

## Simulação da banda plasmônica de nanopartículas de prata utilizando o *MiePlot*

### *Plasmonic band simulation of silver nanoparticles using the MiePlot*

Carlos Rodolfo B. L. Souza,\* Álvaro S. Alves<sup>ORCID</sup>, e Ernando S. Ferreira

*Departamento de Física – UEFS*

*Campus UEFS, Feira de Santana – BA – 44360-900*

(SUBMETIDO: [20/11/2021] – ACEITO: [06/03/2022] – PUBLICADO: [14/04/2022])

Neste trabalho, utilizou-se a teoria de espalhamento de Mie, aplicando a metodologia no cálculo da seção de choque de absorção de nanopartículas de prata com raio de 3 a 17 nm imersas em água. Para tanto, foram deduzidas as séries de Mie para seções de choque de extinção e espalhamento e foi simulado o espectro de absorção com o pacote *MiePlot*. As simulações mostraram uma intensa faixa no espectro de absorção com picos entre 384 e 396 nm e máxima eficiência para nanopartículas com raio de 9 nm, bem como desvio para o vermelho à medida que o raio das nanopartículas aumenta.

**Palavras-chaves:** Teoria de Mie, Nanopartículas de Prata, Banda Plasmônica.

In this work, Mie scattering theory was used, applying the methodology in the calculation of the absorption shock section of silver nanoparticles with a radius of 3 to 17 nm immersed in water. Therefore, the Mie series for extinction and scattering shock sections were deducted and the absorption spectrum was simulated with the Mieplot package. The simulations showed an intense range in the absorption spectrum with peaks between 384 and 396 nm and maximum efficiency for nanoparticles with a radius of 9 nm, as well as redshift as the radius of nanoparticles increases.

**Keywords:** Mie Theory, Silver Nanoparticles, Plasmonic Band.

## I. INTRODUÇÃO

Há mais de quarenta anos, os avanços da física da matéria condensada e da tecnologia de fabricação proporcionaram a síntese de materiais nanoestruturados, tais como nanopartículas, nanofilmes e nanofios, com aplicações revolucionárias e que hoje fazem parte do cotidiano da sociedade. Por exemplo, nanopartículas lipídicas são usadas em vacinas para COVID-19 e outras doenças [1, 2], e nanopartículas metálicas são utilizadas na biomedicina, em fármacos e cosméticos [3–5]. Isso só foi possível graças ao desenvolvimento das técnicas de caracterização desses nanomateriais.

Em particular, nanopartículas de ouro e prata têm sido estudadas por espectroscopia UV-Vis [6–9], pois apresentam boa estabilidade nas condições ambiente em diversas matrizes. Além disso, devido às oscilações cole-

tivas dos elétrons de superfície, possuem uma faixa de absorção intensa na região do verde e do UV-Vis, conhecida como banda de absorção de plásmons de superfície, ou simplesmente, banda plasmônica [10].

Em geral, a banda plasmônica depende da composição química, do tamanho, da forma, da concentração das nanopartículas, além do meio envolvente [11] [12]. A posição do pico, a máxima absorvância e a largura de banda à meia-altura são características fundamentais que são resultantes do processo de absorção e dispersão da luz pelo sistema coloidal como um todo, sendo difícil caracterizar o efeito que o solvente tem sobre a banda plasmônica de nanopartículas metálicas. Porém, para nanopartículas esféricas de ouro e prata, a banda plasmônica é bem descrita pelo método de Mie [13]. Trata-se de um método analítico em que os cálculos do espectro de absorção de nanopartículas são apresentados como a soma das contribuições multipolares.

\* E-mail: crblsouza@gmail.com

Neste contexto, o objetivo principal deste trabalho é revisitar a teoria de espalhamento Mie e aplicá-la no cálculo da seção de choque de absorção de nanopartículas de prata suspensas em água, cujo experimento está sendo desenvolvido no Laboratório de Materiais do Departamento de Física da UEFS. Desta forma, foi utilizada a série de Mie para determinar as seções de choque de extinção e espalhamento de partículas esféricas, cujos raios estão entre 3 e 17 nm. Ademais, foi simulado o comportamento da banda plasmônica com o pacote *MiePlot* [14, 15].

Por fim, este trabalho está organizado da seguinte forma: na seção II, é mostrada a modelagem do sistema e a descrição detalhada da obtenção da série de Mie; na seção III, faz-se a análise dos resultados e, na seção IV, são apresentadas as conclusões.

## II. MODELAGEM

### II.1. Espalhamento por uma esfera

Para a dedução da série de Mie, deve-se admitir uma partícula metálica esférica, cujo raio é  $R$ , metálica e homogênea de constante dielétrica  $\epsilon_r$  e condutividade  $\sigma$ , inserida em um meio dielétrico homogêneo e não-dispersivo de constante dielétrica  $\epsilon_M$ , representada na Figura 1.

Os campos  $\vec{E}_I$  e  $\vec{H}_I$  são os campos incidentes;  $\vec{E}_E$  e  $\vec{H}_E$ , os campos espalhados, e  $\vec{E}_R$  e  $\vec{H}_R$  descrevem os campos internos no interior da partícula. Para alcançar o objetivo proposto é fundamental encontrar o campo espalhado resolvendo a equação de onda abaixo [16]

$$\vec{\nabla}^2 \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} - \mu\sigma \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} - \mu\epsilon_0\epsilon_r \frac{\partial^2}{\partial t^2} \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} = 0. \quad (1)$$

Nesse contexto, os campos devem obedecer às equações de Maxwell, ou seja,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} + \mu \frac{\partial}{\partial t} \vec{H} = 0, \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} - \epsilon_0\epsilon_r \frac{\partial}{\partial t} \vec{E} = \vec{J}, \quad (4)$$

sujeito as condições de fronteira:

$$\left( \vec{E}_I + \vec{E}_E \right) \Big|_{r=R} \times \hat{e}_r = \vec{E}_R \Big|_{r=R} \times \hat{e}_r, \quad (5)$$

$$\left( \vec{H}_I + \vec{H}_E \right) \Big|_{r=R} \times \hat{e}_r = \vec{H}_R \Big|_{r=R} \times \hat{e}_r, \quad (6)$$

em que  $\hat{e}_r$  é o vetor normal à superfície da esfera. Admite-se que não há carga líquida no sistema, e  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$  é a corrente devido aos elétrons livres na esfera. Além disso, a corrente induzida em sua superfície é nula por causa da condutividade finita.

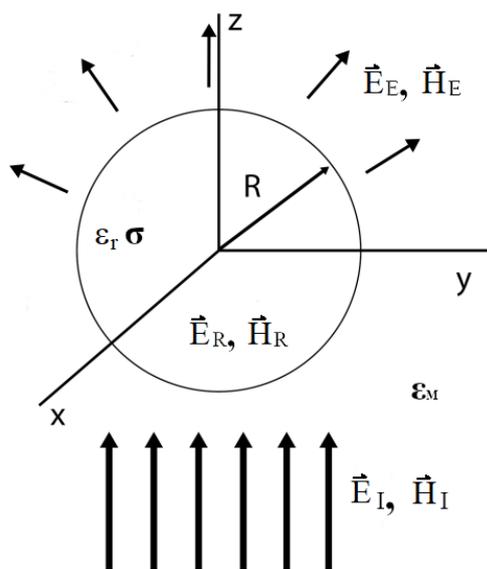


FIGURA 1. Esquema de espalhamento do campo eletromagnético por uma partícula metálica esférica.

Devido à linearidade da equação de onda (1), pode-se escrever campos com dependência temporal arbitrária a partir da superposição de soluções harmônicas. Portanto, sem perda de generalidade, a dependência temporal dos campos  $\vec{E}$  e  $\vec{H}$  é  $e^{-i\omega t}$ , logo,

$$\left[ \vec{\nabla}^2 + k^2 \right] \begin{bmatrix} \vec{E} \\ \vec{H} \end{bmatrix} = 0, \quad (7)$$

com  $k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon - i \omega \mu \sigma$ , e  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ . Ademais,

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = i \omega \mu \vec{H}, \tag{8}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = (\sigma - i \omega \varepsilon) \vec{E}. \tag{9}$$

Utilizando a relação de dispersão, isto é,

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{n}^2(\omega), \tag{10}$$

cujo índice de refração complexo é dado por

$$\tilde{n}(\omega)^2 = \varepsilon_r + i \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0}, \tag{11}$$

pode-se reescrever a Eq.(9) como segue

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{k^2}{i \omega \mu_0} \vec{E}. \tag{12}$$

É importante ressaltar que na Eq.(11), considerou-se o fato de que para campos harmônicos com frequências na faixa do visível, a maioria dos metais apresenta  $\mu \approx \mu_0$  [10].

## II.2. Potenciais de Debye e a base de vetores harmônicos esféricos

O comportamento espacial dos campos é regido pela equação vetorial de Helmholtz (7), que deve ser resolvida utilizando o sistema de coordenadas esféricas.

A dificuldade consiste no laplaciano vetorial  $\vec{\nabla}^2$  cuja atuação sobre um campo vetorial  $\vec{\Xi}$  deve ser entendida como a divergência do diádico  $\vec{\nabla} \vec{\Xi}$  que, diferentemente do caso cartesiano, acopla as equações diferenciais parciais para cada componente [17]. Porém, é possível utilizar os potenciais de Debye [18, 19], soluções da equação escalar de Helmholtz, e determinar os campos em termos dos harmônicos esféricos vetoriais.

Suponha que o potencial  $\psi$  seja solução da equação escalar de Helmholtz em coordenadas esféricas, ou seja,

$$(\nabla^2 + k^2) \psi = 0. \tag{13}$$

Então, é possível mostrar que  $\vec{\nabla} \psi$ ,  $\vec{\mathcal{L}} \psi$  e  $\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}} \psi$  são soluções da equação vetorial de Helmholtz (7), sendo  $\vec{\mathcal{L}} = -\vec{r} \times \vec{\nabla}$ . A verificação desse

resultado encontra-se no Apêndice A.

Uma justificativa para a utilização dos potenciais de Debye é observar que a resolução da equação

$$\vec{\nabla}^2 \vec{\Xi} = -k^2 \vec{\Xi},$$

é um problema espectral. Ademais, explorando a propriedade abaixo,

$$[\vec{\nabla}^2, \vec{\mathcal{L}}] = [\vec{\nabla}^2, \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}] = 0, \tag{14}$$

pode-se determinar uma base adequada para a representação de  $\vec{\Xi}$ . Neste caso, tem-se a base de vetores harmônicos esféricos.

As soluções da equação (13) são bastante conhecidas e encontram-se nos livros-textos padrões de física-matemática, sendo obtida através da seguinte separação de variáveis,

$$\psi_{p,i,lm}^{(z)}(r, \theta, \varphi) = z_l(\rho) P_l^m(\cos \theta) \left\{ \begin{array}{l} \cos(m\varphi) \\ \sin(m\varphi) \end{array} \right\}, \tag{15}$$

em que  $(z)$  define qual é a espécie da função de Bessel esférica  $z_l$  utilizada, e  $\rho = kr$ . Além disso, a fim de explorar a paridade, expressou-se a solução da parte azimutal dos harmônicos esféricos em função de  $\cos(m\varphi)$  e  $\sin(m\varphi)$  em vez da forma complexa; os índices  $p$  e  $i$  indicam a paridade da solução. A partir da solução (15), construiu-se os harmônicos esféricos vetoriais,

$$\begin{aligned} \vec{L}_{p,i,lm}^{(z)} &= \vec{\nabla} \psi_{p,i,lm}^{(z)}, & \vec{M}_{p,i,lm}^{(z)} &= \vec{\mathcal{L}} \psi_{p,i,lm}^{(z)}, \\ \vec{N}_{p,i,lm}^{(z)} &= \frac{1}{k} \vec{\nabla} \times \vec{M}_{p,i,lm}^{(z)}, \end{aligned} \tag{16}$$

com as relações de ortogonalidade [20]:

$$\begin{aligned} \langle \vec{M}_{p,i,lm}, \vec{M}_{p,i,l'm'} \rangle &= \frac{2\pi(1+\gamma)}{2l+1} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} l(l+1) \\ &\times z_l^2(\rho) \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \end{aligned} \tag{17}$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{N}_{p,i,lm}, \vec{N}_{p,i,l'm'} \rangle &= \frac{2\pi(1+\gamma)}{(2l+1)^2} \frac{(l+m)!}{(l-m)!} l(l+1) \\ &\times [(l+1)z_{l-1}^2(\rho) + lz_{l+1}^2(\rho)] \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \end{aligned} \tag{18}$$

$$\langle \vec{M}_{p,i,lm}, \vec{N}_{p,i,l'm'} \rangle = 0, \tag{19}$$

em que  $\gamma = 1$ , se  $m = 0$ , e  $\gamma = 0$ , se  $m > 0$ . Além disso, todos os produtos entre funções pares e ímpares também são nulos. Os harmônicos esféricos vetoriais  $\{\vec{L}_{lm}, \vec{M}_{lm}, \vec{N}_{lm}\}$  constituem uma base para expansão de campos vetoriais no espaço. A construção detalhada das propriedades de ortogonalidade e completudeza podem ser conferidas na referência [21].

O que torna os harmônicos esféricos vetoriais importantes para expansão dos campos  $\vec{E}, \vec{H}$  é que os vetores transversais  $\vec{M}, \vec{N}$  estão relacionados pelo rotacional um do outro. Na ausência de cargas fonte, temos  $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0$  e não há componente  $\vec{L}$  na descrição dos campos, sendo suficiente escrever [22, 23]

$$\vec{E} = E_0 \vec{M}, \quad \vec{H} = -\frac{ik}{\omega\mu_0} \vec{N}, \quad (20)$$

em que  $E_0$  é uma constante que representa a amplitude dos campos se  $\psi$  for normalizada. Por ser dado em termos de  $\vec{r} \times \vec{\nabla} \psi$ , não há componente radial no campo elétrico em (20), sendo a solução chamada de Modo Transversal Elétrico (TE) [23]. Da mesma maneira, há também a solução

$$\vec{E} = E_0 \vec{N}, \quad \vec{H} = -\frac{ik}{\omega\mu_0} \vec{M}, \quad (21)$$

conhecida como Modo Transversal Magnético (TM). De modo geral, o campo eletromagnético é dado pela superposição dos modos TE e TM.

### II.3. Expansão do campo eletromagnético

Para uma onda plana incidente, polarizada na direção  $x$  e propagando-se na direção do eixo  $z$ , considerou-se a seguinte expansão para o campo elétrico,

$$\begin{aligned} \vec{E}_I &= E_0 \hat{\mathbf{x}} e^{i(k_M r \cos \theta)}, \\ &= E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \left( a_l \vec{M}_{i,l1}^{(1)} + b_l \vec{N}_{p,l1}^{(1)} \right), \end{aligned} \quad (22)$$

com paridade  $\vec{M}_i, \vec{N}_p$  e  $m = 1$  em virtude da polarização e do produto interno com o vetor

$\hat{\mathbf{x}} = \sin \theta \cos \varphi \hat{E}_r + \cos \theta \cos \varphi \hat{E}_\theta - \sin \varphi \hat{E}_\varphi$ . Usando as relações de ortogonalidade em (17), (18), e (19), obtém-se,

$$a_l = \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l, \quad e \quad (23)$$

$$b_l = -\frac{2l+1}{l(l+1)} i^{l+1}. \quad (24)$$

Com isso, a expressão do campo elétrico incidente em termos dos harmônicos esféricos vetoriais é

$$\vec{E}_I = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( \vec{M}_{i,l1}^{(1)} - i \vec{N}_{p,l1}^{(1)} \right). \quad (25)$$

De forma similar, para o campo magnético,

$$\vec{H}_I = -E_0 \frac{k_M}{\omega\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( \vec{M}_{p,l1}^{(1)} + i \vec{N}_{i,l1}^{(1)} \right), \quad (26)$$

com  $k_M = (\omega/c) \sqrt{\varepsilon_M/\varepsilon_0}$ .

Tendo em vista que as equações (25) e (26) são representações de ondas planas, os campos espalhado e interno podem ser reescritos como

$$\vec{E}_E = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( a_l \vec{M}_{i,l1}^{(3)} - i b_l \vec{N}_{p,l1}^{(3)} \right), \quad e \quad (27)$$

$$\vec{H}_E = \frac{-E_0 k_M}{\omega\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( b_l \vec{M}_{p,l1}^{(3)} + i a_l \vec{N}_{i,l1}^{(3)} \right), \quad (28)$$

para  $r > R$ ; e

$$\vec{E}_R = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( \alpha_l \vec{M}_{i,l1}^{(1)} - i \beta_l \vec{N}_{p,l1}^{(1)} \right), \quad e \quad (29)$$

$$\vec{H}_R = \frac{-E_0 k}{\omega\mu_0} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{2l+1}{l(l+1)} i^l \left( \beta_l \vec{M}_{p,l1}^{(1)} + i \alpha_l \vec{N}_{i,l1}^{(1)} \right), \quad (30)$$

para  $r < R$ . O índice sobrescrito (1) em  $\vec{M}, \vec{N}$  significa que as funções radiais são de funções de Bessel esféricas de primeira espécie  $j_l(k_M r)$ , regulares na origem, enquanto o sobrescrito (3) são funções de Hankel esféricas de primeira espécie,  $h_l^{(1)}(k_M r)$ , que obedecem a condição de

radiação de Sommerfeld:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial}{\partial r} - ik \right) \psi = 0. \quad (31)$$

Para os campos internos (29) e (30), vale ressaltar que o argumento das funções de Bessel é  $\rho = kr$ , em que  $k$  é dado por (10), utilizando-se a constante dielétrica,  $\epsilon_r$ , e a condutividade da esfera,  $\sigma$ .

Considerando as condições de contorno (5) e (6) e comparando-as termo a termo, obtém-se:

$$j_l(\rho_M) + a_l h_l^{(1)}(\rho_M) = \alpha_l j_l(\rho), \quad (32)$$

$$m[\rho_M j_l(\rho_M)]' + b_l[\rho_M h_l^{(1)}(\rho_M)]' = \beta_l[\rho j_l(\rho)]', \quad (33)$$

$$j_l(\rho_M) + b_l h_l^{(1)}(\rho_M) = m\beta_l j_l(\rho), \quad (34)$$

$$[\rho_M j_l(\rho_M)]' + a_l[\rho_M h_l^{(1)}(\rho_M)]' = \alpha_l[\rho j_l(\rho)]', \quad (35)$$

com  $\rho_M = k_M R$  e  $m = k/k_M$ . Além disso, a linha designa a diferenciação em relação ao argumento. Introduzindo as funções de Riccati-Bessel,  $\Psi_l(\rho) = \rho j_l(\rho)$ , e Riccati-Hankel, ( $\xi_l(\rho) = \rho h_l^{(1)}(\rho)$ ), é possível reescrever as equações (32) e (35). Resolvendo-as para  $a_l$  e  $b_l$ , encontra-se,

$$a_l = -\frac{\Psi_l(\rho)\Psi_l'(\rho_M) - m\Psi_l'(\rho)\Psi_l(\rho_M)}{\Psi_l(\rho)\xi_l'(\rho_M) - m\Psi_l'(\rho)\xi_l(\rho_M)}, \quad (36)$$

$$b_l = -\frac{\Psi_l'(\rho)\Psi_l(\rho_M) - m\Psi_l(\rho)\Psi_l'(\rho_M)}{\Psi_l'(\rho)\xi_l(\rho_M) - m\Psi_l(\rho)\xi_l'(\rho_M)}. \quad (37)$$

A partir dos coeficientes  $a_l$  e  $b_l$ , determina-se o campo espalhado.

#### II.4. Balanço de energia

O teorema de Poynting afirma que a variação da densidade de energia eletromagnética,  $u$ , numa região é

$$-\frac{\partial u}{\partial t} = \vec{J} \cdot \vec{E} + \vec{\nabla} \cdot \vec{S}, \quad (38)$$

em que  $\vec{J} \cdot \vec{E}$  é a taxa de energia absorvida pelas cargas no interior da região, e  $\vec{S} = \frac{1}{2} \vec{E} \times \vec{H}^*$

é a intensidade de energia da radiação total. No regime estacionário, a densidade de energia absorvida pelas cargas é igual a densidade de energia carregada pela radiação, ou seja,

$$\vec{J} \cdot \vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{S}. \quad (39)$$

Agora, o fluxo de energia da radiação total é,

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \left[ \vec{E}_I \times \vec{H}_I^* + \vec{E}_E \times \vec{H}_E^* + \left( \vec{E}_I \times \vec{H}_E^* + \vec{E}_E \times \vec{H}_I^* \right) \right]. \quad (40)$$

Tomando a média temporal e integrando sobre uma região esférica de raio  $\mathcal{R}$  que engloba a partícula, tem-se [24],

$$W_{\text{abs}} = -W_{\text{esp}} + W_{\text{ext}}, \quad (41)$$

em que,

$$W_{\text{esp}} = \text{Re} \left[ \frac{1}{2} \iint_S d\Omega (\vec{E}_E \times \vec{H}_E^*) \cdot \hat{e}_r \right], \quad (42)$$

e

$$W_{\text{ext}} = \text{Re} \left[ \frac{1}{2} \iint_S d\Omega (\vec{E}_I \times \vec{H}_E^* + \vec{E}_E \times \vec{H}_I^*) \cdot \hat{e}_r \right], \quad (43)$$

representam a taxa de espalhamento e de extinção, respectivamente. No limite em que  $\mathcal{R}$  é muito grande, são válidas as seguintes aproximações

$$j_l(\rho) \approx \frac{1}{\rho} \cos \left( \rho - \frac{l+1}{2} \pi \right), \quad \text{e} \quad (44)$$

$$h_l^{(1)}(\rho) \approx (-i)^{l+1} \frac{e^{i\rho}}{\rho}. \quad (45)$$

Integrando (42) e (43), resulta que

$$W_{\text{esp}} = \pi \frac{E_0^2}{k_M^2} \sqrt{\frac{\epsilon_M}{\mu_0}} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) (|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad (46)$$

$$W_{\text{ext}} = \pi \frac{E_0^2}{k_M^2} \sqrt{\frac{\epsilon_M}{\mu_0}} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \text{Re}[(a_l + b_l)]. \quad (47)$$

Dividindo os dois últimos resultados pela média temporal da intensidade do campo incidente, obte-se as seções de choque de espalhamento e

de extinção. Assim, determina-se que

$$\sigma_{\text{esp}} = \frac{2\pi}{k_M^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)(|a_l|^2 + |b_l|^2), \quad \text{e} \quad (48)$$

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{k_M^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1)\text{Re}[(a_l + b_l)]. \quad (49)$$

As expressões (48) e (49) permitem calcular a banda plasmônica de nanopartículas metálicas em termos das propriedades da partícula e do meio envolvente.

A escrita dos campos em termos de uma série dos harmônicos esféricos vetoriais (16) é a representação os modos normais para ondas esféricas vetoriais. Além disso, os coeficientes  $a_l$  e  $b_l$ , em (27) e (28) respectivamente, dependem do tamanho e das propriedades ópticas da partícula espalhadora. Isto corresponde a obter o campo de multipolo da distribuição de cargas da esfera em duas etapas: primeiro, o campo incidente promove o movimento oscilatório das cargas na esfera, induzindo uma polarização  $\vec{\mathcal{P}}(\vec{r}, t)$  no material. Conseqüentemente, surge uma corrente de polarização ( $\vec{J}_p(\vec{r}, t) = \partial_t \vec{\mathcal{P}}$ ), uma carga de polarização ( $\rho_p(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{P}}$ ), além de uma magnetização ( $\vec{M}_p(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{r} \times \vec{J}_p$ ); segundo, estas quantidades são fontes dos campos secundários, os quais podem ser obtidos pela solução da equação de onda não homogênea através de expansão multipolar [25, 26]. O modo TE de ordem  $(l, m)$ , dado por

$$\begin{aligned} \vec{E}_{lm} &= E_0 \vec{M}_{lm}, & \vec{r} \cdot \vec{E}_{lm} &= 0, & \text{e} \\ \vec{H}_{lm} &= -(i/k) \vec{\nabla} \times \vec{E}_{lm}, \end{aligned}$$

é também conhecido como campo de multipolo magnético de ordem  $(l, m)$ . Similarmente, o modo TM de ordem  $(l, m)$  é escrito como

$$\begin{aligned} \vec{E}_{lm} &= E_0 \vec{N}_{lm}, \\ \vec{H}_{lm} &= (i/k) \vec{\nabla} \times \vec{E}_{lm}, & \text{e} & \vec{r} \cdot \vec{H}_{lm} = 0, \end{aligned}$$

também é definido como campo de multipolo elétrico de ordem  $(l, m)$ . Uma vez que os modos TE e TM são mutuamente transversais, a medida da polarização dos campos pode determinar o caráter do multipolo. Portanto, a ex-

pansão em multipolos do campo irradiado pode ser escrita como segue:

$$\vec{E} = E_0 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l (a_{lm} \vec{M}_{lm} + b_{lm} \vec{N}_{lm}). \quad (50)$$

Tal denominação é adequada quando se quer fazer menção às fontes de campo.

A quantidade mais importante para banda plasmônica é a seção de choque de absorção,

$$\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{esp}}, \quad (51)$$

ou o fator de eficiência de absorção, isto é,

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{esp}}, \quad (52)$$

com,

$$Q = \sigma / (\pi R^2). \quad (53)$$

As seções de choque de espalhamento e extinção fornecem a fração da energia da luz incidente que a partícula absorve e redireciona, mas não dá informação sobre a distribuição angular da luz espalhada. Para isto, é necessário calcular a seção de choque diferencial. Obter a banda de absorção das nanopartículas de prata é uma tarefa direta de computar a série de Mie da seção de choque de absorção usando os parâmetros físicos do sistema, isto é, o índice de refração ou a função dielétrica da partícula e do meio envolvente. Porém, calcular as séries de Mie não é uma tarefa simples, pois envolve somas de quocientes das funções de Riccati-Bessel e Riccati-Hankel e suas derivadas. Mie realizou os cálculos somando até os campos de octupolo [13].

Para nanopartículas pequenas, de raio entre 3 e 20 nm, alguns pesquisadores consideram apenas o primeiro termo da série [6, 7]. Outros, já indicam que o tamanho limite das nanopartículas para que o campo seja dado apenas pelo primeiro termo é  $R = 10$  nm [8]. Nessas condições, o campo de dipolo predomina, e os multipolos superiores podem ser desprezados. Desta forma, a solução é a mesma do regime de espalhamento Rayleigh. No entanto, atualmente já existem vários códigos capazes de calcular as funções esféricas de Bessel

e avaliar um grande número de termos das somas necessárias para convergência [27].

A seguir, são apresentados os resultados do espectro de absorção de nanopartículas de prata imersas em água em função do raio, obtidos com o pacote computacional *MiePlot* [14].

### III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As partes real e imaginária da função dielétrica da prata e da água são apresentadas nas Figuras 2 e 3 [28, 29]. As mesmas são fundamentais para a interpretação dos resultados,

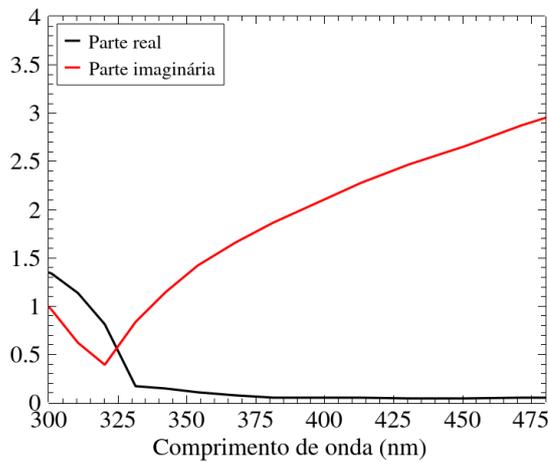


FIGURA 2. Função dielétrica da prata.

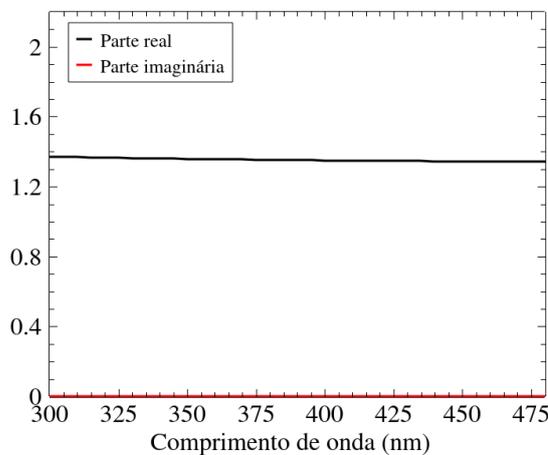


FIGURA 3. Função dielétrica da água.

uma vez que elas descrevem o índice de refração e o coeficiente de extinção da prata e da água, respectivamente. Percebe-se que, na faixa de comprimento de onda considerado, a água é um meio não absorvente, enquanto a absorção da prata cresce a partir de aproximadamente 320 nm.

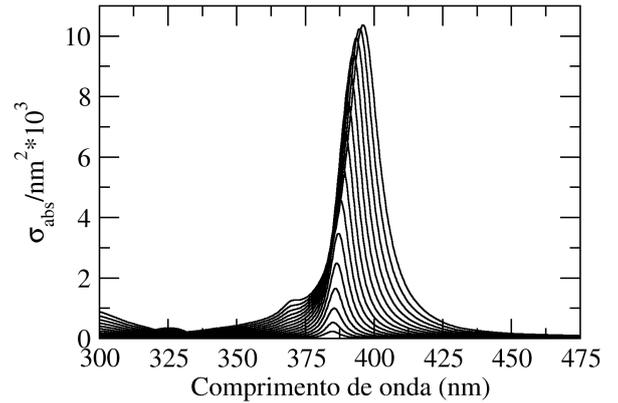


FIGURA 4. Espectro da seção de choque de absorção de nanopartículas de prata. Os raios variam de 3 a 17 nm.

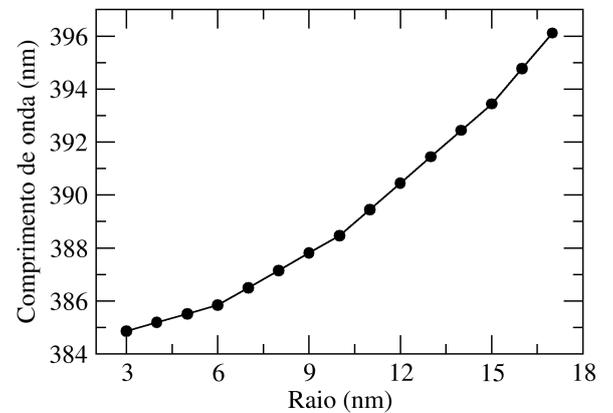


FIGURA 5. Posição do pico da seção de choque de absorção em função do raio da nanopartícula.

A Figura (4) mostra o resultado da simulação da seção de choque de absorção de nanopartículas de prata, cujos raios estão compreendidos entre 3 e 17 nm.

Os cálculos revelam que a seção de choque de absorção cresce com o aumento do raio, porém a taxa de crescimento se torna mais

lenta à medida que o raio aumenta. O cálculo do espectro da eficiência de absorção, mostrado nas Figuras (6) e (7), ajuda a entender como isso acontece.

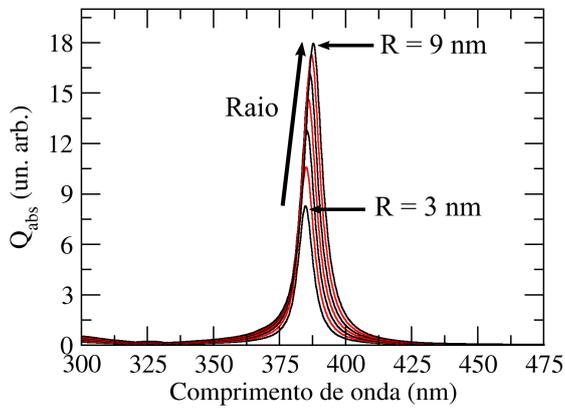


FIGURA 6. Espectro do fator de eficiência de absorção de nanopartículas de prata. Os raios variam de 3 a 9 nm.

Os resultados mostram que a máxima eficiência de absorção ocorre para nanopartícula de raio  $R = 9$  nm. A partir desse valor, a seção de choque de absorção cresce mais lentamente do que a seção geométrica das nanopartículas.

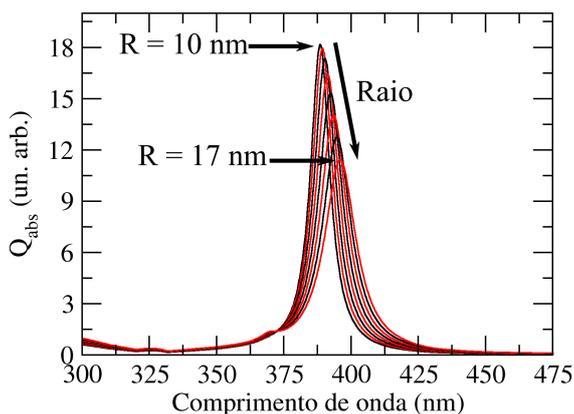


FIGURA 7. Espectro do fator de eficiência de absorção de nanopartículas de prata. Os raios variam de 10 a 17 nm.

A Figura (8) mostra a posição do pico da banda em função do raio da nanopartícula, onde há claramente o desvio para o vermelho.

A posição dos picos indica que se pode desenvolver um algoritmo para encontrar as propriedades da nanopartícula a partir do espectro: os picos mostram os comprimentos de onda que excitam os modos naturais da esfera de prata, ou seja, qual a frequência da luz responsável pela ressonância. Nesse caso, para uma nanopartícula de determinado raio, pode ser possível verificar quais os termos dominantes nas séries de Mie (48-49), que são aqueles cujos denominadores dos coeficientes (36-37) atingem um mínimo e, a partir daí, retirar informações à cerca da nanopartícula resolvendo as equações para  $\rho$  e  $\rho_M$ .

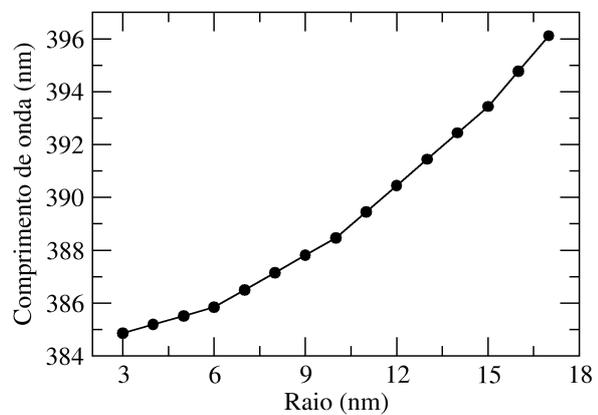


FIGURA 8. Posição do pico da seção de choque de absorção em função do raio da nanopartícula.

#### IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados apresentados, observa-se que, com base na teoria de Mie, foi realizada a simulação da banda plasmônica de nanopartículas de prata com raio variando de 3 a 17 nm imersas em água. Os cálculos efetuados mostram que a faixa dos picos de absorção está entre 384 e 396 nm, resultado que já era esperado e conhecido da literatura. Conclui-se ainda que nanopartículas com raio de 9 nm apresentam a máxima eficiência de absorção. Essas informações podem ser usadas para modelar uma distribuição de nanopartículas de prata dispersas em solução aquosa para o cálculo da absorbância de soluções coloidais.

Entretanto, o modelo de Mie perde a validade quando as nanopartículas interagem, ou seja, quando a proximidade delas é comparável ao raio das mesmas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a todos os integrantes do projeto Física no Campus e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB), pela bolsa de iniciação científica concedida para a realização deste trabalho.

### A. APÊNDICE

Considere uma função escalar  $\psi$  que seja solução da equação de Helmholtz,

$$(\nabla^2 + k^2)\psi = 0. \quad (A1)$$

Então, a função vetorial  $\vec{M}$  construída na forma  $\vec{M} = \vec{\mathcal{L}}\psi$ , onde  $\vec{\mathcal{L}} = -\vec{r} \times \vec{\nabla}$  satisfaz a equação de Helmholtz vetorial, ou seja,

$$\begin{aligned} [\vec{\nabla}^2 + k^2] \vec{M} &= [(\vec{\nabla}^2) + k^2] \vec{\mathcal{L}}\psi \\ &= \vec{\nabla}^2 (-\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi) - k^2 \vec{r} \times \vec{\nabla}\psi. \end{aligned} \quad (A2)$$

Para saber como o operador diferencial  $\vec{\nabla}^2$  atua em  $(-\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi)$ , faz-se

$$\vec{\nabla}^2(-\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi) = [\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times](\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi),$$

e utilizando a identidade vetorial,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times (\vec{A} \times \vec{B}) &= \vec{A}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - (\vec{\nabla} \cdot \vec{A})\vec{B} \\ &\quad + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla})\vec{A} - (\vec{A} \cdot \vec{\nabla})\vec{B}, \end{aligned}$$

resulta que

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times (\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi)] &= \vec{\nabla} \times \left\{ \vec{r}[\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla}\psi)] \right. \\ &\quad \left. - (\vec{\nabla} \cdot \vec{r})\vec{\nabla}\psi + [(\vec{\nabla}\psi) \cdot \vec{\nabla}]\vec{r} - (\vec{r} \cdot \vec{\nabla})\vec{\nabla}\psi \right\}. \end{aligned}$$

Simplificando a expressão anterior tem-se,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times (\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi)] &= \vec{\nabla} \times [\vec{r}(\nabla^2\psi) - 2\vec{\nabla}\psi - (\vec{r} \cdot \vec{\nabla})\vec{\nabla}\psi] \\ &= \vec{\nabla} \times [\vec{r}(\nabla^2\psi)]. \end{aligned} \quad (A3)$$

Por hipótese,  $\psi$  é solução da equação escalar de Helmholtz, portanto,

$$\vec{\nabla} \times [\vec{r}(\nabla^2\psi)] = \vec{\nabla} \times (-\vec{r}k^2\psi) = k^2\vec{r} \times \vec{\nabla}\psi.$$

Levando esse resultado na equação de Helmholtz vetorial, conclui-se que  $\vec{M} = \vec{\mathcal{L}}\psi$  é sua solução.

Considerando agora a função  $\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi$ , obtém-se,

$$\begin{aligned} [\vec{\nabla}^2 + k^2] \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi &= \vec{\nabla}^2 (\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi) + k^2 \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi. \end{aligned} \quad (A4)$$

Com o objetivo de saber como  $\vec{\nabla}^2$  atua em  $\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi$ , nota-se que,

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}^2 (\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi) &= -(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times)\vec{\nabla} \times (\vec{\mathcal{L}}\psi) \\ &= -\vec{\nabla} \times [\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times (\vec{\mathcal{L}}\psi)] = -\vec{\nabla} \times (k^2 \vec{\mathcal{L}}\psi). \end{aligned} \quad (A5)$$

Logo, concluímos que  $\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{L}}\psi$  também é uma solução.

- [1] L. Schoenmaker, D. Witzigmann, J.A. Kulkarni, *et al.*, *mRNA-lipid nanoparticle COVID-19 vaccines: structure and stability*. International Journal of Pharmaceutics **601**, 120586 (2021).
- [2] R. Tenchov, R. Bird, A.E. Curtze, Q. Zhou, *Lipid Nanoparticles—From Liposomes to mRNA Vaccine Delivery, a Landscape of Research Diversity and Advancement*. ACS Nano **15**, (11) 16982 (2021).
- [3] Y.C. Cao, R. Jin, C.A. Mirkin, *Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for*

*DNA and RNA detection*. Science **297**, (5586) 1536 (2002).

- [4] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. Chemical Reviews **104**, (1) 293 (2004).
- [5] J.Y. Song, B.S. Kim, *Biological synthesis of bimetallic Au/Ag nanoparticles using Per-simmon (Diopyros kaki) leaf extract*. Korean Journal of Chemical Engineering **25**, (4) 808 (2008).

- [6] J.A. Creighton, D.G. Eadon, *Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **87**, (24) 3881 (1991).
- [7] P. Mulvaney, *Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles*. Langmuir **12**, (3) 788 (1996).
- [8] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva M. Ávalos-Borja, *et al.*, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **27**, (1-2) 104 (2005).
- [9] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. Berlin: Springer Science & Business Media (2013).
- [10] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond*. New Jersey: John Wiley & Sons (2010).
- [11] J.P. Wilcoxon, J.E. Martin, P. Provencio, *Optical properties of gold and silver nanoclusters investigated by liquid chromatography*. The Journal of Chemical Physics **115**, (2) 998 (2001).
- [12] Y. Liu, C.-yan Liu, L.-bo Chen, Z.-ying Zhang, *Adsorption of cations onto the surfaces of silver nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science **257**, (2) 188 (2003).
- [13] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Annalen der Physik **330**, (3) 377 (1908).
- [14] P. Laven, *Simulation of rainbows, coronas and glories using Mie theory and the Debye series*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **89**, (1-4) 257 (2004).
- [15] Disponível em: Mie Plot. Página da Internet: <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>. Acessada em 19 de novembro de 2021.
- [16] O operador  $\vec{\nabla}^2$  deve ser entendido como  $\left[ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot ) - \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \right]$ . Utilizamos essa notação em vez de  $\nabla^2$  para evitar confusão com o laplaciano escalar.
- [17] P. Moon, D.E. Spencer, *The meaning of the vector Laplacian*. Journal of the Franklin Institute **256**, (6) 551 (1953).
- [18] P. Debye, *Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material*. Annalen Der Physik **335**, (11), 57 (1909).
- [19] C.G. Gray, *Multipole expansions of electromagnetic fields using Debye potentials*. American Journal of Physics **46**, (2) 169 (1978).
- [20] Exhibimos as relações de ortogonalidade somente para  $\vec{M}$  e  $\vec{N}$ . O produto interno dos vetores harmônicos esféricos decorre do produto interno das funções características  $\psi_{lm}$  e do produto escalar de vetores  $\langle \vec{\zeta}, \vec{\xi} \rangle = \int d\Omega \vec{\zeta} \cdot \vec{\xi}$ .
- [21] K. Aydin, A. Hizal, *On the completeness of the spherical vector wave functions*. Journal of Mathematical Analysis and Applications **117**, (2) 428 (1986).
- [22] J.A. Stratton, *Electromagnetic Theory*. New Jersey: John Wiley & Sons (2007).
- [23] J.R. Reitz, F.Y. Milford, R.W. Christy, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Rio de Janeiro: Campus (1982).
- [24] A convenção usada aqui é que a normal sempre aponte para fora da região de integração, assim o sinal negativo indica o decréscimo da energia no volume pelo fluxo positivo que sai pela superfície.
- [25] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. 2nd Edition. New Jersey: John Wiley & Sons (1999).
- [26] L.-chan Chu, S.-yih Wang, *Multipole expansion of the scattering of light from a metal microspheroid*. JOSA **B2**, (6) 950 (1985).
- [27] W. Hergert, T. Wriedt, *The Mie theory: basics and applications*. Berlin: Springer (2012).
- [28] A.H. Harvey, J.S. Gallagher, J.M.H. Levelt Sengers, *Revised Formulation for the Refractive Index of Water and Steam as a Function of Wavelength, Temperature, and Density*. J. Phys. Chem. Reference Data **27**, 761 (1998).
- [29] P.B. Johnson, R.W. Christy, *Optical Constants of the Noble Metals*. Phys. Ver. **B6**, 4370 (1972).