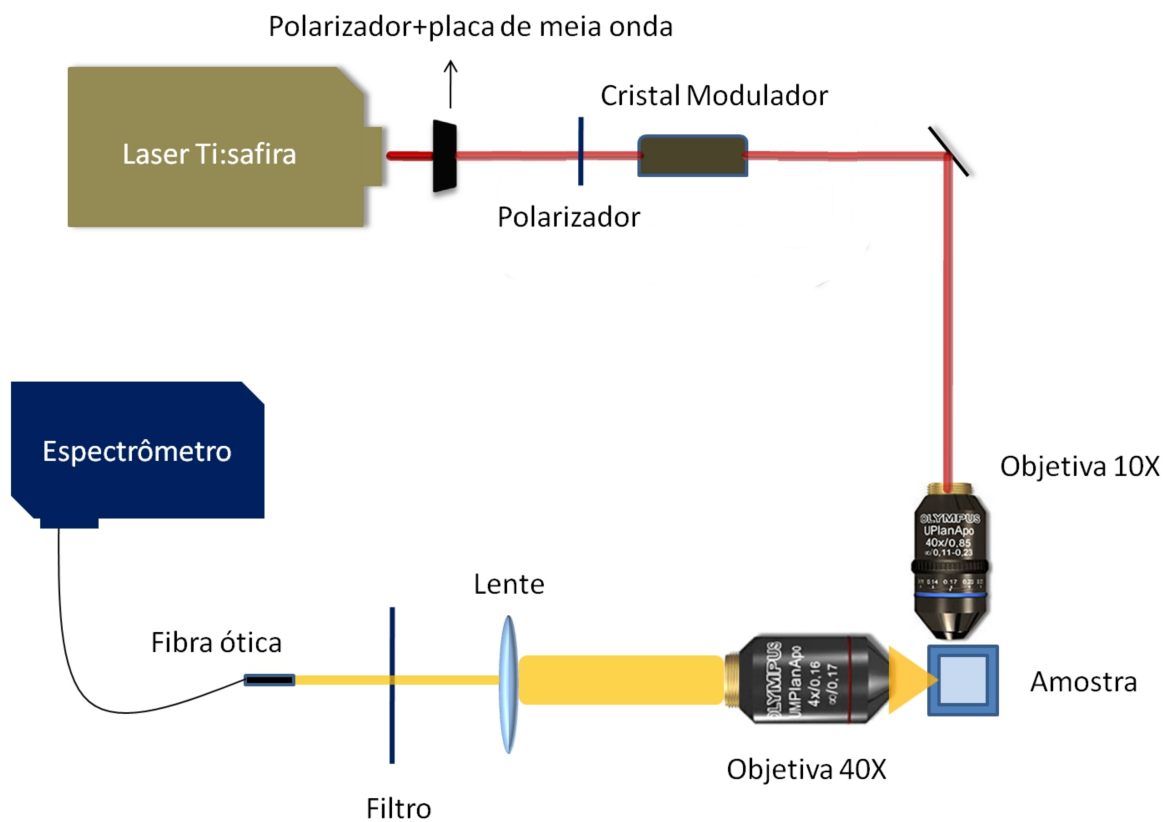


Fig. 4.7: Arranjo experimental montado no Laboratório de Biofotônica na UFMG para obtenção do espectro de fotoluminescência dos nanobastões.

5. FOTOLUMINESCÊNCIA

Neste capítulo apresentamos os estudos da emissão nos nanobastões de ouro, utilizando a montagem descrita na seção 4.4, com o objetivo de observar os efeitos das ressonâncias de plasmons na emissão das nanopartículas.

5.1 Absorção ótica

Inicialmente apresentamos os espectros de absorção por excitação de dois fótons das amostras de nanobastões de ouro em solução utilizadas para as medidas de fotoluminescência (figura 5.1). Os dois picos são devidos a excitação ressonante dos plasmons de superfície transversal (TSP) e longitudinal (LSP).

Em torno de 520 nm identificamos a absorção devido ao plasmon transversal (TSP), e a posição do pico desloca muito pouco, pois a largura dos nanobastões das diferentes amostras são semelhantes. Nesta posição também está sendo excitado a transição interbanda do ouro, da banda de valência (*d-band*) para a banda de condução (*sp band*) em 2,4 eV, ou seja, 515 nm.

Ambos processos estão em sobreposição nos espectros de absorção. Por outro lado, a posição do plasmon longitudinal (LSP) é muito sensível ao comprimento do nanobastão. A figura 5.1 mostra o espectro de absorção de quatro amostras de nanobastões com diferentes comprimentos. O pico desloca para o vermelho com o aumento do comprimento [92]. O alargamento dos picos de absorção é principalmente do tipo inhomogêneo, devido à distribuição de razão de aspecto das nanopartículas e também à presença de nanobastões com diferentes comprimentos [93].

A nomenclatura das amostras usada na tese é definida com as letras NR seguida da posição em comprimento de onda do plasmon longitudinal. Por exemplo, para a amostra com plasmon longitudinal em 835 nm a nomenclatura é NR835 e o espectro de absorção é visto na fig. 5.1, curva em vermelho.

Determinamos a distribuição de tamanhos dos nanobastões NR835 através de imagens de

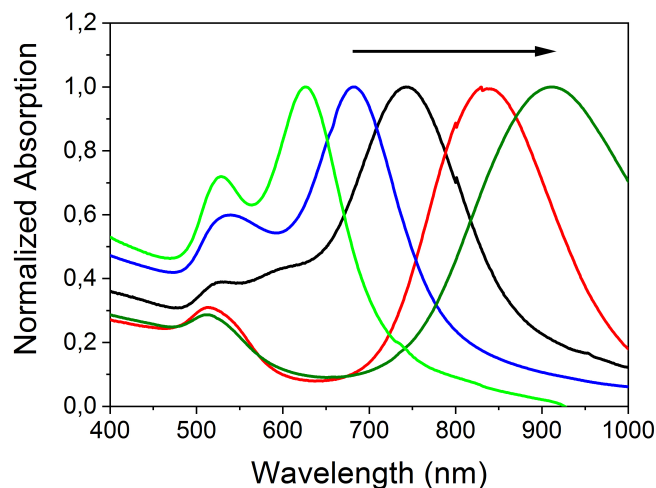


Fig. 5.1: Espectro de absorção de amostras de nanobastões de diferentes comprimentos e largura aproximadamente constante. O pico do plasmon longitudinal desloca para o vermelho com o aumento da razão de aspecto dos nanobastões.

microscopia eletrônica, visto na figura 5.2. Através das imagens de microscopia, obtivemos os histogramas das distribuições de comprimento e de largura do conjunto de nanobastões, como mostrado na figura 5.3. Através do ajuste com uma função gaussiana o comprimento médio obtido é de $L = 33,8 \pm 0,4$ nm, com distribuição de comprimento de $\Delta L = 4,2$ nm e a espessura média é de $D = 8,4 \pm 0,1$ nm com a distribuição de espessura $\Delta D = 0,9$ nm. Assim obtemos para essa amostra a razão de aspecto como $R = \frac{L}{D} = 4$.

Como a distribuição de tamanhos alarga o pico do plasmon longitudinal no espectro de absorção, calculamos a distribuição de comprimento fazendo um ajuste com uma função gaussiana no pico do plasmon longitudinal em 835 nm, e usando a equação 2.7. A largura da distribuição de comprimentos obtida pelo ajuste no plasmon longitudinal é de aproximadamente $5 \pm 0,2$ nm. Esse valor é muito próximo daquele obtido pelas imagens de microscopia eletrônica, a diferença pode ser explicada devido ao alargamento homogêneo do plasmon longitudinal que não foi considerado pelo modelo.

5.2 Espectros de Emissão

A emissão radiativa no ouro tem origem em pontos específicos na zona de Brillouin onde transições interbanda são permitidas. Elétrons excitados acima do nível de Fermi na banda sp recombinam com buracos na banda d na região próxima ao ponto X com energia 1,8 eV (688,8 nm) no ponto L com energia 2,4 eV (516,6 nm). Essas transições são mostradas na

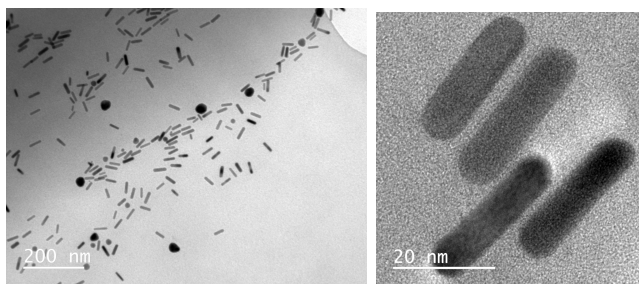


Fig. 5.2: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a distribuição de tamanhos de nanobastões de ouro de comprimento médio $L = 33,8$ nm e espessura média $D = 8,4$ nm.

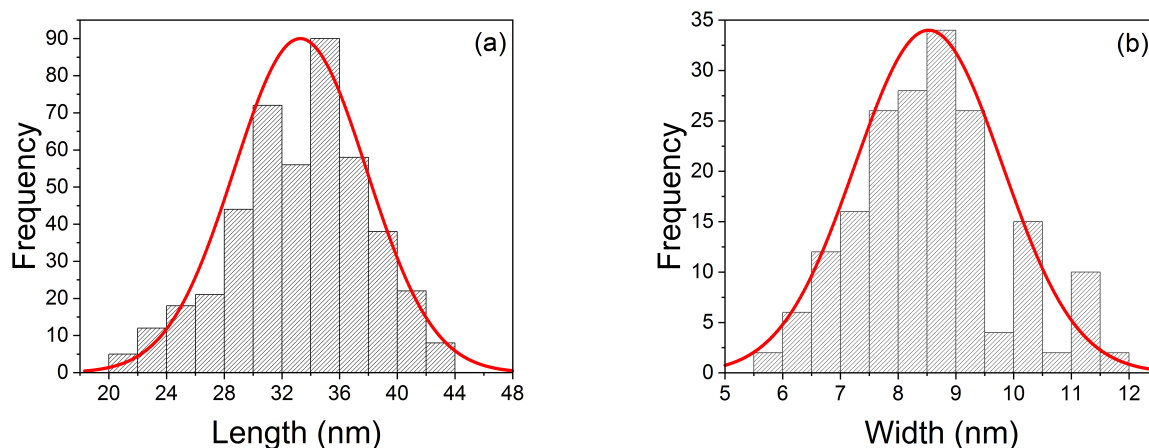


Fig. 5.3: Histogramas das distribuições de tamanhos dos nanobastões de ouro. Os histogramas foram ajustados por gaussianas, com larguras para o comprimentos de $\Delta L = 4,2$ nm e para a espessura de $\Delta D = 0,9$ nm.

figura 2.1 (c).

A figura 5.4 mostra o espectro de emissão da amostra NR740 em solução coloidal (CTAB e água) excitada por dois fótons em 750 nm [94], obtido usando a montagem vista na fig. 4.7. Essa é a amostra que tem o pico do plasmon longitudinal em 740 nm, e o espectro de absorção e visto na figura 5.1 na curva em linha preta. A emissão é coletada como visto no arranjo experimental da figura 4.7.

O espectro de emissão é crescente com o comprimento de onda e bastante largo com um ombro em 425 nm e máximo em torno de 560 nm. O decréscimo de intensidade a partir de 600 nm é também devido ao corte do filtro passa banda usado para bloquear o laser de excitação. O alargamento do espectro de emissão foi explicado por *Boyd et al* [14] em 1986; as transições intrabanda são recombinações de elétrons excitados próximos ao nível de Fermi (banda sp) com buracos da parte superior da banda d . Recombinações com buracos de níveis mais internos da banda d são proibidos pelas regras de transição eletrônica definidas pela aproximação de dipolo.

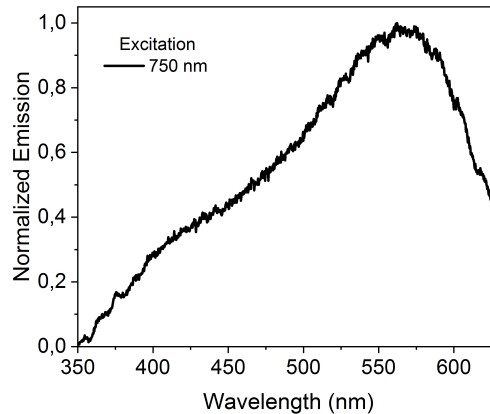


Fig. 5.4: Espectro de emissão de solução de nanobastões com plasmon longitudinal em 740 nm (amostra com a curva de absorção em preto na figura 5.1), excitada por dois fótons em 750 nm.

Entretanto, o acoplamento de plasmons excitados na superfície com um campo oscilante externo, gera um campo evanescente muito intenso perpendicular a essa superfície. Os elétrons excitados da banda d acoplam com o campo evanescente, modificando as regras de transições. Nessa situação é necessário adicionar termos de ordens maiores no cálculo da seção de choque de absorção (quadrupolos). Assim com as regras de transição modificadas os elétrons da banda sp recombinam com buracos mais profundos da banda d , alargando o espectro.

O espectro de emissão dos nanobastões muda muito pouco quando excitado por dois fótons em diferentes energias. A figura 5.5 mostra os espectros de emissão normalizados excitando em 750 nm, 800 nm e 850 nm. Note que a forma do espectro é independente da energia do fóton de excitação. Isso acontece devido à origem da emissão somente na região próxima ao ponto L da zona de Brillouin, como observado na literatura [95]. Os picos em 400 nm e 425 nm são devido ao segundo harmônico gerado pela excitação em 800 nm e 850 nm, respectivamente.

5.3 Fotoluminescência de Excitação - PLE

Para compreender como o plasmon de superfície pode modificar a emissão radiativa dos nanobastões, realizamos medidas de espectroscopia de fotoluminescência de excitação (PLE). Mantendo a potência de excitação constante, as amostras foram excitadas variando o comprimento de onda de 720 nm à 1000 nm. Em seguida a área de cada espectro de emissão foi integrada e plotado junto com os espectros de absorção. As medidas foram realizadas nas amostras NR835, NR740 e NR680 mantendo a fluência do laser constante em todos os espectros

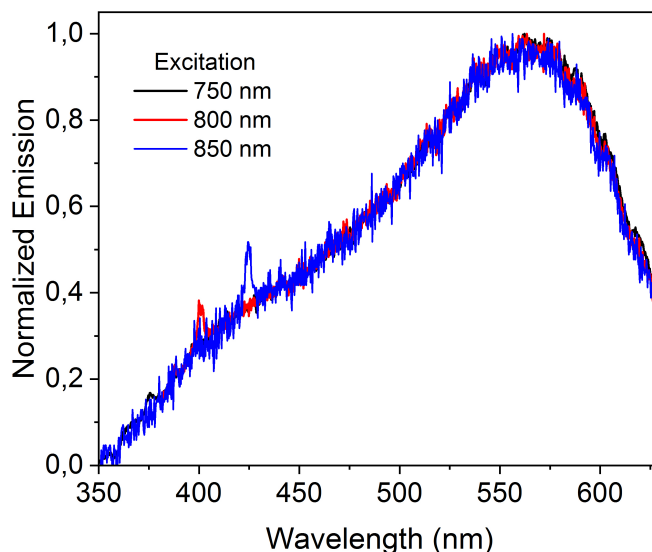


Fig. 5.5: Espectro de emissão de solução aquosa de nanobastões de ouro com plasmon longitudinal em 740 nm, excitado por dois fótons em diferentes regiões do espectro, 750 nm, 800 nm e 850 nm.

adquiridos. Os resultados estão mostrados nas figuras 5.6, 5.7 e 5.8.

As medidas de PLE mapeiam a dependência do espectro de emissão integrado de 350 nm a 700 nm com a posição do pico do plasmon longitudinal de superfície, veja a parte (a) das figuras 5.6, 5.7 e 5.8. Para todas as amostras, observamos que quando a excitação é ressonante com a posição do LSP a intensidade de emissão é amplificada pelo campo na superfície da nanopartícula. Assim tanto a emissão quanto a absorção são amplificadas. As medidas de PLE para todas as amostras mostram que o processo da amplificação da emissão é similar para todas as razões de aspecto da nanopartícula estudadas. Excitando em ressonância com o plasmon longitudinal de superfície, dois processos podem ocorrer simultaneamente: a excitação dos plasmons de superfície, consequentemente amplificando a emissão, e o aumento da absorção por dois fótons pela nanopartícula devido ao acoplamento da luz incidente com os plasmons.

A dependência da emissão com a potência de excitação está mostrada na parte (b) das figuras 5.6, 5.7 e 5.8. Esse tipo de medida é importante pois mostra detalhes da natureza da interação da luz com o metal. Na absorção por dois fótons, que é um processo não linear de segunda ordem, é esperado uma inclinação de 2. Em todas as medidas a inclinação das curvas variam entre 1,3 e 1,6, mostrando que mais de um tipo de processo de absorção está acontecendo simultaneamente. Uma possível explicação é que o laser no infravermelho excita os plasmons de superfície, que é um processo linear e ao mesmo tempo o processo de absorção

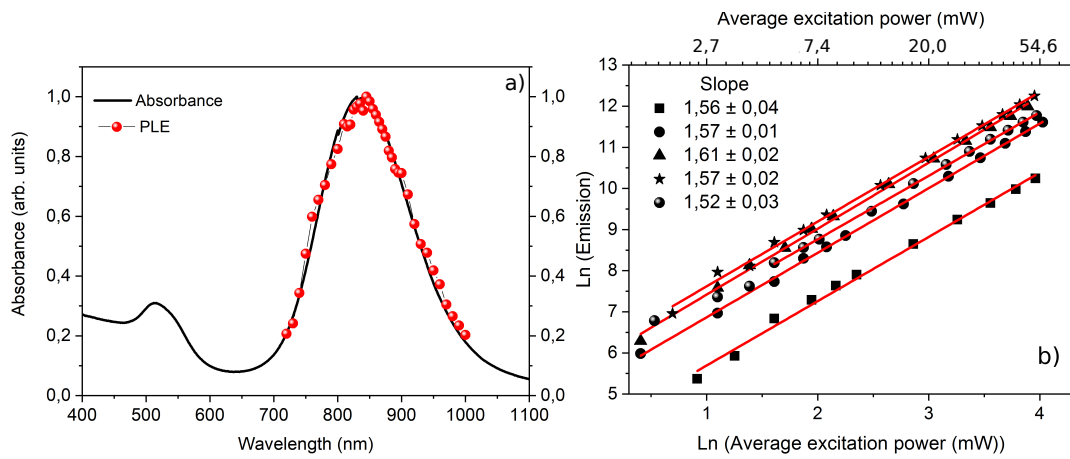


Fig. 5.6: (a) PLE de nanobastões com LSP em 835 nm, junto com o espectro de absorção. (b) Dependência da emissão em função da potência de excitação para diferentes comprimentos de onda de excitação: (quadrado) 720 nm, (circulo) 770 nm, (triângulo) 850 nm, (estrela) 890 nm e (esfera) 930 nm.

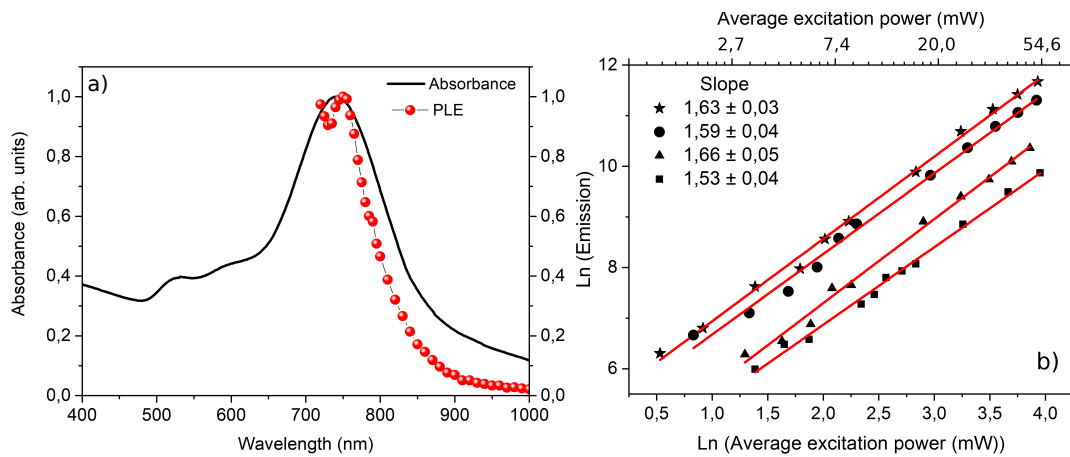


Fig. 5.7: (a) PLE de nanobastões com LSP em 740 nm, junto com o espectro de absorção. (b) Dependência da emissão em função da potência de excitação para diferentes comprimentos de onda de excitação: (estrela) 740 nm, (circulo) 790 nm, (triângulo) 840 nm, (quadrado) 890 nm.

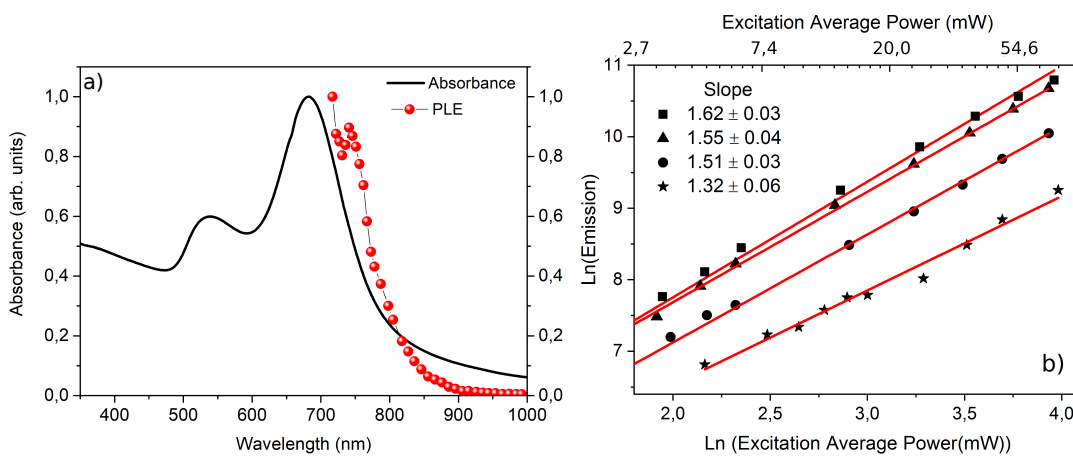


Fig. 5.8: (a) PLE de nanobastões com LSP em 680 nm, junto com o espectro de absorção. (b) Dependência da emissão em função da potência de excitação para diferentes comprimentos de onda de excitação: (quadrado) 720 nm, (circulo) 750 nm, (triângulo) 830 nm, (estrela) 880 nm.

de dois fótons que é não linear, de ordem 2. Assim a dependência da intensidade da PL com a potência é uma combinação dos dois processos. Outra possibilidade é a emissão por processos não-radiativos.

Em resumo, através das medidas de PLE, obtivemos um mapeamento da largura e forma do pico de absorção para a amostra NR835, indicando o aumento da fotoluminescência com a ressonância do plasmon LSP. Para as outras amostras a tendência de aumento da fotoluminescência foi observada, mas não foi possível completar o espectro por limitações da faixa espectral do laser de Ti:safira utilizado. Essa é a primeira medida experimental para amostras em solução aquosa. Esses resultados estão de acordo com resultado para um nanobastão isolado [95, 96].

Para as medidas de dependência do sinal PLE com a potência de excitação, para todas as amostras a inclinação das curvas variam entre 1,3 e 1,6, mostrando que mais de um tipo de processo de absorção esteja acontecendo simultaneamente. Acreditamos que isso pode ser explicado pelo comprimento de onda do laser no infravermelho que excita os plasmons de superfície, que é um processo linear e ao mesmo tempo o processo de absorção de dois fótons que é não linear, de ordem 2. Porém mais experimentos serão necessários. Esses valores são bastante discrepantes na literatura e ainda não estão claramente explicados. A recente revisão de Olesiak-Banska *et. al* [20] descreve os inúmeros trabalhos publicados.

6. DINÂMICA TEMPORAL: NANOBASTÕES DE OURO

6.1 *Espectros de Transmissão Resolvidos no Tempo*

Nesta seção apresentamos e discutimos os resultados de transmissão resolvida no tempo obtidas nas duas condições experimentais descritas no capítulo 4, com os feixes de excitação e prova em dois comprimentos de onda, seção 6.1.1, e com o feixe de prova em uma faixa ampla de comprimentos de onda, feixe de prova branco, seção 6.1.2.

6.1.1 *Resultados para excitação e prova não degenerados*

Inicialmente a espectroscopia de excitação e prova não degenerada descrita na seção 4.2 foi utilizada para estudar a dinâmica eletrônica dos nanobastões de ouro. As primeiras medidas foram realizadas no Laboratório de Biofotônica da UFMG com a montagem mostrada na figura 4.2, com feixe de excitação em 410 nm ($80 \mu\text{Jcm}^{-2}$) e prova em 820 nm. O sistema foi alinhado e calibrado utilizando uma amostra de grafite esfoliado sobre uma lâmina de microscópio. O grafite é um bom absorvedor nos comprimentos de onda da excitação e prova usado, e o sinal da transmissão diferencial $\Delta T/T$ é intenso. O alinhamento dos feixes de excitação e prova é feito para que cheguem colinear na amostra maximizando o sinal de saída do sensor de silício.

O passo inicial da preparação da amostra de nanobastões foi a retirada do CTAB, através de centrifugação, e a solução foi ressuspensa em água deionizada. As medidas da transmissão diferencial $\Delta T/T$ foram obtidas em amostras de nanobastões com diferentes razões de aspecto, e portanto com diferentes posições do LSP. A figura 6.1 mostra a transmissão diferencial em uma amostra de nanobastões com posição do plasmon longitudinal em 780 nm (amostra NR780). Pode-se identificar dois comportamentos distintos, nos instantes iniciais (até 3 ps) após o aumento da transmissão, o sinal cai exponencialmente até a linha de base, e em seguida começa a oscilar de forma amortecida.

Nos instantes iniciais até 4 ps, figura 6.2 parte da esquerda, o sinal foi ajustado usando a

função obtida da autocorrelação de uma gaussiana com uma função exponencial, obtendo o tempo característico de acoplamento elétron-fônon de $\tau = 1 \pm 0,3$ ps. Em algumas amostras esse tempo é claramente maior que 1 ps, isso é devido a grande fluência do feixe de excitação que modifica a capacidade térmica do ouro de acordo com a relação $C_e(T_e) = \gamma T_e$ [27], estabelecendo uma condição perturbativa do sistema e aumentando o tempo de relaxamento. Mais detalhes sobre esse comportamento serão apresentados na seção 6.1.2.

Os elétrons da banda d são excitados para níveis mais altos na banda sp de condução, e após espalhamento elétron-elétrons formam um gás de elétrons quentes que são responsáveis pelo aumento da transmissão do feixe de prova nos instantes iniciais. O decaimento que se segue é devido ao espalhamento elástico dos elétrons termalizados com fônons da rede. O tempo característico de 1 ps está de acordo com o encontrado na literatura, que pode variar de 1 a 5 ps [11, 46, 92, 97] para nanopartículas, e tem o mesmo valor para o ouro *bulk*, e é explicado devido ao fato que a taxa de espalhamento elétron fônon é independente das dimensões para partículas de centenas de nanômetros. Nesse limite de excitação a dinâmica pode ser descrita pelo modelo de duas temperaturas descrito na seção 2.3.1.

Para tempos de atraso na escala de dezenas de picossegundos, parte da direita na figura 6.2, um movimento oscilatório é observado. A oscilação é resultado da dilatação térmica dos nanobastões, que expandem e contraem periodicamente devido ao calor depositado na rede pelos elétrons termalizados. O aumento do volume (redução da densidade eletrônica) e do comprimento (aumento da razão de aspecto), desloca para o vermelho a posição do pico do plasmon longitudinal e transversal em torno da posição de equilíbrio, modulando a absorção transiente [59, 60, 98].

O amortecimento na oscilação é consequência da troca de energia dos fônons da rede dos nanobastões com fônons do meio aquoso onde os nanobastões se encontram. O período de oscilação está relacionado com as propriedades mecânicas das nanopartículas, como o módulo de Young e as dimensões da nanopartícula [99]. Do ajuste obtemos a frequência de oscilação de 27 GHz e tempo de amortecimento de 24 ps.

A partir da relação 2.15 descrita na seção 2.3.2 e utilizando as seguintes valores das constantes para o ouro *bulk*, módulo de Young $E = 78$ GPa e densidade do ouro de $\rho = 19300$ kgm⁻³ [27], determinamos que o nanobastão tem comprimento de 37 nm, valor de mesma ordem de gran-

deza do obtido por microscopia eletrônica para essa amostra de nanobastões NR780. O modo transversal não foi observado claramente devido aos alargamentos causados pela dispersão de tamanhos, que aparecem como diferentes frequências sobrepostas no sinal de transmissão diferencial.

Vale ressaltar que a amostra NR780 foi a única que conseguimos estudar utilizando a montagem experimental com o feixe de prova em torno de 800 nm. Para as outras amostras, não conseguimos sinal estável com esse aparato experimental. Devido a grande variação do sinal de transmissão diferencial com o comprimento de onda de prova é necessário ter um pulso de prova em uma grande faixa espectral, como será mostrado na seção a seguir.

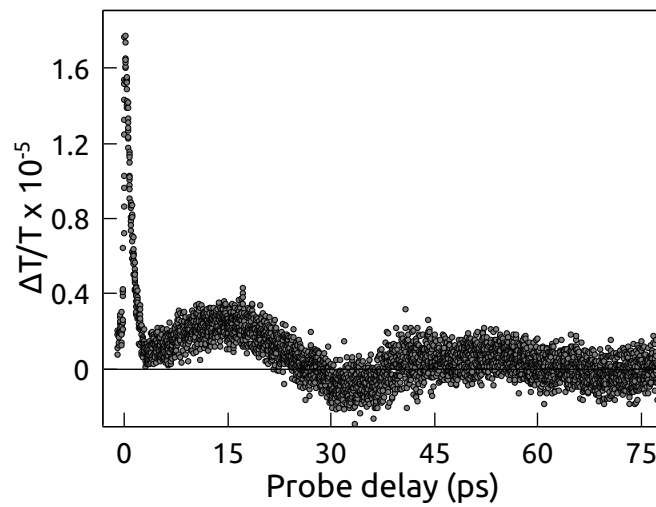


Fig. 6.1: Transmissão diferencial da amostra NR780 excitando em 400 nm e provando em 800 nm. Observa-se dois fenômenos distintos, aumento rápido e diminuição exponencial da transmissão do feixe de prova seguida de uma oscilação amortecida.

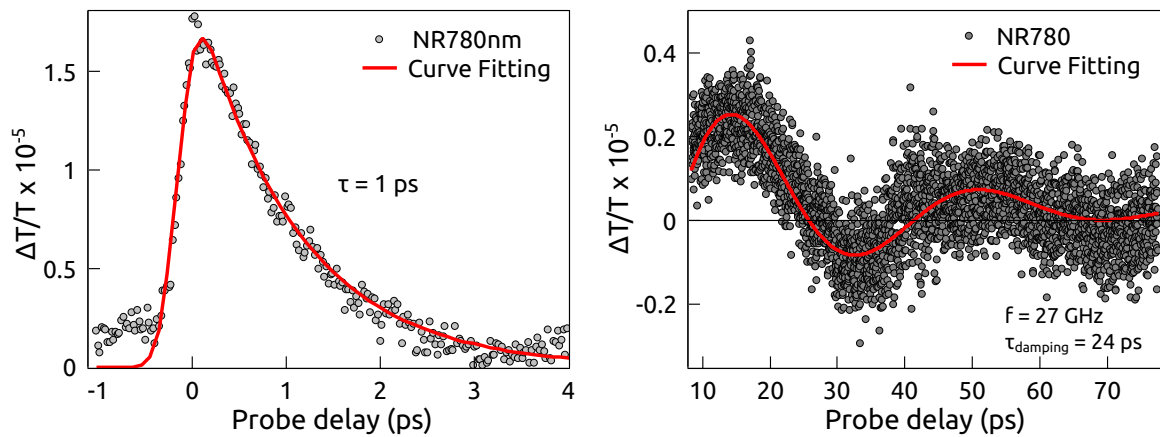


Fig. 6.2: Instantes diferentes da transmissão diferencial $\Delta T/T$. A formação do sinal seguido do decaimento é devido aos elétrons quentes, que em seguida cedem calor a rede por espalhamento elétron-fônon modulando a absorção transiente.

6.1.2 Transmissão diferencial com o feixe de prova branco

Apresentamos os resultados obtidos com a montagem experimental com o feixe de prova branco descrita na seção 4.3. Para o alinhamento e calibração do sistema, é necessário uma amostra com sinal de absorção intenso na região de interesse. A perovskita (BaTiO_3) é um material com largo espectro de absorção na região do visível e infravermelho próximo [100], assim um filme de perovskita sobre uma lâmina de microscópio foi utilizada para o alinhamento e a calibração da montagem.

Apresentamos inicialmente os resultados para as amostras NR625 e NR750, excitadas com feixe com comprimento de onda em 400 nm e variando a fluência do laser. O feixe de prova com espectro largo no visível (470 nm à 700 nm) permite observar a dependência da absorção em toda a região dos plasmons transversal TSP e longitudinal LSP. A transmissão diferencial em função do tempo e do comprimento de onda de prova estão mostradas na figura 6.3. No mapa de cores o comprimento de onda do feixe de prova está localizado no eixo horizontal, no eixo vertical o atraso temporal do feixe de prova em relação ao feixe de excitação, e a intensidade da transmissão diferencial $\Delta T/T$ está representada pelo nível de cores. A medida foi repetida para diferentes fluências do feixe de excitação.

Abaixo do mapa de cores apresentamos a evolução temporal do espectro do feixe de prova para alguns tempos de atraso selecionados e indicados pelas linhas tracejadas. Observamos regiões alternadas de absorção induzida e transparência induzida devido a variação da permissividade causada pela excitação do feixe de excitação, que são amplificadas pelos plasmons longitudinal (LSP) e transversal (TSP).

Nos instantes iniciais as medidas mostram uma foto-saturação da absorção na posição do plasmon longitudinal, com deslocamento para o azul, evidenciado pela posição onde $\Delta T/T$ é nulo. Na posição do plasmon transversal é observado um deslocamento para o vermelho em ambas amostras.

As medidas com baixa fluência do feixe de excitação são vistas nas figuras 6.3 (a) e (b), o formato e a altura relativa do espectro dos plasmons longitudinais e transversais são quase idênticos, aumentando linearmente com a fluência, esse é o chamado regime perturbativo. Com o aumento da fluência o espectro sofre uma distorção e a altura relativa entre os plasmons são invertidos, o plasmon longitudinal passa a dominar em relação ao transversal mudando para

um regime não perturbativo.

Esse fenômeno é observado somente para tempos curtos de alguns picossegundos e fluências da ordem de mJ/cm^2 . Para tempos longos a altura relativa dos plasmons não se modificam. Esse padrão mostra que a dinâmica na absorção do ouro está relacionada com a densidade de elétrons quentes criados pela excitação no regime não perturbativo. Apresentamos a seguir os detalhes da simulação desses resultados.

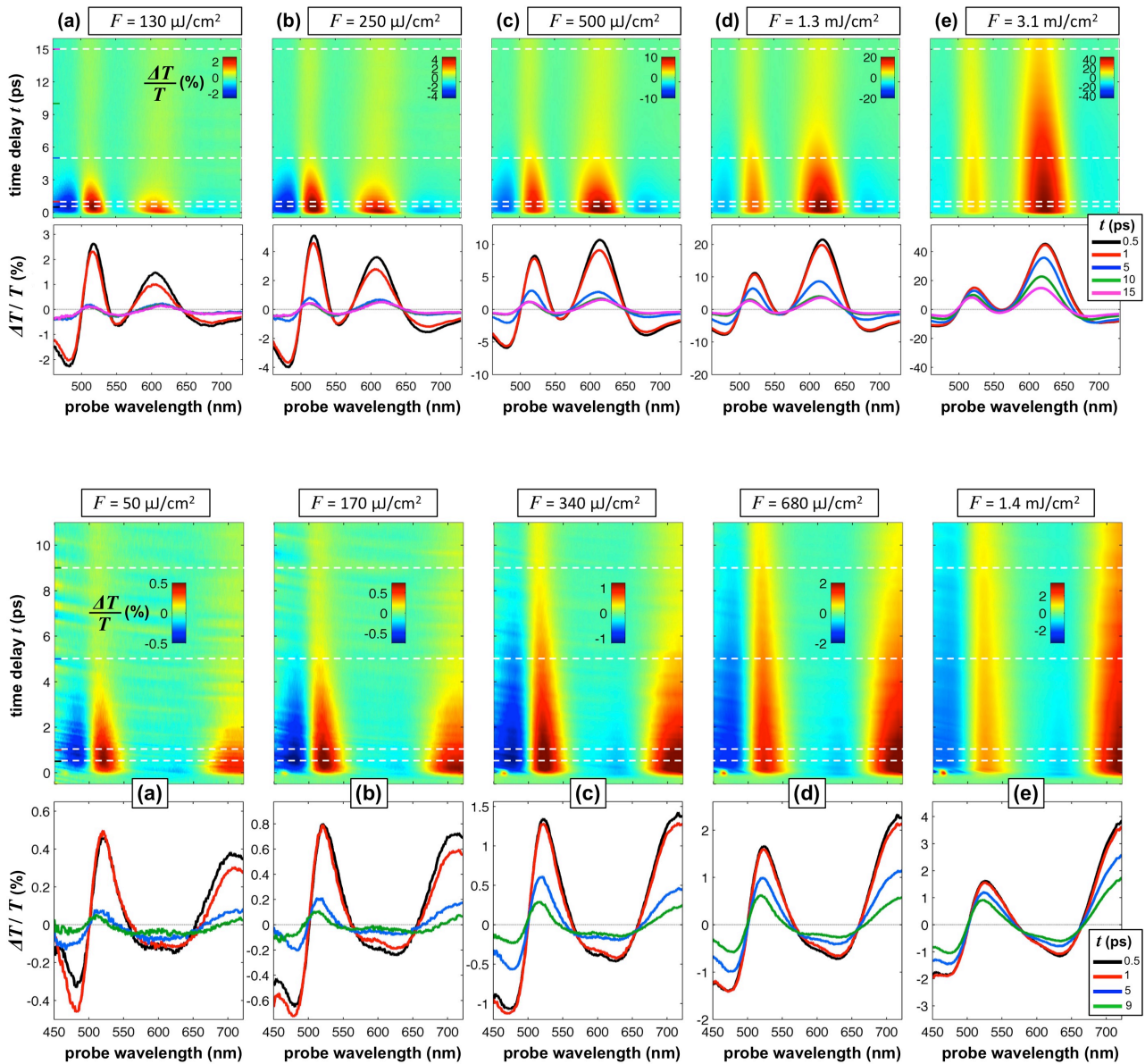


Fig. 6.3: Transmissão diferencial para as amostras NR625 (parte de cima) e NR750 (parte de baixo) com feixe de excitação em 400 nm em diferentes fluências do laser de excitação. Figura modificada da referência [65].

6.1.3 Simulação dos resultados

Simulação da absorção ótica linear

Para comparar com os espectros de absorção linear medidos, calculamos a absorção como descrito na seção 2.2.2, onde absorção ótica dos nanobastões é determinada pela permissividade do ouro $\epsilon(\omega)$. Usando o modelo de Drude-Lorentz mostrado na seção 2.1.1, o espectro de absorção foi simulado assumindo o formato de esferoide prolato e considerando uma polarização efetiva do laser incidente formando ângulo de 75° em relação ao eixo principal do nanobastão. Esse ângulo simula a absorção média dos nanobastões que estão distribuídos com orientações aleatórias na solução aquosa em relação a direção de polarização do laser incidente.

A figura 6.4 mostra o resultado das simulações em duas amostras em meio aquoso, NR625 e NR750, com razão de aspecto $R = 2,4$ e $R = 3,4$ respectivamente. O alargamento inhomogêneo dos plasmons longitudinal e transversal devido a distribuição de tamanhos, foi obtido adotando a relação de amortecimento $\Gamma = n\Gamma_0$, $\Gamma_0 = 72$ meV no ouro [101], e $n = 2,5$ é o valor que melhor corresponde ao alargamento e a altura relativa entre os picos. Usamos $l = 1$ mm para o caminho ótico, que é definido pela espessura da cubeta utilizada. Esses resultados são usados para simular a transmissão diferencial dos resultados obtidos.

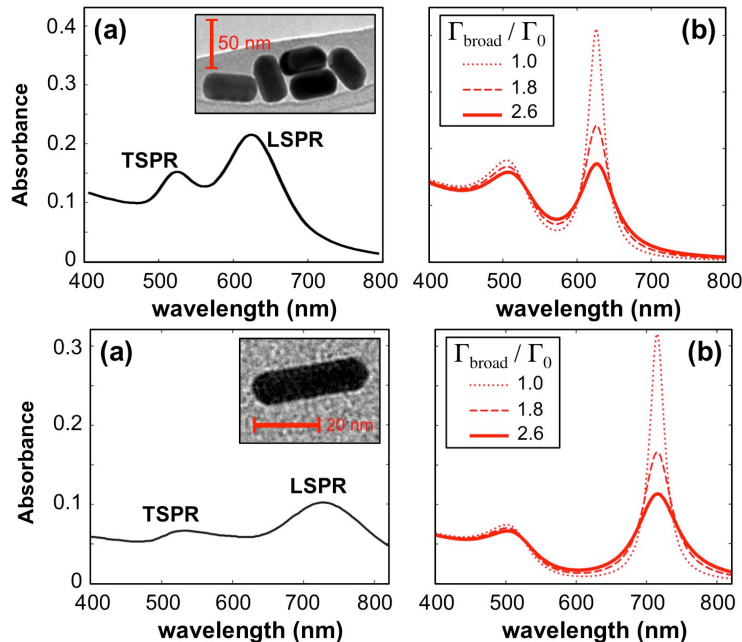


Fig. 6.4: Simulação da absorção das amostras NR625 (parte de cima) e NR750 (parte de baixo) em meio aquoso. (a) espectro experimental, inset mostra imagem TEM. (b) simulações com diferentes fatores de alargamento para obter o espectro similar ao experimental. Figura retirada da referência [65].

Simulação da dinâmica da transmissão diferencial

Para descrever completamente a dinâmica dos elétrons fotoexcitados observada é necessário considerar o modelo de três temperaturas descrito na seção 2.3.3, que demonstra a importância de considerar os sistemas dos elétrons fora do equilíbrio excitados pelo feixe de excitação, o gás de elétrons termalizados e os fônons da rede do ouro (caso não-perturbativo).

O feixe de excitação promove elétrons da banda d para níveis acima do nível de Fermi (banda sp), criando uma densidade eletrônica fora do equilíbrio, elétrons não termalizados. Esses elétrons termalizam por espalhamento elétron-elétron em um gás de elétrons a alta temperatura, Θ_E , em relação a temperatura ambiente, Θ_0 , descrito pela estatística de Fermi-Dirac. Em seguida os elétrons cedem energia para os fônons da rede que estão a uma temperatura menor Θ_L .

A variação temporal da probabilidade de ocupação dos elétrons pode ser dividida em duas componentes, devido aos elétrons não termalizados f_{NT} e aos elétrons termalizados f_T , equações 2.23. A variação da distribuição de energia dos elétrons irá induzir uma variação da probabilidade de absorção, devido a variação da densidade de estados conjuntos (JDOS) $\Delta J_{T(NT)}$ da banda d para banda sp no ponto L da zona de Brillouin dado por [67]. A variação total da permissividade é obtido pela soma de contribuições dos elétrons não termalizados, termalizados e o aquecimento da rede $\Delta\varepsilon(\lambda, t) = \Delta\varepsilon_{NT}(\lambda, t) + \Delta\varepsilon_T(\lambda, t) + \Delta\varepsilon_L(\lambda, t)$.

A partir de $\Delta\varepsilon$, a variação da seção de choque de extinção $\Delta\sigma_E(\lambda, t)$ é obtida usando as fórmulas do modelo quasi-estático, e então a transmissão diferencial é descrita como:

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda, t) = \exp[-\Delta\sigma_E(\lambda, t)n_p N_A L] - 1. \quad (6.1)$$

A simulação de $\Delta T/T$ das amostras NR625 e NR750 são mostradas na figura 6.5 com cortes mostrando alguns tempos de atraso selecionados com o aumento da fluência da excitação. As simulações concordam bem com os resultados experimentais (figura 6.3) para ambas amostras. O modelo reproduz de forma qualitativa a posição espectral, o sinal e também as posições relativas dos picos e vales devido aos plasmons longitudinal e transversal apenas para o caso não-perturbativo.

O modelo mostra também a distorção do espectro transiente da transmissão em função da fluência de excitação, variando do regime perturbativo (figuras 6.5 (a) e (b)) para não pertur-

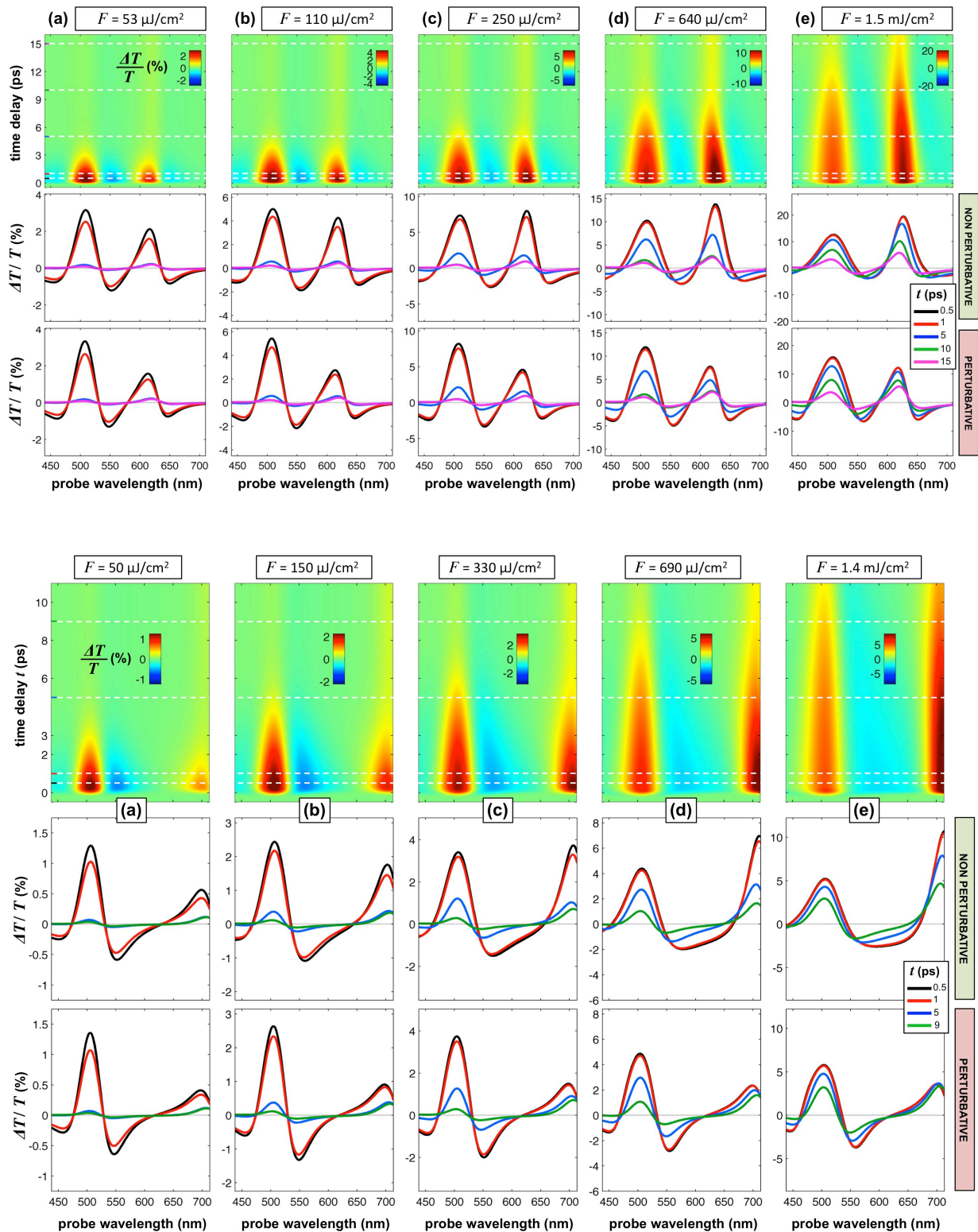


Fig. 6.5: Simulação da Transmissão diferencial para os resultados das amostras NR625 (parte de cima) e NR750 (parte de baixo) mostrados na figura 6.3. Para os espectros estão mostrados a simulação considerando os elétrons não termalizados (caso não-perturbativo) e elétrons termalizados (perturbativo). Figura modificada da referência [65].

bativo (figuras 6.5 (d) e (e)).

O modelo perturbativo de *Rosei's* é utilizado para baixas temperaturas alcançado pelos elétrons excitados, a equação 2.23 é então substituída pela forma linearizada [67]:

$$\Delta f_T(E, t) = \left[\frac{\partial}{\partial \Theta_E} f_0(E, \Theta_E) \right]_{\Theta_E = \Theta_0^*} \Delta \Theta_E(t). \quad (6.2)$$

Esse modelo não consegue reproduzir os efeitos da dinâmica da saturação da absorção para fluências muito altas, onde a temperatura dos elétrons quentes chegam na ordem de milhares de kelvin. A diferença dos modelos perturbativo e não perturbativo podem ser evidenciados ao montar o gráfico da posição dos picos de saturação nas posições TSP e LSP (515 nm e 615 nm) da amostra NR625 em função da fluência de excitação, mostrado na figura 6.6. A inversão da altura relativa dos picos visto na figura 6.6 (a) é reproduzido pela simulação numérica usando modelo não perturbativo (fig. 6.6 (b)), a simulação usando o modelo perturbativo dado pela equação linearizada 6.2 não mostra o cruzamento das curvas de saturação como visto na figura 6.6 (c).

A diferença de comportamento no modelo perturbativo de baixa temperatura, é devido a forma de derivada da variação da permissividade induzida pelos elétrons quentes na transição interbanda (banda d para sp). A figura 6.6(d) mostra a parte real e imaginária de $\Delta \varepsilon$ normalizadas pela variação de temperatura dos elétrons quentes induzidos $\Delta \Theta_E$, as linhas preta e vermelha são variações à baixa temperatura. Com a fluência de excitação na ordem de mJ/cm^2 a variação da permissividade é distorcida devida à alta temperatura dos elétrons como mostrado pelas linhas tracejadas em azul. Próximo à transição interbanda (515 nm) a parte imaginária de $\Delta \varepsilon$ cai aproximadamente à metade e permanece quase constante para comprimento de onda maior, na região do LSP.

6.1.4 Transmissão diferencial com excitação em 800 nm

As medidas de transmissão diferencial foram repetidas para a amostra NR625, os nanobastões foram excitados em 800 nm no regime de absorção intrabanda e prova no visível. A figura 6.7 mostra os mapas de $\Delta T/T$ e também os espectros para alguns tempos de atraso escolhidos, evidenciando a dependência da intensidade dos picos com o aumento da fluência da excitação.

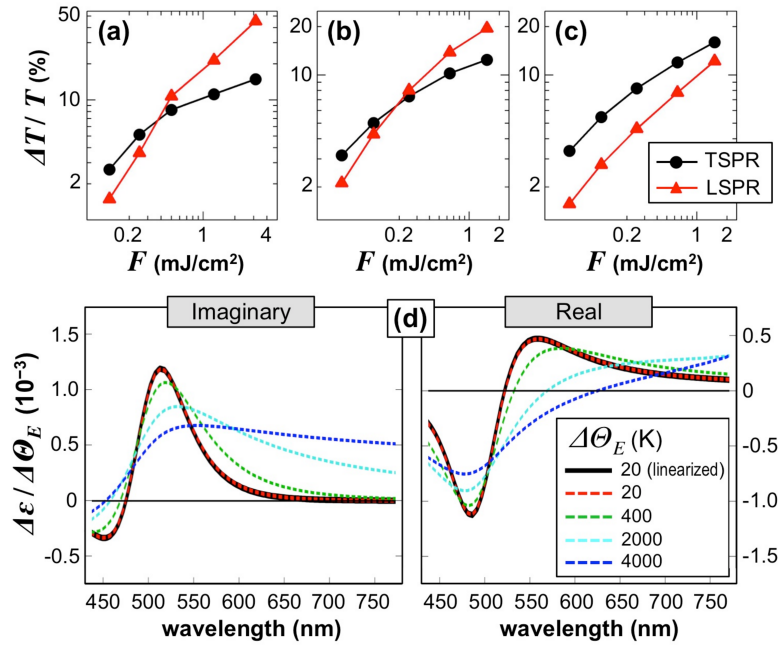


Fig. 6.6: Pico de saturação ótica em função nas regiões de TSP e LSP na amostra NR625: (a) experimental; (b) modelo não linear (não perturbativo); (c) modelo linear de *Rosei* (perturbativo). (d) Variação permissividade normalizada devido aos elétrons quentes no modelo não perturbativo representado pelas linhas tracejadas Eq. (2.23), e linha sólida mostrando modelo perturbativo usando Eq. (6.2). Figura retirada da referência [65].

Um comportamento similar é observado comparando com as medidas realizadas excitando interbanda em 400 nm. A saturação da absorção é observada e com o aumento da fluência da excitação o plasmon longitudinal (LSP) domina sobre o plasmon transversal (TSP), caracterizando o regime não perturbativo. Essa tendência é confirmada pelas simulações numéricas no regime não perturbativo como mostrado na figura 6.8. Ou seja, demonstramos que o mecanismo dominante na saturação da absorção devido aos elétrons quentes é independente da energia de excitação.

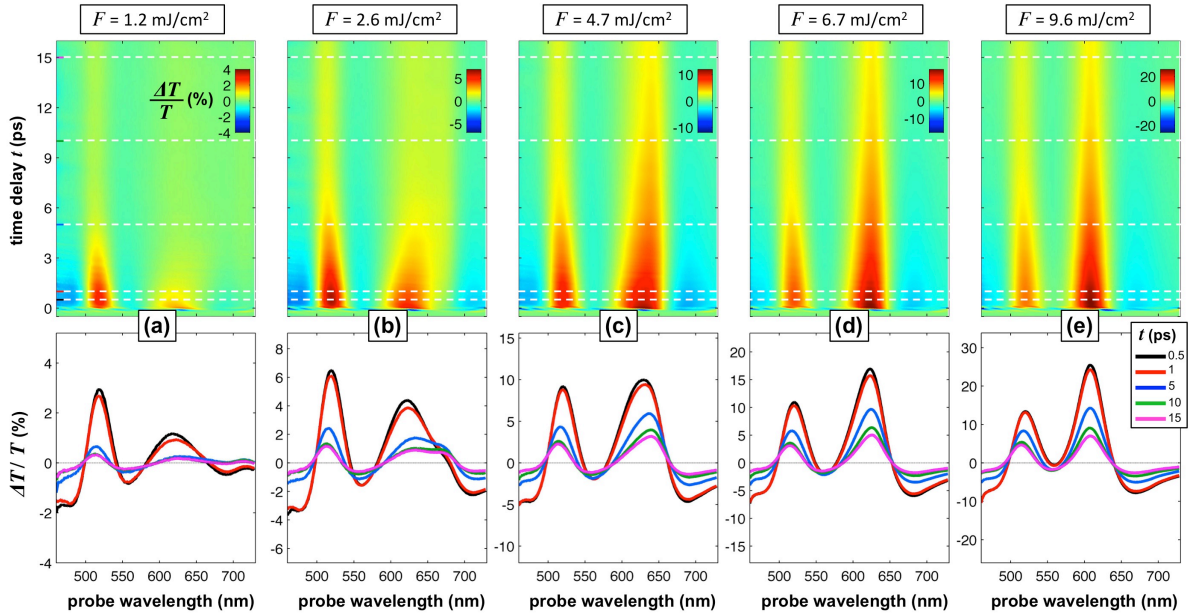


Fig. 6.7: Medidas da transmissão diferencial da amostra NR625 excitando em 800 nm (transição intrabanda), a parte de cima mostra os mapas de $\Delta T/T$ com o aumento da fluência da excitação, a parte de baixo mostra espectros para alguns tempos de atraso. Figura retirada da referência [65].

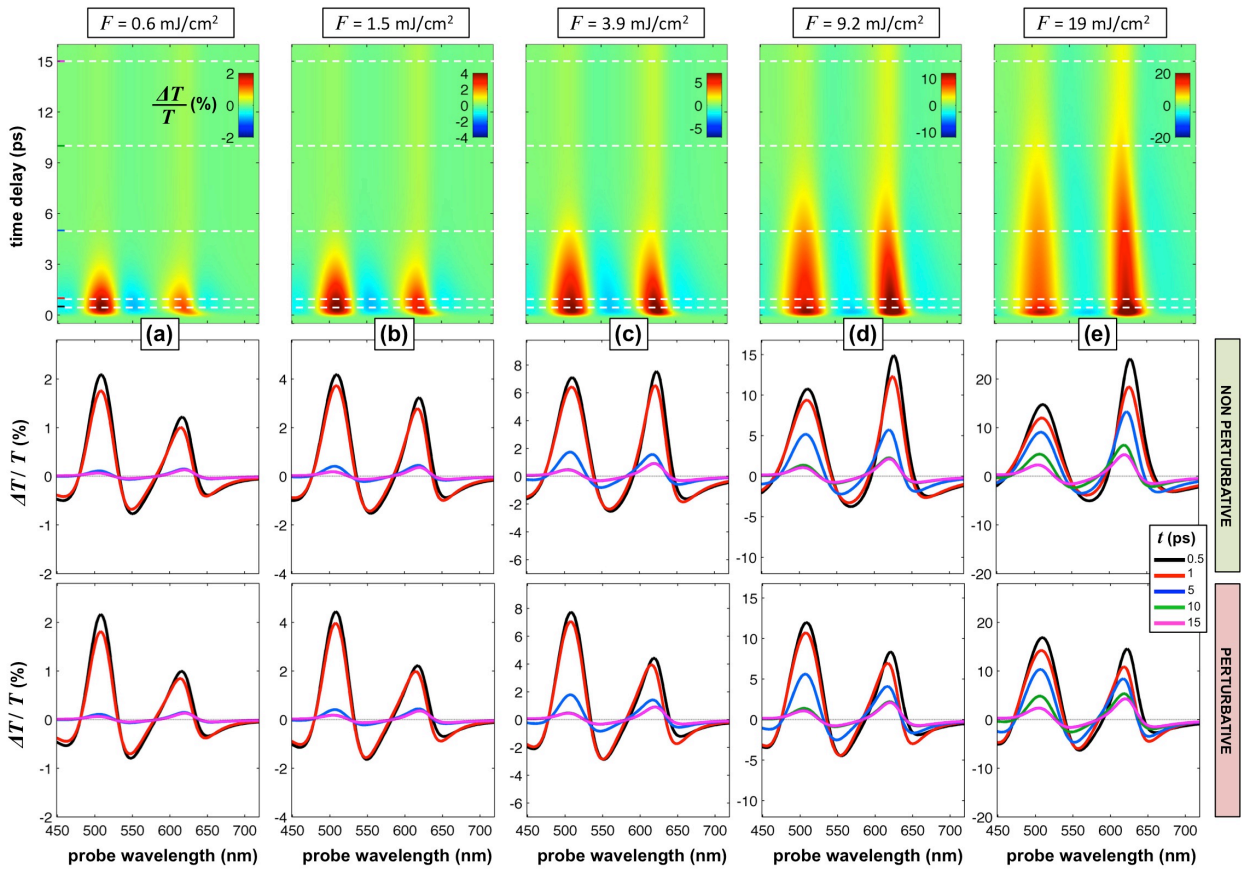


Fig. 6.8: Simulação da transmissão diferencial da amostra 625 excitando em 800 nm. O modelo não perturbativo reproduz o comportamento transiente da absorção para fluências altas. Figura retirada da referência [65].

6.1.5 Transmissão diferencial para amostras com diferentes razões de aspectos, excitação em 400 nm

Para todas as amostras, independentemente da razão de aspecto R dos nanobastões sintetizados, as medidas de transmissão diferencial mostram a mesma tendência de saturação da resposta óptica para as duas ressonâncias plasmônicas.

Apresentamos a seguir, a absorção óptica transiente para as amostras de nanobastões de ouro com diferentes razões de aspectos (tabela 3.1). Os experimentos foram realizados com excitação interbanda em 400 nm e com o feixe de prova no visível e infravermelho com espectros largos (espectros na figura 4.5). As figuras 6.9 e 6.10 mostram os mapas da dinâmica transiente da transmissão $\Delta T/T$ e alguns espectros para os tempos de atraso indicados nas legendas. A modificação na permissividade devido aos elétrons quentes, criam regiões de absorção e transparência fotoinduzidas que são amplificadas pelos plasmons longitudinal e transversal de superfície. Em todas as amostras o sinal de saturação da absorção é mais intenso próximo à região do plasmon transversal em 520 nm e do plasmon longitudinal LSP seguido por regiões de transparência induzida. O comportamento geral é o mesmo para todas as amostras, como observado nas amostras NR625 e NR750, o ponto do espectro onde $\Delta T/T$ é nulo desloca para o azul e para tempos longos retorna ao estado inicial.

Para as amostras NR830 e NR890 (figura 6.10) não é possível medir a saturação da absorção, próximo à posição do laser fundamental em 800 nm. Pois o filtro utilizado para bloquear o laser não é suficiente para eliminar completamente o sinal do mesmo.

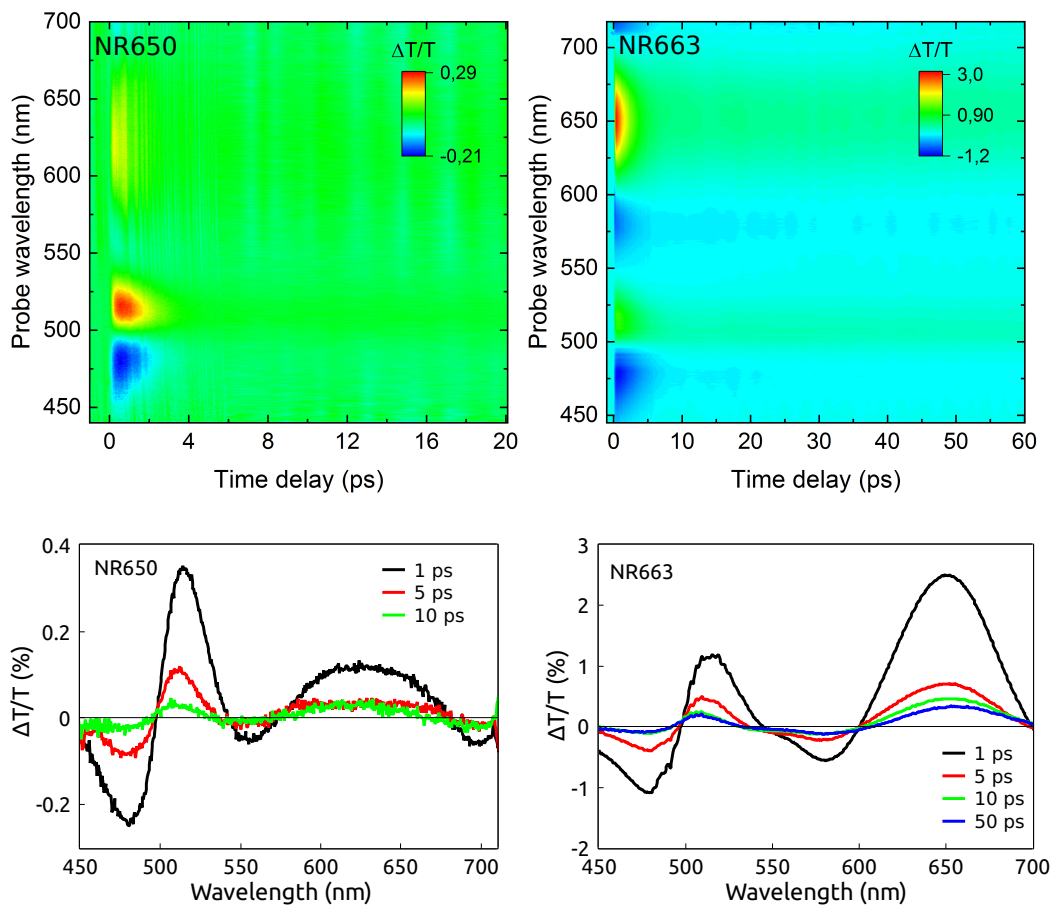


Fig. 6.9: Mapa e espectros de transmissão diferencial com o feixe de prova branco, no visível: NR650, fluência de 7.5 mJ/cm^2 e NR663, fluência de 0.5 mJ/cm^2 .

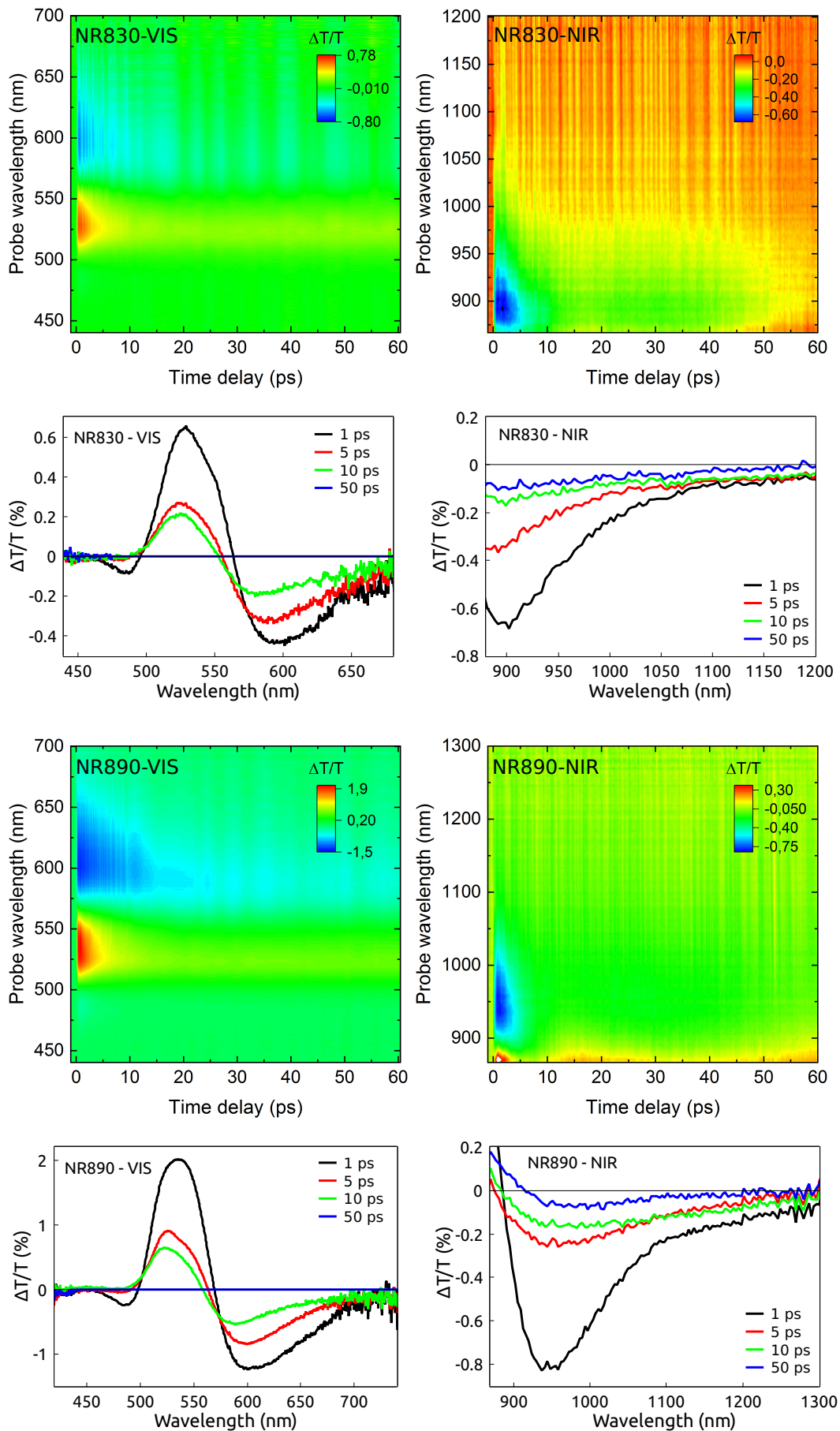


Fig. 6.10: Mapa e espectros de transmissão diferencial com o feixe de prova branco, no visível e no IR: amostras NR830 e NR890.

6.1.6 Excitação e prova com 20 fs de largura de pulso

Para finalizar, com o objetivo de caracterizar as interações rápidas do espalhamento elétron-elétron, realizamos também medidas de excitação e prova com pulsos de largura temporal de 20 fs. Esses resultados possibilitam a resolução dos fenômenos rápidos iniciais da dinâmica eletrônica, com tempos menores que 150 fs das medidas anteriores. As medidas com a técnica de excitação e prova foram feitas para a amostra com plasmon longitudinal em 663 nm. A figura 6.11 mostra uma comparação dos resultados com os pulso de 20 fs e 150 fs

A subida rápida da transmissão vista principalmente em 650 nm, na ordem de 200 fs observada nas medidas com pulso longo, pode ser melhor caracterizada pela resolução do sistema nas medidas com o pulso curto. Esses resultados confirmam o tempo de interação eletrônica por espalhamento elétron-elétron, que até o momento não tinha sido medido para nanobastões de ouro. Entretanto, a dinâmica tem as mesmas características para tempo de subida do sinal observado para filmes finos de ouro [102].

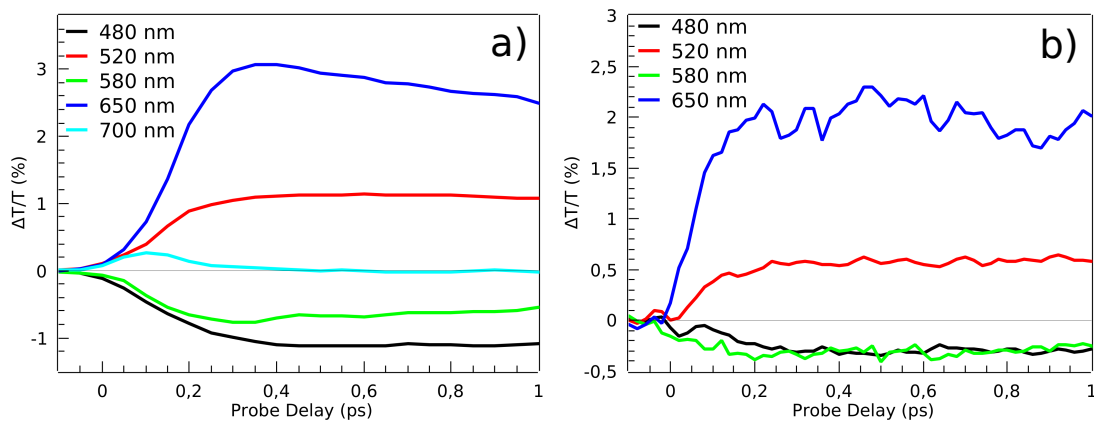


Fig. 6.11: Dinâmica eletrônica da amostra NR663: (a) pulso longo, 150 fs e (b) pulso curto 20 fs.

7. ARRANJOS DE NANOCRISTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados demonstrando as propriedades fototérmicas dos vários arranjos de nanocristais solúveis em água incluindo nanopartículas de ouro, nanopartículas de ferrita e nanopartículas compostas de ferrita e ouro (ovos) em uma matriz de ligantes orgânica orgânicos. Acompanhamos todo o fluxo de energia, desde a absorção de luz pelos nanocristais individuais gerando portadores fora de equilíbrio, seguido pelo acoplamento elétron-fônon, que ocorre em alguns picossegundos, até a liberação de calor para a matriz. Demonstramos que os conjuntos de nanocristais híbridos (orgânicos-inorgânicos) podem operar como nanoaquecedores eficientes, que exploram a alta absorção dos nanocristais individuais devido aos efeitos plasmônicos. Neste trabalho tivemos a oportunidade de explorar arranjos contendo nanopartículas de ouro, que complementam os estudos de nanopartículas isoladas descritos no capítulo anterior, permitindo observar a transferência de energia dos nanocristais para o seu microambiente.

7.1 Arranjos esféricos de nanopartículas de ouro: supracristal de ouro

Para estudar a dinâmica da relaxação de energia nos supracristais após a excitação com luz, realizamos experimentos de excitação e prova com o prova branco, como descrito no capítulo 4. Os experimentos foram realizados com excitação no comprimento de onda de 400 nm e fluência do laser de excitação de 10 mJ/cm². Os resultados obtidos para os mapas de intensidade da transmissão diferencial, $\Delta T/T$, estão apresentados nas figuras 7.1 A e B para a prova na região do visível e infravermelho, respectivamente. Na parte inferior das figuras estão os espectros em tempos de atraso indicados pelas linhas tracejadas no mapa superior. Os experimentos foram realizados com o laser de excitação em 400 nm. Nos painéis C e D estão apresentados os mapas de intensidade e espectros simulados. A transmissão transiente é simulada considerando o modelo de 4 temperaturas como descrito na seção 2.3.4.

No início da dinâmica, na escala de tempo de dez picossegundos, o mapa de $\Delta T/T$ é bem semelhante ao mapa de absorção transiente típico para as nanopartículas plasmônicas como observado para os nanobastões de ouro, resultados no capítulo anterior. As seções transversais do mapa para tempos de atraso iniciais (traços em preto e vermelho nos painéis inferiores) mostram os espectros característicos de nanocristais isolados, que são dominados pelo deslocamento e ampliação das ressonâncias plasmônicas. Os espectros mostram uma constante de decaimento de poucos picossegundos, que é a escala de tempo da interação elétron-fônon característica dos metais nobres, como discutido na seção 6.1.1. Isso demonstra que, na resposta óptica ultra-rápida, os arranjos de Au mantêm a impressão digital de seus blocos de construção, as nanopartículas de ouro. Nas escalas de tempo mais longas, os espectros $\Delta T/T$ exibem características muito distintas: ao invés de um decaimento, observamos um aumento de um sinal positivo, que apresenta um deslocamento para o vermelho de cerca de 100 nm (traços azul e magenta) em comparação com os primeiros espectros.

Os resultados da dinâmica temporal, experimentais e simulações, para alguns comprimentos de onda do feixe de prova selecionados (marcados na legenda) estão apresentados na figura. 7.2. Para evidenciar os vários estágios de relaxação de energia, os resultados estão apresentados em três escalas de tempo de atraso, de 0 até 10 ps em A e D, de 0 até 120 ps em B e E e de 0 até 1200 ps em C e F. Os gráficos mostram claramente um sinal de transmissão transiente com um aumento em uma banda larga em torno de 100-150 ps.

Em nanocristais de Au as oscilações mecânicas levam a aumentos oscilatórios do sinal de transmissão diferencial nessa escala de tempo de picossegundos, como evidenciado pelos resultados da seção 6.1.1 para os nanobastões de ouro, veja a figura 6.2. Para verificar se esse aumento do sinal observado é um fenômeno novo, que não pode ser atribuído às oscilações mecânicas realizamos experimentos com tempos de atraso até na escala de tempo de nanossegundos. Os resultados estão mostrados na figura 7.2 C, observamos que após o aumento do sinal ele permanece constante até a escala de tempo de 1200 ps. Entretanto, podemos identificar oscilações com um período de oscilação $T_{osc} \sim 300$ ps. Essa oscilação pode ser atribuída a um modo de respiração de todo o arranjo do supracristal. Assumindo uma velocidade média do som v_s da ordem de 1 km/s (ou seja, $T_{osc} \simeq 2D/v_s$, com $D = 160$ nm) obtemos esse período de oscilação. O que é razoável se considerarmos a composição metal-orgânica híbrida do arranjo modificando

a velocidade do som (a v_s do ouro *bulk* é da ordem de 3,2 km/s).

O sinal de dinâmica da transmissão transiente mostrando esse aumento na faixa de 100-150 ps é característico apenas para os arranjos de nanopartículas em matriz orgânica. Esse sinal não foi observado para arranjos de Au e Co secos depositados em substrato de grafite pirolítico altamente ordenado [103,104].

Para as simulações da transmissão diferencial foram utilizados os mesmos valores de capacidade térmica dos elétrons, capacidade térmica da rede metálica e valor do acoplamento elétron-fônon do ouro usados para as simulações dos nanobastões de ouro. E para modelar a dinâmica de interação com a matriz orgânica utilizamos a capacidade térmica da rede de $c_0 = 1,917 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ com uma taxa de acoplamento g_0 entre os fônons do ouro e os fônons da matriz orgânica como parâmetro de ajuste, para comparar com os dados experimentais, veja seção 2.3.4. Obtivemos uma boa concordância com os mapas experimentais das figuras 7.1. O modelo é capaz de reproduzir o comportamento tipo derivada dos espectros na escala de tempo inicial de picossegundos, e também obtém corretamente o tempo de início do crescimento do sinal positivo na escala de tempo de 100 ps. Porém nas simulações numéricas é necessário assumir uma fluência do laser de excitação, $F \simeq 0,3 \text{ mJ/cm}^2$, bem menor que o valor experimental de $2,75 \text{ mJ/cm}^2$. Essa discrepância deve ser principalmente devido ao modelo bidimensional simplificado para o supracristal, que não consegue uma comparação quantitativa com os resultados experimentais para as seções de choque transversais de absorção e extinção da amostra.

Porém, mostramos que é importante considerar a resposta termo-óptica da matriz orgânica para obter uma boa interpretação dos resultados experimentais para a resposta não-linear dos arranjos de Au. Sem considerar essa contribuição, a concordância com os experimentos não é boa, veja a curvas pontilhadas em magenta nas figuras 7.1 C e D e nas dinâmicas (curvas pontilhadas nas figuras 7.2 E e F). É necessário considerar o efeito termo-óptico para reproduzir o aumento do sinal observado na escala de tempo de 100 ps.

Em resumo, o aumento do sinal $\Delta T/T$ na escala de tempo de centenas de picossegundos é a assinatura da etapa final no processo de conversão de luz-calor, que leva ao aquecimento da matriz orgânica. Assim, esta característica na resposta óptica dinâmica deve depender da matriz orgânica e deve ser semelhante para qualquer arranjo híbrido de nanocristais. Para

testar essa hipótese, consideramos dois outros tipos amostras, os suprapartículas de ferrita e ovos de Au/ferrita, descritos no capítulo 3.

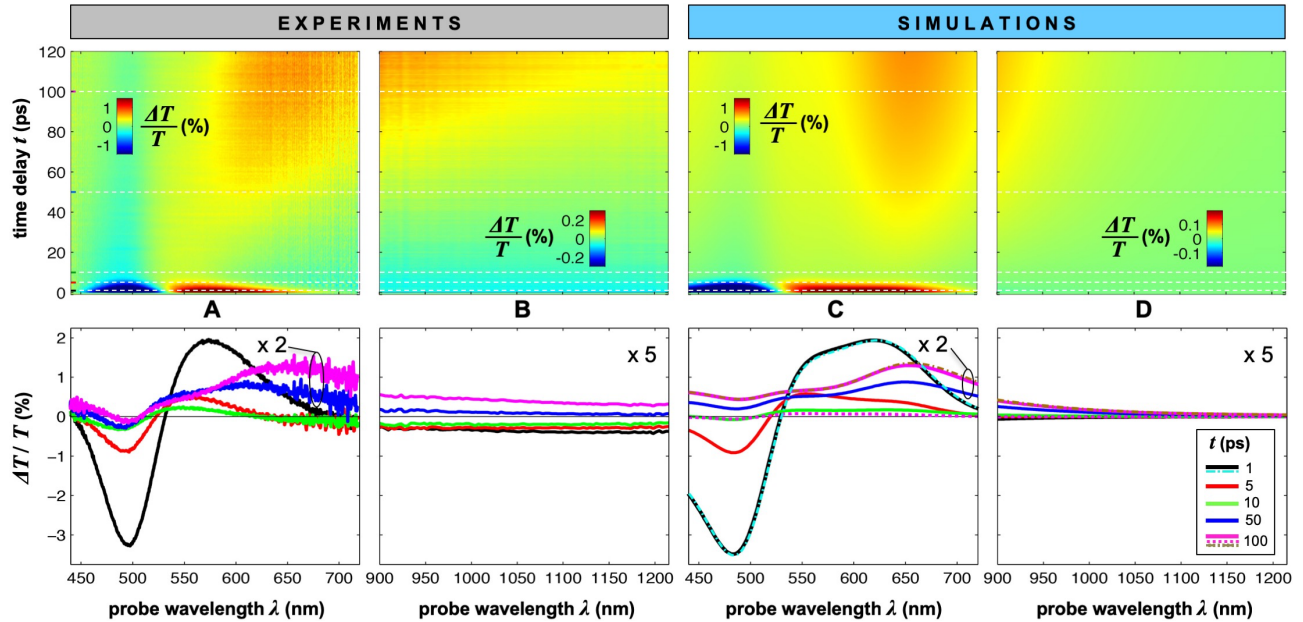


Fig. 7.1: Mapas de intensidade da transmissão diferencial, $\Delta T/T$ (painéis superiores) para os supracristais de Au: experimental A e B e simulação C e D, com alguns espectros em tempos de atraso especificados (painéis inferiores). As curvas pontilhadas em C e D são os resultados da simulação sem considerar os efeitos termo-ópticos devido à matriz orgânica. Retirada da referência [75].

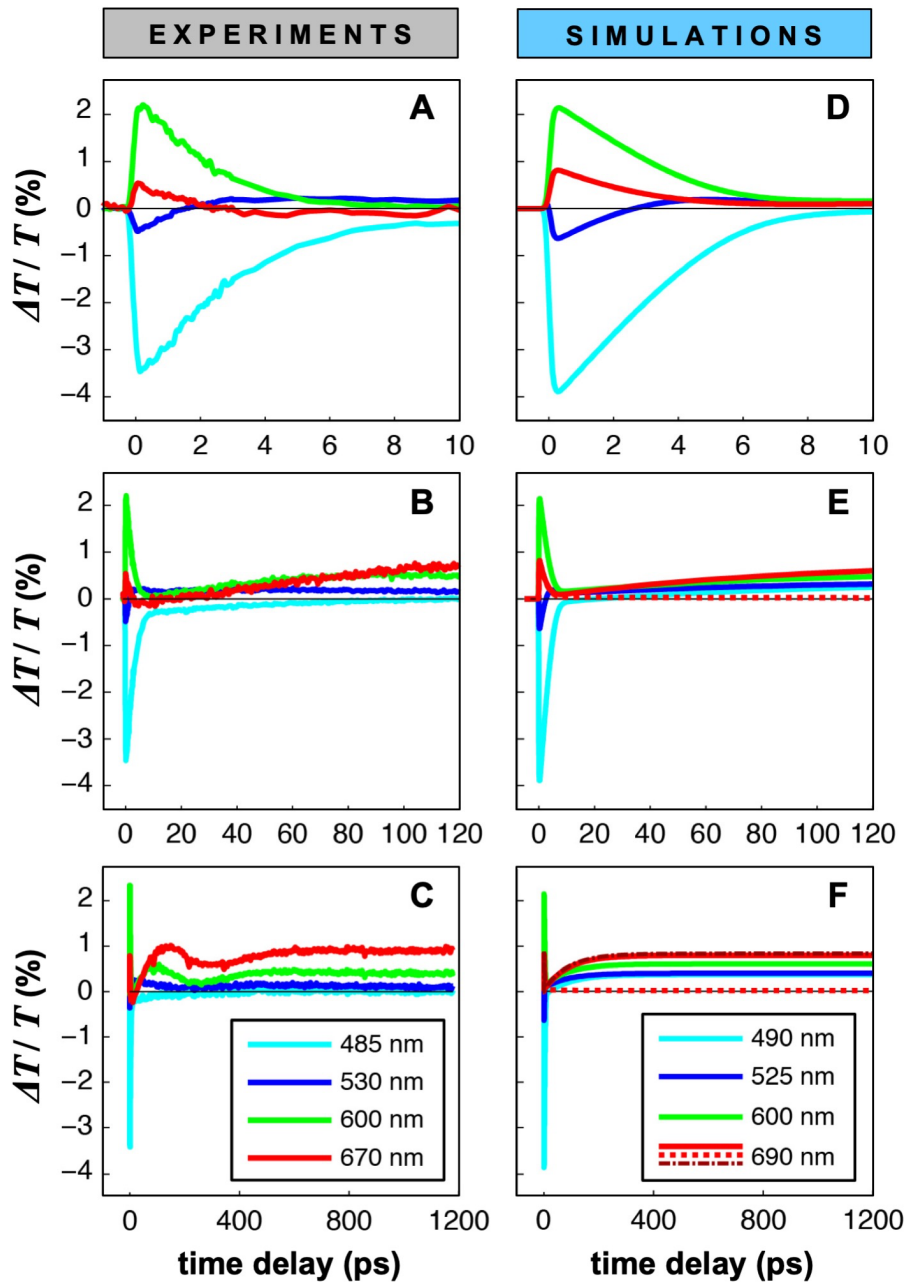


Fig. 7.2: Dinâmicas temporais, $\Delta T/T$, para os supracristais de Au: experimentais (A-C) e simuladas (D-F), para os comprimentos de onda de prova marcados na legenda. Os gráficos estão mostrados em três escalas de tempo. As curvas pontilhadas em E e F são os resultados da simulação sem considerar os efeitos termo-ópticos devido à matriz orgânica. Retirada da referência [75].

7.2 Supracristais de ferrita e de Au/ferrita

Os espectros de absorção linear das amostras estão mostrados nas figuras 7.3 A e B para os supracristais de ferrita e ovos de Au/ferrita, respectivamente. As nanopartículas de ferrita exibem um pico de absorção em torno de 400 nm (fig. 7.3 A). O espectro de absorção (fig. 7.3 B) é caracterizado por um pico em torno de 580 nm, devido à ressonância plasmônica das nanopartículas de ouro.

Os mapas de transmissão diferencial estão mostrados na figura 7.3 C para a ferrita, com algumas seções transversais, nos comprimentos de onda de prova mostrados na figura 7.3 D. Observamos que a transmissão diferencial, $\Delta T/T$, mostra sinais positivos e negativos (dependendo do comprimento de onda) nos primeiros 10 ps, e na escala de tempo mais longos o sinal aumenta monotonicamente e atinge um máximo em centenas de picossegundos.

Estes resultados são bem parecidos com a dinâmica observada para os supracristais de Au. As diferenças nos tempos iniciais estão relacionados aos diferentes tipos de ressonâncias que dominam a absorção linear dos dois tipos de nanopartículas.

Os resultados para os supracristais de ovos de Au/ferrita mostram mais evidências desse mecanismo de relaxação de energia. Porém, o mapa $\Delta T/T$ (fig. 7.3 G) é mais semelhante ao observado para os arranjos de ouro, tanto para os tempos curtos como para os tempos longos. O que indica que a ressonância plasmônica da fase metálica domina a absorção transiente em relação as nanoestruturas semicondutoras. Mas, também para esses supracristais, observamos que o aquecimento da matriz ocorre na escala de tempo de centenas de picossegundos (fig. 7.3 H).

Concluindo, observamos uma dinâmica temporal da transmissão diferencial nos três tipos de supracristais que evidenciam a resposta dos nanocristais nos tempos iniciais de até 10 ps e depois os efeitos termo-ópticos devido a transferência de energia para a matriz orgânica.

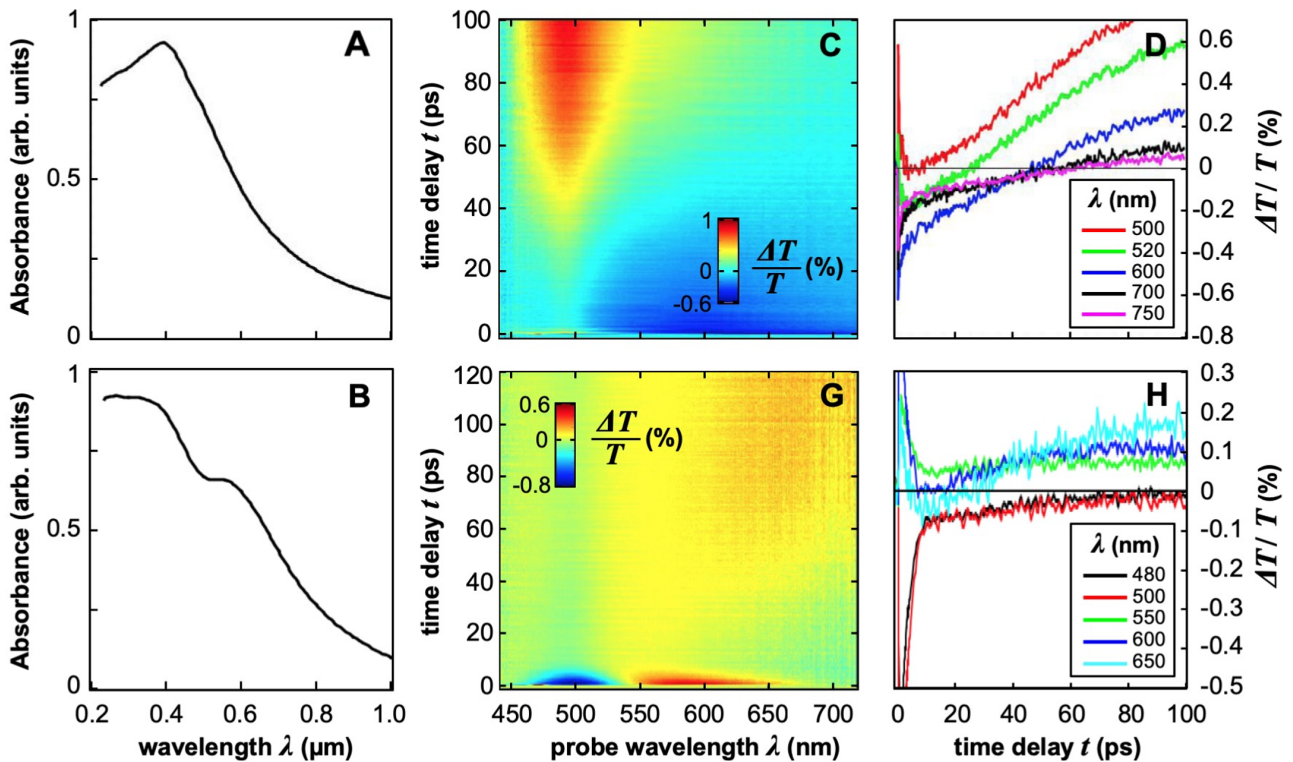


Fig. 7.3: (A) Espectro de absorção linear da amostras de supracristais de ferrita, (B) Espectro de absorção linear da amostras de supracristais com ovos de Au/ferrita. (C) Mapas de transmissão diferencial experimental $\Delta T/T$ e (D) seções transversais nos comprimentos de onda de prova marcados para os supracristais de ferrita. Os painéis de (G) e (H) mostram os resultados para os ovos de Au/ferrita. (G) Mapas de transmissão diferencial experimental $\Delta T/T$ e (H) seções transversais nos comprimentos de onda de prova marcados para os supracristais de Au/ferrita. Retirada da referência [75].

8. CONCLUSÕES

As propriedades óticas de nanobastões de ouro em meio aquoso, com diferentes razões de aspecto, e plasmon longitudinal (LSP) variando de 625 nm a 890 nm foram caracterizadas por diferentes técnicas. As imagens de microscopia eletrônica confirmam a razão de aspecto médio das nanopartículas e a distribuição de tamanhos das amostras, que foram obtidas nas análises do espectro de absorção ajustando um função gaussiana na posição dos picos dos plasmons longitudinais e transversais. O alargamento e o deslocamento para o vermelho do plasmon longitudinal com o aumento da razão de aspecto foi verificado como encontrado na literatura. Através de fotoluminescência de excitação (PLE) mapeamos o aumento da absorção e da emissão devido ao plasmon longitudinal de superfície, que aumenta a intensidade da fotoluminescência quando as nanopartículas são excitadas em ressonância com a energia do plasmon LSP.

Inicialmente, as propriedades óticas transientes dos nanobastões foram estudadas utilizando a técnica experimental do tipo excitação e prova com excitação em 400 nm e prova em 800 nm. Desenvolvemos a montagem experimental e a automatização do processo de medida foi implementada utilizando linguagem Labview. Foi obtido o tempo de 1 ps característico de relaxamento por interação elétron-fônon, e para tempos longos foi observado modulações na absorção devido ao aquecimento dos nanobastões.

Para complementar esses resultados, a variação transiente da absorção também foi estudada com o feixe de prova branco com espectros no visível e no infravermelho, com resolução de femtossegundos através da técnica de excitação e prova ultra-rápida. Observamos uma deformação no espectro da transmissão diferencial nas regiões dos plasmons, com o aumento da fluência da excitação que é independente do processo de excitação. Os efeitos de elétrons não termalizados no início da dinâmica temporal é o mesmo, tanto para excitação interbanda (400 nm) ou intrabanda (800 nm). Essa característica de regime não perturbativo é explicado por propriedades não lineares do espalhamento de Fermi devido aos elétrons quentes, o que foi confirmado por si-

mulações numéricas baseado no modelo de três temperaturas (3TM) e equações quasi-estáticas considerando o nanobastão como um esferoide prolato. Mostramos que esses efeitos são os mesmos independentes da razão de aspectos dos nanobastões ou mesmo para nanopartículas esféricas.

Os resultados obtidos para os supracristais de nanopartículas de ouro e ferrita em matriz orgânica permitiram estudos da dinâmica de relaxação de energia para uma faixa ampla de tempos, desde femtossegundos até a faixa de nanosegundos. Observamos que a energia transferida para a matriz orgânica aumenta o sinal de transmissão diferencial, devido a processos termo-óticos. No início da dinâmica, na escala de tempo de dez picossegundos, os espectros de transmissão transiente são bem semelhantes aos espectros típicos para as nanopartículas plasmônicas como observado para os nanobastões de ouro. Nas escalas de tempo mais longos, os espectros exibem características distintas: ao invés de um decaimento, observamos um aumento de um sinal positivo devido ao efeito termo-ótico da matriz. Esses resultados mostram que as nanopartículas funcionam como nano aquecedores eficientes, explorando a alta absorção dos nanocristais individuais devido aos efeitos plasmônicos. Os processo de relaxação de energia são relativamente rápidos, permitindo o aquecimento da matriz orgânica na escala de tempo de centenas de picossegundos.

APÊNDICE

A. LISTA DE PUBLICAÇÕES

- *Defect induced supercollision cooling of photoexcited carriers in graphene*,
Thonimar V. Alencar, Mychel G. Silva, Leandro M. Malard, Ana M. de Paula,
Nano Letters, **14**(10), 5621-5624 (2014).
- *Universal saturation behavior in the transient optical response of plasmonic structures*,
Mychel G. Silva, D. C. Teles-Ferreira, L. Siman, C. R. Chaves, L. O. Ladeira, S. Longhi,
G. Cerullo, C. Manzoni, Ana M. de Paula, G. Della Valle,
Phys. Rev. B., **98**(11), 115407 (2018).
- *Ultrafast optical response of plasmonic structures beyond the perturbative regime: evidence of universal saturation dynamics*,
Mychel G. Silva, D. C. Teles-Ferreira, C. Manzoni, L. Ganzer, L. Siman, C. R. Chaves,
L. O. Ladeira, G. Cerullo, S. Longhi, S. De Silvestri, G. Della Valle, Ana M. de Paula,
XXI International Conference on Ultrafast Phenomena, Europhysics Conference Abstracts Volume **42B**, WED.PO.60 p.44 (2018).
- *Light-Heat Conversion: Tracking Photothermal Energy Flow in Highly Diversified Water-Dispersed Hydrophobic Nanocrystal Assemblies*,
Andrea Mazzanti, Z. Yang, Mychel G. Silva, N. N. Yang, G. Rizza, P. E. Coulon, C. Manzoni, Ana M. de Paula, G. Cerullo, G. Della Valle, Marie-Paule Pileni,
PNAS **116**(17) 8161-8166 (2019).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Chen, H., Kou, X., Yang, Z., Ni, W., and Wang, J. Shape-and size-dependent refractive index sensitivity of gold nanoparticles. *Langmuir* **24**(10), 5233–5237 (2008).
- [2] Ghosh, P., Han, G., De, M., Kim, C. K., and Rotello, V. M. Gold nanoparticles in delivery applications. *Advanced Drug Delivery Reviews* **60**(11), 1307–1315 (2008).
- [3] Lee, K.-S. and El-Sayed, M. A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(39), 19220–19225 (2006).
- [4] Di Fabrizio, E., et al. Roadmap on biosensing and photonics with advanced nano-optical methods. *Journal of Optics* **18**(6), 063003 (2016).
- [5] Murphy, C. J., Gole, A. M., Stone, J. W., Sisco, P. N., Alkilany, A. M., Goldsmith, E. C., and Baxter, S. C. Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging. *Accounts of Chemical Research* **41**(12), 1721–1730 (2008).
- [6] Durr, N. J., Larson, T., Smith, D. K., Korgel, B. A., Sokolov, K., and Ben-Yakar, A. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano Letters* **7**(4), 941–945 (2007).
- [7] Cho, E. S., et al. Ultrasensitive detection of toxic cations through changes in the tunnelling current across films of striped nanoparticles. *Nature Materials* **11**(11), 978 (2012).
- [8] Chen, X.-J., Cabello, G., Wu, D.-Y., and Tian, Z.-Q. Surface-enhanced Raman spectroscopy toward application in plasmonic photocatalysis on metal nanostructures. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **21**, 54–80 (2014).
- [9] Rotenberg, N., Bristow, A., Pfeiffer, M., Betz, M., and Van Driel, H. Nonlinear absorption in Au films: Role of thermal effects. *Physical Review B* **75**(15), 155426 (2007).
- [10] Kauranen, M. and Zayats, A. V. Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics* **6**(11), 737 (2012).
- [11] Link, S. and El-Sayed, M. A. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **19**(3), 409–453 (2000).

-
- [12] Schlücker, S. Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angewandte Chemie International Edition* **53**(19), 4756–4795 (2014).
- [13] Mooradian, A. Photoluminescence of metals. *Physical Review Letters* **22**(5), 185 (1969).
- [14] Boyd, G., Yu, Z., and Shen, Y. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Physical Review B* **33**(12), 7923 (1986).
- [15] Chen, C., Heinz, T., Ricard, D., and Shen, Y. Surface-enhanced second-harmonic generation and Raman scattering. *Physical Review B* **27**(4), 1965 (1983).
- [16] Moskovits, M. Surface-enhanced spectroscopy. *Reviews of Modern Physics* **57**(3), 783 (1985).
- [17] Apell, P., Monreal, R., and Lundqvist, S. Photoluminescence of noble metals. *Physica Scripta* **38**(2), 174 (1988).
- [18] Christensen, N. E. and Seraphin, B. Relativistic band calculation and the optical properties of gold. *Physical Review B* **4**(10), 3321 (1971).
- [19] Beversluis, M. R., Bouhelier, A., and Novotny, L. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B* **68**(11), 115433 (2003).
- [20] Olesiak-Banska, J., Waszkielewicz, M., Obstarczyk, P., and Samoc, M. Two-photon absorption and photoluminescence of colloidal gold nanoparticles and nanoclusters. *Chemical Society Reviews* **48**(15), 4087 (2019).
- [21] Verellen, N., Denkova, D., Clercq, B. D., Silhanek, A. V., Ameloot, M., Dorpe, P. V., and Moshchalkov, V. V. Two-photon luminescence of gold nanorods mediated by higher order plasmon modes. *ACS Photonics* **2**(3), 410–416 (2015).
- [22] De Sio, L., et al. Plasmonics meets biology through optics. *Nanomaterials* **5**(2), 1022–1033 (2015).
- [23] Sun, C.-K., Vallée, F., Acioli, L., Ippen, E., and Fujimoto, J. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold. *Physical Review B* **50**(20), 15337 (1994).
- [24] Zhao, T., Jarrett, J. W., Johnson, J. S., Park, K., Vaia, R. A., and Knappenberger Jr, K. L. Plasmon dephasing in gold nanorods studied using single-nanoparticle interferometric nonlinear optical microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**(7), 4071–4079 (2016).
- [25] Zavelani-Rossi, M., et al. Transient optical response of a single gold nanoantenna: the role of plasmon detuning. *ACS Photonics* **2**(4), 521–529 (2015).

-
- [26] Roaf, D. The fermi surfaces of copper, silver and gold II. Calculation of the fermi surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **255**(1052), 135–152 (1962).
- [27] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Rinehart and Winston, (2005).
- [28] Kittel, C. and McEuen, P. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, (1976).
- [29] Johnson, P. B. and Christy, R.-W. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B* **6**(12), 4370 (1972).
- [30] Vollmer, M. and Kreibig, U. Optical properties of metal clusters. *Springer Ser. Mat. Sci* **25** (1995).
- [31] Kraus, W. and Schatz, G. C. Plasmon resonance broadening in small metal particles. *The Journal of Chemical Physics* **79**(12), 6130–6139 (1983).
- [32] Mulvaney, P. Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles. *Langmuir* **12**(3), 788–800 (1996).
- [33] Lu, X., Rycenga, M., Skrabalak, S. E., Wiley, B., and Xia, Y. Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles. *Annual Review of Physical Chemistry* **60**, 167–192 (2009).
- [34] Link, S., Mohamed, M., and El-Sayed, M. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**(16), 3073–3077 (1999).
- [35] Mie, G. Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. *Ann. Phys* **25**(3), 377–445 (1908).
- [36] Gans, R. v. Form of ultramicroscopic particles of silver. *Ann. Phys* **47**(10), 270–284 (1915).
- [37] Bohren, C. F. and Huffman, D. R. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, (2008).
- [38] Maier, S. A. *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, (2007).
- [39] Mohamed, M. B., Volkov, V., Link, S., and El-Sayed, M. A. The 'lightning' gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters* **317**(6), 517–523 (2000).
- [40] Boyd, G., Rasing, T., Leite, J., and Shen, Y. Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. *Physical Review B* **30**(2), 519 (1984).

- [41] Novo, C., Gomez, D., Perez-Juste, J., Zhang, Z., Petrova, H., Reismann, M., Mulvaney, P., and Hartland, G. V. Contributions from radiation damping and surface scattering to the linewidth of the longitudinal plasmon band of gold nanorods: a single particle study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**(30), 3540–3546 (2006).
- [42] Sonnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., von Plessen, G., Feldmann, J., Wilson, O., and Mulvaney, P. Drastic reduction of plasmon damping in gold nanorods. *Physical Review Letters* **88**(7), 077402 (2002).
- [43] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**(3), 668–677 (2003).
- [44] Sönnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., Von Plessen, G., and Feldmann, J. Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New Journal of Physics* **4**(1), 93 (2002).
- [45] Liu, M. and Guyot-Sionnest, P. Synthesis and optical characterization of Au/Ag core/shell nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(19), 5882–5888 (2004).
- [46] Voisin, C., Del Fatti, N., Christofilos, D., and Vallee, F. Ultrafast electron dynamics and optical nonlinearities in metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(12), 2264–2280 (2001).
- [47] Tokizaki, T., Nakamura, A., Kaneko, S., Uchida, K., Omi, S., Tanji, H., and Asahara, Y. Subpicosecond time response of third-order optical nonlinearity of small copper particles in glass. *Applied Physics Letters* **65**(8), 941–943 (1994).
- [48] Bigot, J.-Y., Merle, J.-Y., Cregut, O., and Daunois, A. Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses. *Physical Review Letters* **75**(25), 4702 (1995).
- [49] Logunov, S., Ahmadi, T., El-Sayed, M., Khoury, J., and Whetten, R. Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* **101**(19), 3713–3719 (1997).
- [50] Anija, M., Kumar, S., Kamaraju, N., Tiwari, N., Kulkarni, S., and Sood, A. Ultrafast dynamics of gold nanorods: tuning between photo-bleaching and photo-induced absorption. *International Journal of Nanoscience* **10**(04n05), 687–691 (2011).
- [51] Eesley, G. Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Physical Review Letters* **51**(23), 2140 (1983).
- [52] Hohlfeld, J., Wellershoff, S.-S., GÜdde, J., Conrad, U., Jähnke, V., and Matthias, E. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics* **251**(1), 237–258 (2000).

-
- [53] Brorson, S., Fujimoto, J., and Ippen, E. Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films. *Physical Review Letters* **59**(17), 1962 (1987).
- [54] Hartland, G. V. Coherent excitation of vibrational modes in metallic nanoparticles. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 403–430 (2006).
- [55] Hodak, J., Martini, I., and Hartland, G. V. Ultrafast study of electron–phonon coupling in colloidal gold particles. *Chemical Physics Letters* **284**(1), 135–141 (1998).
- [56] Hodak, J. H., Henglein, A., and Hartland, G. V. Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles. *The Journal of Chemical Physics* **112**(13), 5942–5947 (2000).
- [57] Chang, S.-S., Shih, C.-W., Chen, C.-D., Lai, W.-C., and Wang, C. C. The shape transition of gold nanorods. *Langmuir* **15**(3), 701–709 (1999).
- [58] Link, S., Burda, C., Mohamed, M., Nikoobakht, B., and El-Sayed, M. Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence. *The Journal of Physical Chemistry A* **103**(9), 1165–1170 (1999).
- [59] Hu, M., Wang, X., Hartland, G. V., Mulvaney, P., Juste, J. P., and Sader, J. E. Vibrational response of nanorods to ultrafast laser induced heating: Theoretical and experimental analysis. *Journal of the American Chemical Society* **125**(48), 14925–14933 (2003).
- [60] Hodak, J. H., Martini, I., and Hartland, G. V. Observation of acoustic quantum beats in nanometer sized Au particles. *The Journal of Chemical Physics* **108**(22), 9210–9213 (1998).
- [61] Hodak, J. H., Henglein, A., and Hartland, G. V. Size dependent properties of Au particles: Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes. *The Journal of Chemical Physics* **111**(18), 8613–8621 (1999).
- [62] Pelton, M., Sader, J. E., Burgin, J., Liu, M., Guyot-Sionnest, P., and Gosztola, D. Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles. *Nature Nanotechnology* **4**(8), 492–495 (2009).
- [63] Hartland, G. V. Coherent vibrational motion in metal particles: Determination of the vibrational amplitude and excitation mechanism. *The Journal of Chemical Physics* **116**(18), 8048–8055 (2002).
- [64] Hartland, G. V. Measurements of the material properties of metal nanoparticles by time-resolved spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**(23), 5263–5274 (2004).
- [65] Silva, M. G., et al. Universal saturation behavior in the transient optical response of plasmonic structures. *Phys. Rev. B* **98**, 115407, Sep (2018).

- [66] Conforti, M. and Della Valle, G. Derivation of third-order nonlinear susceptibility of thin metal films as a delayed optical response. *Physical Review B* **85**(24), 245423 (2012).
- [67] Rosei, R. Temperature modulation of the optical transitions involving the fermi surface in ag: Theory. *Physical Review B* **10**(2), 474 (1974).
- [68] Guerrisi, M., Rosei, R., and Winsemius, P. Splitting of the interband absorption edge in au. *Physical Review B* **12**(2), 557 (1975).
- [69] Marini, A., et al. Ultrafast nonlinear dynamics of surface plasmon polaritons in gold nanowires due to the intrinsic nonlinearity of metals. *New Journal of Physics* **15**(1), 013033 (2013).
- [70] Rosei, R., Antonangeli, F., and Grassano, U. D bands position and width in gold from very low temperature thermomodulation measurements. *Surface Science* **37**, 689–699 (1973).
- [71] Masia, F., Langbein, W., and Borri, P. Measurement of the dynamics of plasmons inside individual gold nanoparticles using a femtosecond phase-resolved microscope. *Physical Review B* **85**(23), 235403 (2012).
- [72] Smith, J. B. and Ehrenreich, H. Frequency dependence of the optical relaxation time in metals. *Physical Review B* **25**(2), 923 (1982).
- [73] Dal Conte, S., et al. Disentangling electrons and lattice nonlinear optical response in metal-dielectric bragg filters. *Physical Review B* **89**(12), 125122 (2014).
- [74] Yeshchenko, O., Bondarchuk, I., Gurin, V., Dmitruk, I., and Kotko, A. Temperature dependence of the surface plasmon resonance in gold nanoparticles. *Surface Science* **608**, 275–281 (2013).
- [75] Mazzanti, A., et al. Light–heat conversion dynamics in highly diversified water-dispersed hydrophobic nanocrystal assemblies. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **116**(17), 8161–8166 (2019).
- [76] Diemeer, M. B. Polymeric thermo-optic space switches for optical communications. *Optical Materials* **9**(1), 192 – 200 (1998). Materials, Physics and Devices For Molecular Electronics and Photonics.
- [77] Nikoobakht, B. and El-Sayed, M. A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials* **15**(10), 1957–1962 (2003).
- [78] Wang, W., Li, J., Lan, S., Rong, L., Liu, Y., Sheng, Y., Zhang, H., and Yang, B. Seedless synthesis of gold nanorods using resveratrol as a reductant. *Nanotechnology* **27**(16), 165601 (2016).

- [79] Omi, H. Determination of aspect-ratio distribution in gold nanowires using absorption spectra and transmission electron microscopy techniques. In *The Transmission Electron Microscope*. InTech (2012).
- [80] Yang, Z., Altantzis, T., Zanaga, D., Bals, S., Tendeloo, G. V., and Pileni, M.-P. Supracrystalline colloidal eggs: epitaxial growth and freestanding three-dimensional supracrystals in nanoscaled colloidosomes. *Journal of the American Chemical Society* **138**(10), 3493–3500 (2016).
- [81] Yang, N., Deeb, C., Pelouard, J.-L., Felidj, N., and Pileni, M.-P. Water-dispersed hydrophobic Au nanocrystal assemblies with a plasmon fingerprint. *ACS Nano* **11**(8), 7797–7806 (2017).
- [82] Zheng, N., Fan, J., and Stucky, G. D. One-step one-phase synthesis of monodisperse noble-metallic nanoparticles and their colloidal crystals. *Journal of the American Chemical Society* **128**(20), 6550–6551 (2006).
- [83] Dumon, P., Jonusauskas, G., Dupuy, F., Pée, P., Rulliere, C., Létard, J.-F., and Lapouyade, R. Picosecond dynamics of cation-macrocycle interactions in the excited state of an intrinsic fluorescence probe: the calcium complex of 4-(N-monoaza-15-crown-5)-4'-phenylstilbene. *The Journal of Physical Chemistry* **98**(41), 10391–10396 (1994).
- [84] Alencar, T. V., Silva, M. G., Malard, L. M., and de Paula, A. M. Defect-induced supercollision cooling of photoexcited carriers in graphene. *Nano Letters* **14**(10), 5621–5624 (2014).
- [85] Rullière, C. and Alfano, R. R. Femtosecond laser pulses: Principles and experiments. *Physics Today* **52**(7), 56–56 (2008).
- [86] Cerullo, G., Manzoni, C., Lüer, L., and Polli, D. Time-resolved methods in biophysics. 4. broadband pump-probe spectroscopy system with sub-20 fs temporal resolution for the study of energy transfer processes in photosynthesis. *Photochemical & Photobiological Sciences* **6**(2), 135–144 (2007).
- [87] Diels, J.-C. and Rudolph, W. *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic press, (2006).
- [88] Alencar, T. V. *Espectroscopia de femtossegundos e propriedades ópticas não lineares em nanomateriais bidimensionais*. PhD thesis, UFMG, (2014).
- [89] Calendron, A.-L., Çankaya, H., Cirimi, G., and Kärtner, F. X. White-light generation with sub-ps pulses. *Opt. Express* **23**(11), 13866–13879, Jun (2015).
- [90] Cheung, A., Rank, D., Chiao, R., and Townes, C. Phase modulation of Q-switched laser beams in small-scale filaments. *Physical Review Letters* **20**(15), 786 (1968).
- [91] Strickland, D. and Mourou, G. Compression of amplified chirped optical pulses. *Optics Communications* **56**(3), 219–221 (1985).

- [92] Link, S., Mohamed, M., and El-Sayed, M. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**(16), 3073–3077 (1999).
- [93] Hartland, G. V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures. *Chemical Reviews* **111**(6), 3858–3887 (2011).
- [94] Varnavski, O., Goodson III, T., Mohamed, M., and El-Sayed, M. Femtosecond excitation dynamics in gold nanospheres and nanorods. *Physical Review B* **72**(23), 235405 (2005).
- [95] Siddiquee, A. M., Taylor, A. B., Syed, S., Lim, G.-H., Lim, B., and Chon, J. W. M. Measurement of plasmon-mediated two-photon luminescence action cross sections of single gold bipyramids, dumbbells, and hemispherically capped cylindrical nanorods. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**(51), 28536–28543 (2015).
- [96] Zijlstra, P., Chon, J. W., and Gu, M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature* **459**(7245), 410 (2009).
- [97] Hodak, J. H., Henglein, A., and Hartland, G. V. Photophysics of nanometer sized metal particles: electron-phonon coupling and coherent excitation of breathing vibrational modes. *The Journal of Physical Chemistry B* **104**(43), 9954–9965 (2000).
- [98] Seferyan, H. Y., Zadoyan, R., Wark, A., Corn, R., and Apkarian, V. Diagnostics of spectrally resolved transient absorption: surface plasmon resonance of metal nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**(50), 18525–18532 (2007).
- [99] Juvé, V., Crut, A., Maioli, P., Pellarin, M., Broyer, M., Del Fatti, N., and Vallée, F. Probing elasticity at the nanoscale: terahertz acoustic vibration of small metal nanoparticles. *Nano Letters* **10**(5), 1853–1858 (2010).
- [100] Hirota, Y., Kato, H., Kawahara, K., Yoshida, N., and Nonomura, S. Optical absorption spectra of perovskite thin films for defect estimation by photothermal bending spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **57**(8S3), 08RE07 (2018).
- [101] Etchegoin, P. G., Le Ru, E., and Meyer, M. An analytic model for the optical properties of gold. *The Journal of Chemical Physics* **125**(16), 164705 (2006).
- [102] Della Valle, G., Conforti, M., Longhi, S., Cerullo, G., and Brida, D. Real-time optical mapping of the dynamics of nonthermal electrons in thin gold films. *Phys. Rev. B* **86**, 155139, Oct (2012).
- [103] Goubet, N., Richardi, J., Albouy, P.-A., and Pileni, M.-P. Which forces control supracrystal nucleation in organic media? *Advanced Functional Materials* **21**(14), 2693–2704 (2011).

-
- [104] Lisiecki, I., Polli, D., Yan, C., Soavi, G., Duval, E., Cerullo, G., and Pileni, M.-P. Coherent longitudinal acoustic phonons in three-dimensional supracrystals of cobalt nanocrystals. *Nano Letters* **13**(10), 4914–4919 (2013).