

Propriedades ópticas

- Fenômenos básicos
 - Reflexão
 - Refração
 - Interferência
 - Difração
 - Espalhamento
 - Absorção
 - Fluorescência e fosforescência
 - Emissão
- Propriedades de matéria
 - Transparência
 - Opacidade
 - Cor
 - Brilho
 - Iridescência, opalescência
 - Luminosidade

Importância

- Controle de propriedades de sólidos e líquidos
 - Tintas, vernizes e revestimentos
- Métodos experimentais
 - Tamanhos de partículas
 - Micro e nanoestruturas

Técnicas não-microscópicas de determinação de tamanho e forma

- Úteis quando se trabalha em meios inacessíveis às técnicas microscópicas usuais.
- Úteis quando se trata de objetos pequenos, muito moles e/ou com pouco contraste.

Tamanho de partículas

- Espalhamento de luz
 - estático (LA)LLS ou dinâmico (PCS)
- Espalhamento de raios-X (SAXS)
- Espalhamento de nêutrons (SANS)
- Sedimentação
 - Gradientes de densidade
- Membranas
- Cromatografia em géis
- Espectrometria de massa

Forma de partículas

- Esfera, elipsóide, bastão?
- Orientação de partículas
 - Em campo elétrico
 - Em campo hidrodinâmico
- Contacto entre partículas
 - Entrelaçamento

Associação entre partículas

- Formação de redes
 - Reologia
 - Viscosidade
 - Propriedades elétricas
 - Percolação
 - Propriedades óticas
 - Espalhamento

Dimensões e organização

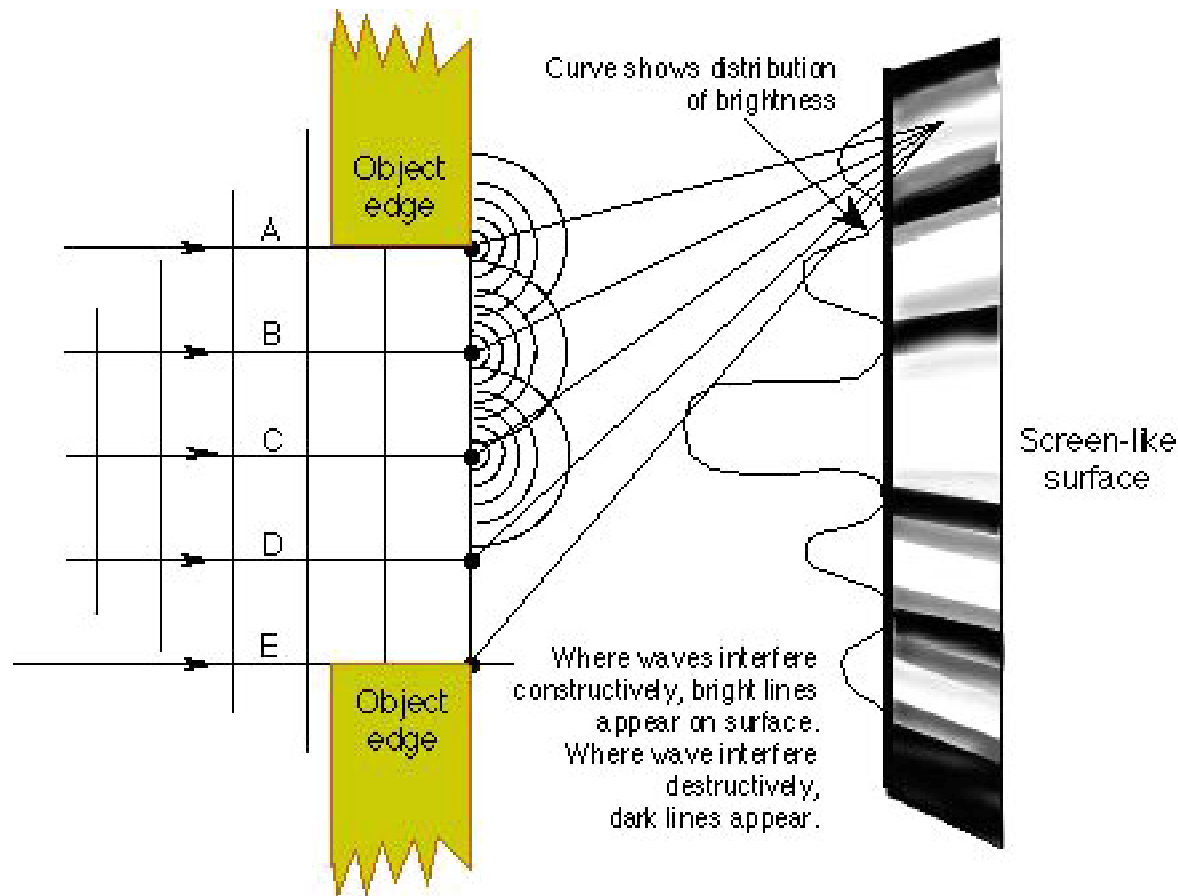
- Dispersões coloidais são freqüentemente *turvas*, soluções são transparentes.
 - *Flutuações de índice de refração.*
- Colóides são usados como *pigmentos*.
 - *Absorção e espalhamento da luz.*
- Propriedades óticas associadas às *dimensões* das partículas (como o *confinamento quântico*)
- Efeitos da *organização*, como a *difração*, *opalescência*, *iridescência* e as *cores de interferência*.

Difração da luz

- Evidencia a existência de estruturas com dimensões de ordem de grandeza do comprimento de onda da luz.

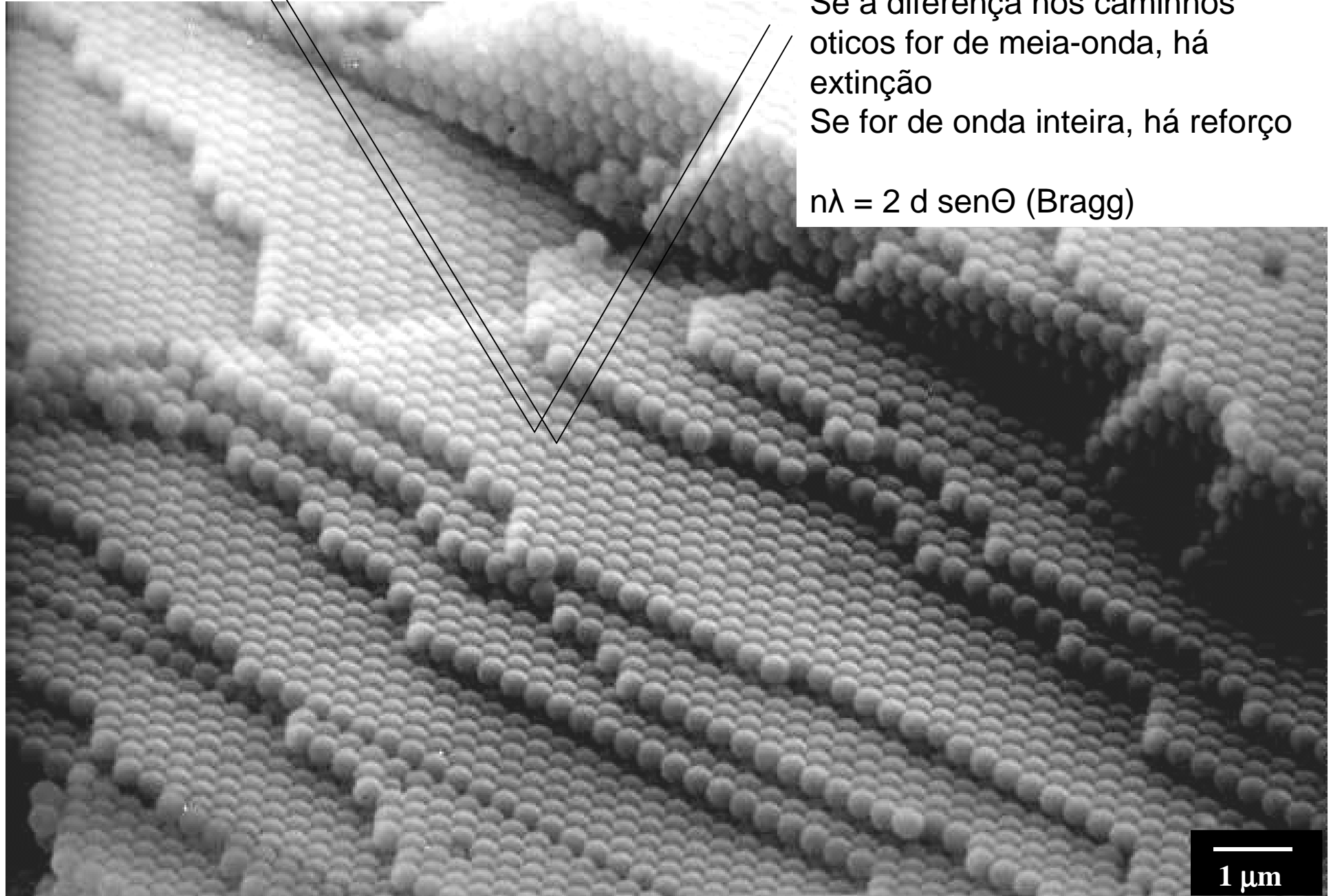
Difração da luz

Diffraction Pattern



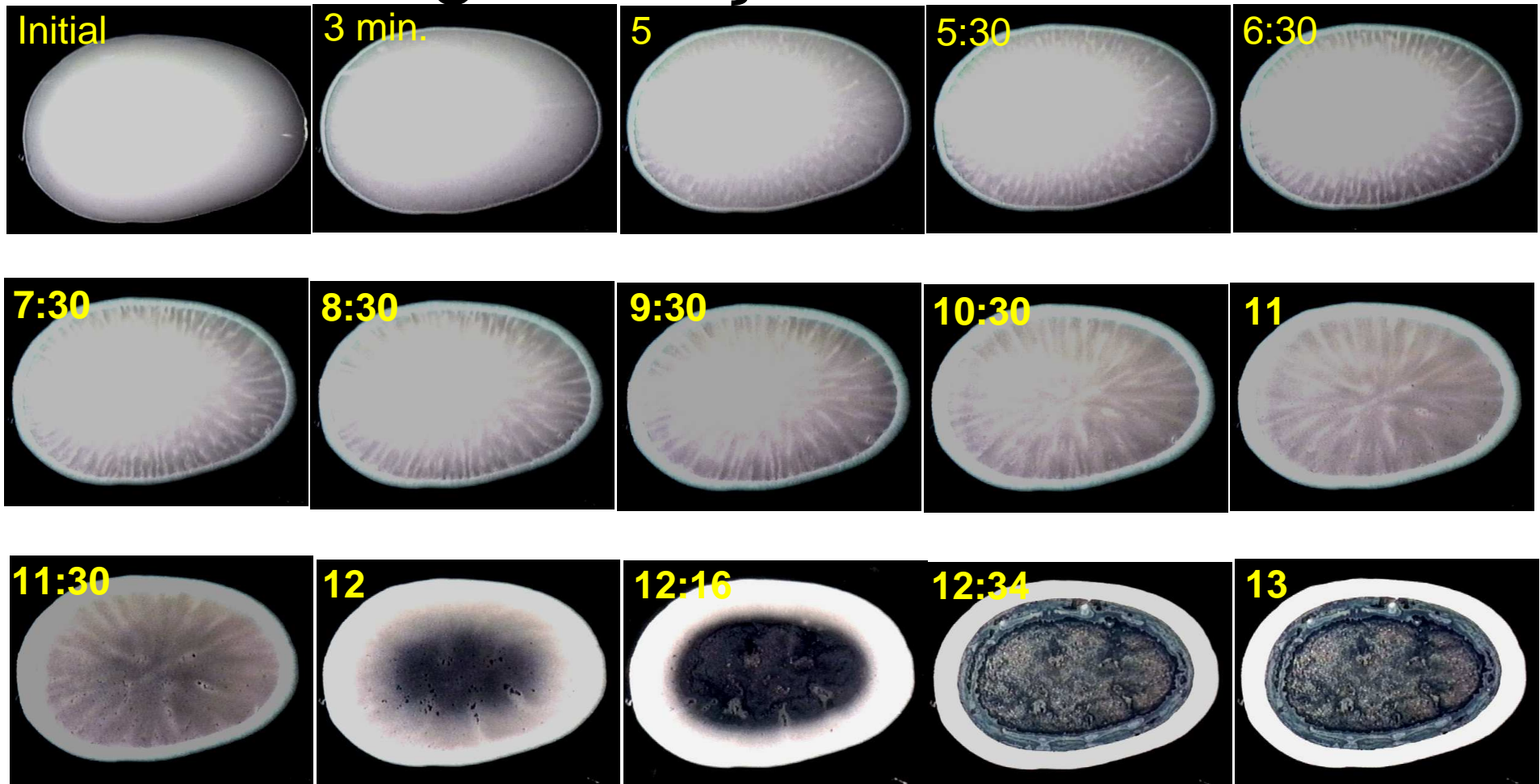
Se a diferença nos caminhos
óticos for de meia-onda, há
extinção
Se for de onda inteira, há reforço

$$n\lambda = 2 d \sin\Theta \text{ (Bragg)}$$



1 μm

Geração de defeitos na formação do macrocristal: separação de fases e segmentação de domínios



Cristal coloidal



<http://images.spaceref.com/iss/payloads/fs012fig1.jpg>

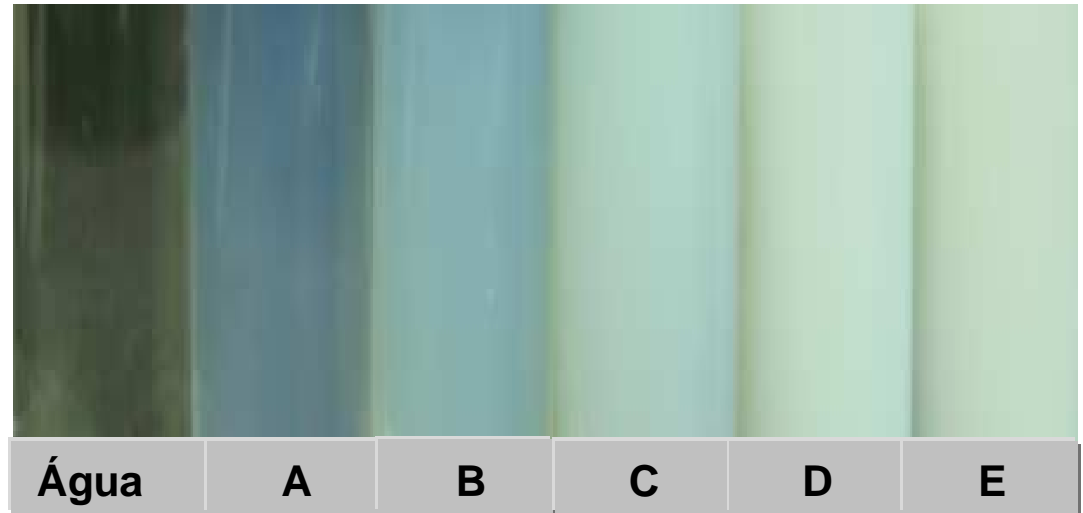


O espalhamento da luz

- Em um meio material contínuo, a luz interage com as cargas e os dipolos induzidos e permanentes de íons, moléculas e seus agregados, sofrendo desvios e redução da sua velocidade de propagação, mesmo sem *absorção*, isto é, não há aumento da energia do meio.
- Uma medida da intensidade da interação entre o campo elétrico da onda luminosa e as cargas e dipolos da matéria é o *índice de refração* da substância. O índice de refração tem uma relação simples com a constante dielétrica, $n^2 = \epsilon$.

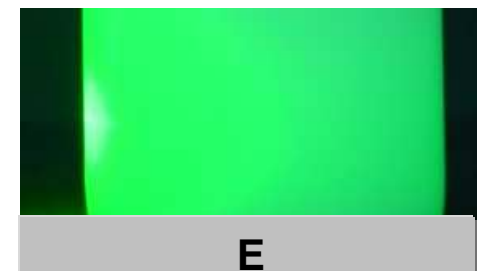
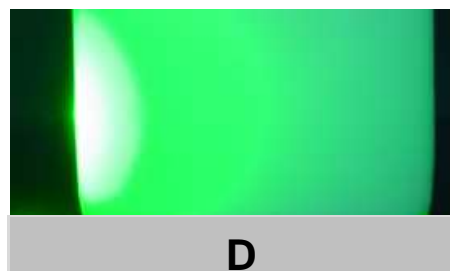
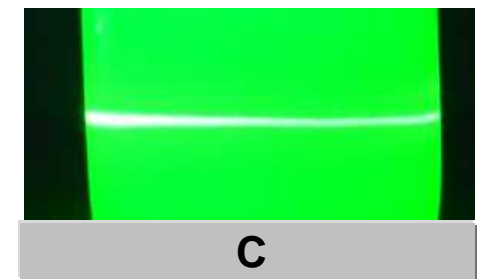
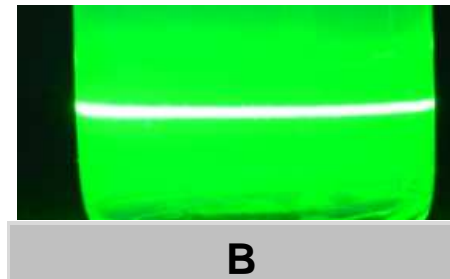
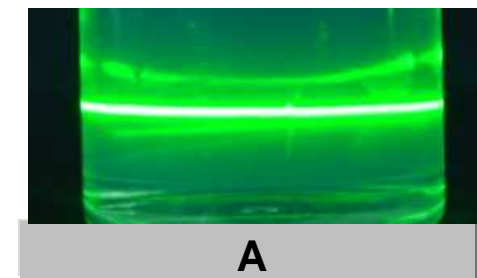
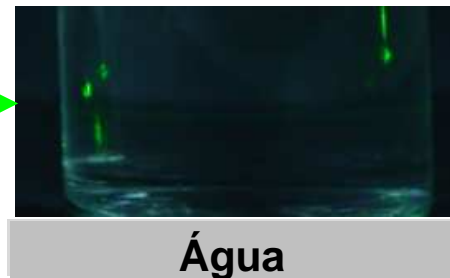
Dispersões de sílica em etanol

- incidência indireta de luz branca



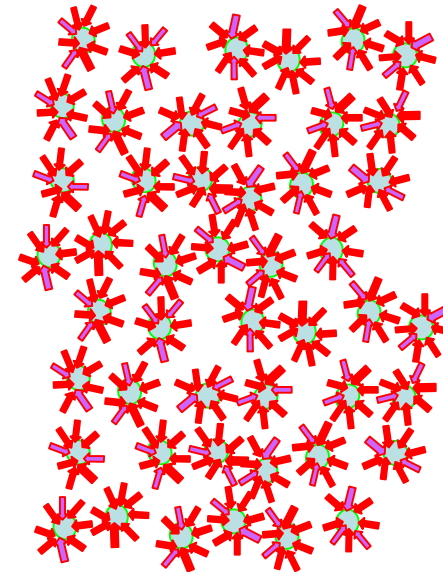
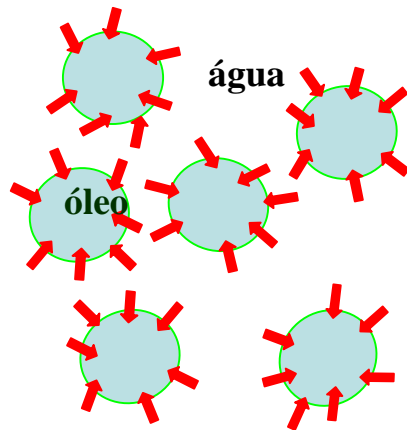
laser →

- incidência de um feixe de laser (5 mW e 532nm)



Opacidade de emulsões

- Emulsões O/A
 - Opacas, leitosas
 - Termodinamicamente estáveis
- Termodinamicamente estáveis
 - Transparentes ou translúcidas



Índice de refração e polarização elétrica

- O índice de refração e a constante dielétrica de um meio variam com a frequência da luz, ou do campo elétrico alternado aplicado ao meio.
- Informam a respeito das propriedades do sistema molecular. Em frequências baixas do campo elétrico, cargas elétricas são deslocadas, moléculas podem girar, dipolos são induzidos e podem orientar-se.
- Moléculas e partículas se *polarizam*; a sua polarização é tanto maior quanto maiores forem a sua constante dielétrica (e o seu índice de refração).

Efeito da frequência sobre a polarização

- Se a frequência do campo (ou da radiação) aumenta: as **moléculas podem passar a serem incapazes de acompanhar** as rápidas mudanças de módulo e sentido do campo.
- A **polarização diminui**, dependendo da relação entre a frequência da luz e o tempo característico de cada tipo de polarização.
- Os **dipolos permanentes deixam de contribuir em frequências de ordem de MHz**, porque nessa região as variações de frequência já são muito rápidas para serem acompanhadas pelas moléculas

Número de Deborah

- Relação entre o tempo de perturbação e o tempo de resposta de um sistema
- $De = t_p/t_r$
- Quando $De = 1$, a taxa de dissipação de energia é máxima
- Quando De difere muito de 1, a taxa de dissipação de energia tende a zero.

Espalhamento de Rayleigh

- $R_{\theta} = I_{\theta} r^2 / I_{0,u} = (K/\lambda^4) a^3 \varphi (1 + \cos \theta)$

(vale quando $a < 1/20 \lambda$) onde

I é a intensidade da luz incidente ou espalhada (ângulo θ),

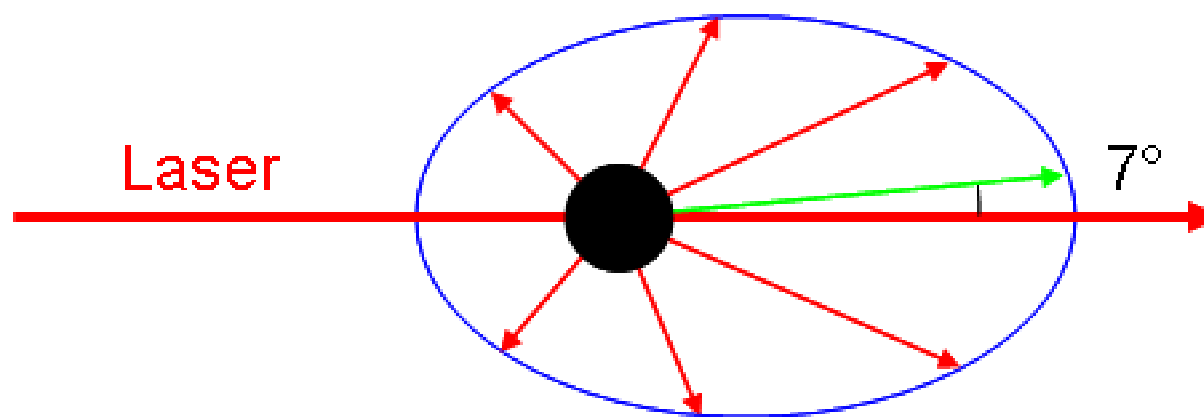
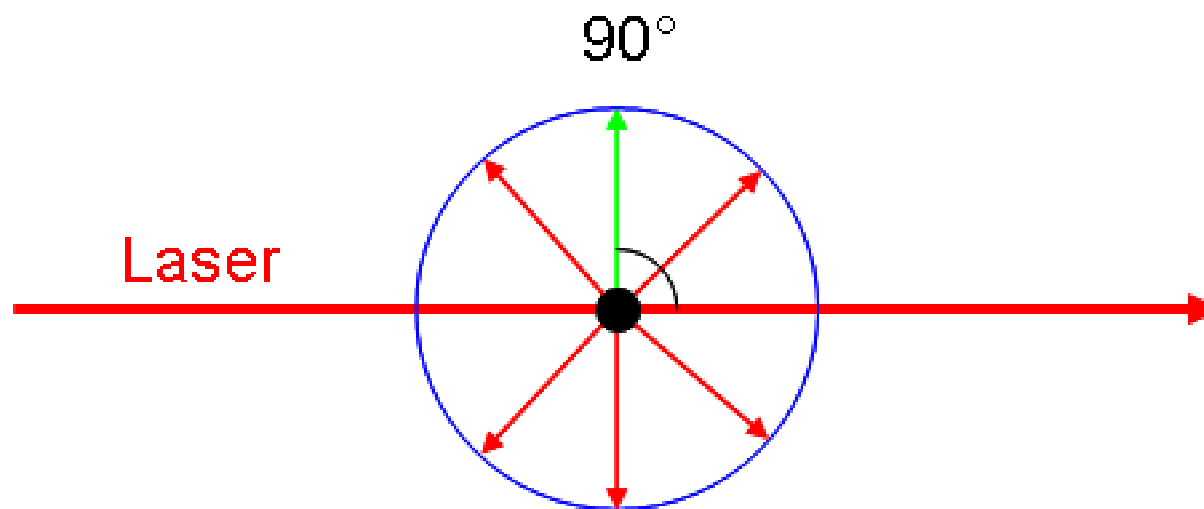
r é a distância entre detector e observador,

K é uma constante ótica que depende da diferença entre os índices de refração das partículas e do meio ($=0$, quando os índices são iguais),

a é o raio das partículas

φ é o volume de partículas por unidade de volume (fração de volume)

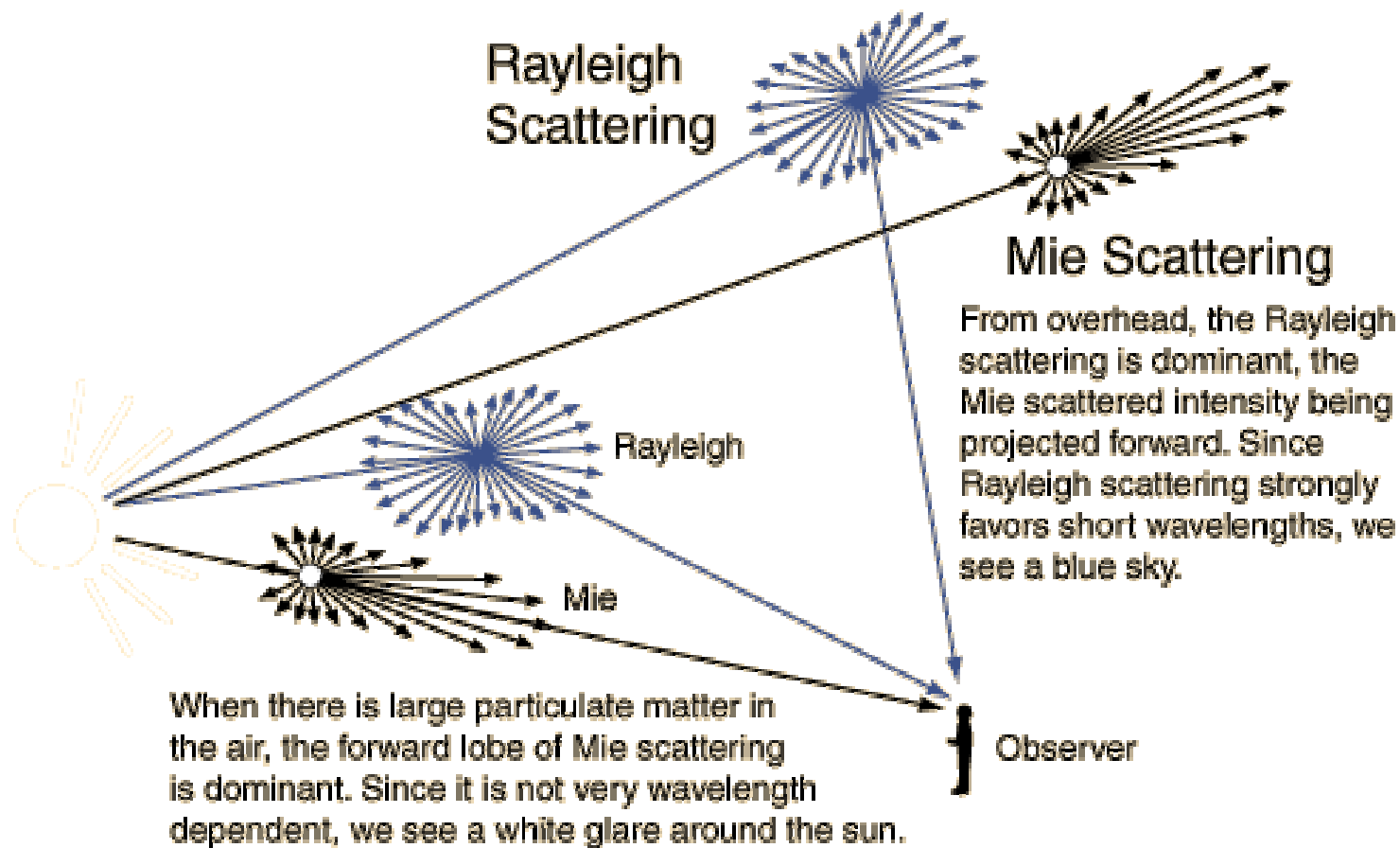
Porque o céu (sem nuvens) é azul?)



Dependência angular

Teoria de Mie

- Teoria muito geral, que permite calcular espalhamento da luz mesmo em sistemas muito complexos, soluções concentradas, sólidos polifásicos e contendo partículas de qualquer tamanho, que sejam também absorvedoras da luz.
- Tem sido aplicada a vários tipos de problemas que envolvam a cobertura ótica de superfícies, ou a penetração da luz em um meio complexo.
- Não é resumida em poucas equações, resolvidas analiticamente.



<http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/Hbase/atmos/blusky.html>

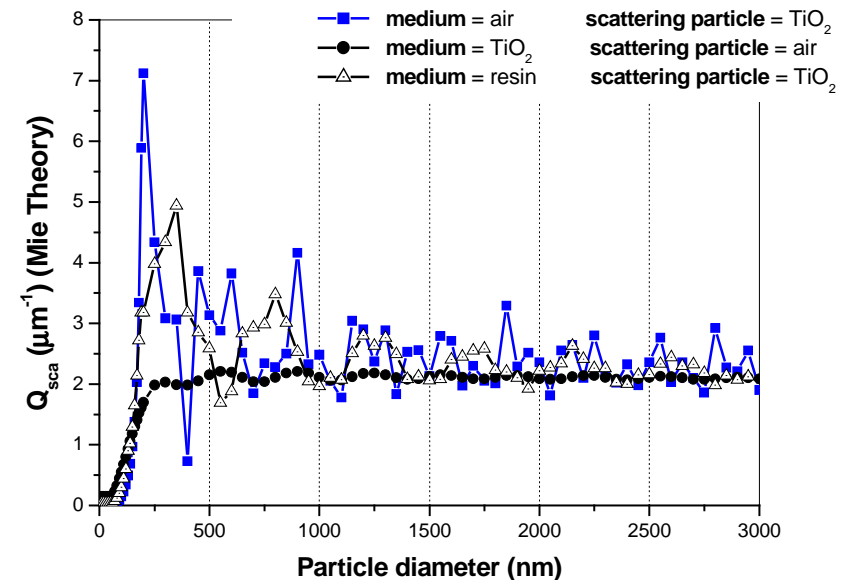
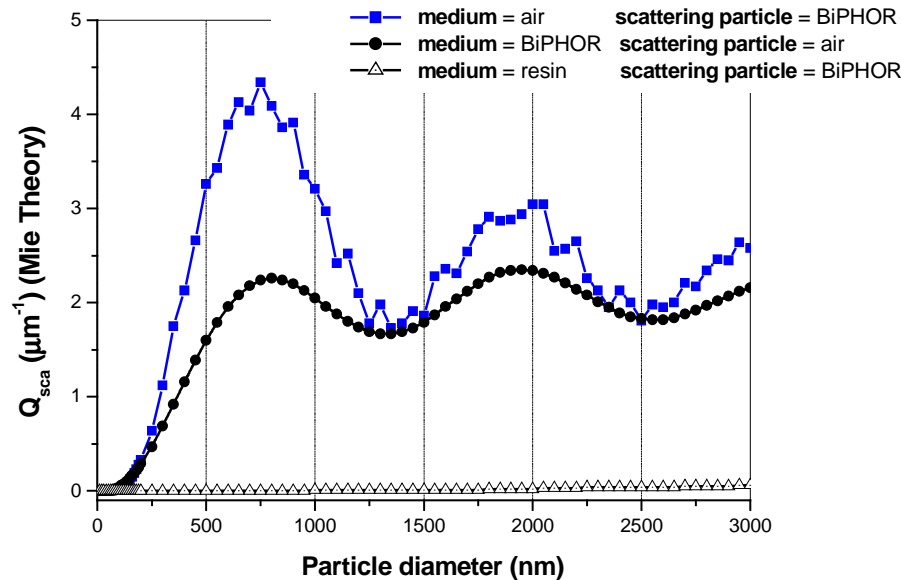
[http://www.absoluteastronomy.com/encyclopedia/
m/mi/mie_theory.htm](http://www.absoluteastronomy.com/encyclopedia/m/mi/mie_theory.htm)

In contrast to Rayleigh scattering or dipole scattering, the Mie theory embraces all possible ratios of diameter to wavelength. It assumes an homogeneous, isotropic and optically linear material irradiated by an infinitely extending plane wave.

A profound description and a basic FORTRAN program of the Mie theory can be found in the book by Bohren and Huffman.

More recent implementations of Mie theory in FORTRAN, [C++](#), [PASCAL](#), [Maple](#), [Mathematica](#) and [Mathcad](#) can be found at the web site www.T-Matrix.de.

LIGHT SCATTERING EFFICIENCY (Q_{sca}) AS FUNCTION OF SCATTERING PARTICLE DIAMETER



Two Mie theory - based softwares* were used to calculate light scattering efficiency of individual particles.

The parameters used in the calculations are:

✓ refractive indexes ($n_{resin} = 1.50$, $n_{BiPHOR} = 1.49$, $n_{air} = 1.00$, $n_{TiO_2} = 2.70$);

✓ wavelength: 546 nm.

•Available in

[http:// www.scatlabs.com](http://www.scatlabs.com)

and

<http://www.lightscattering.de/MieCalc/eindex.html>

According to the light scattering efficiency theoretical model to BiPHOR system:

✓ Air void sizes ranging from to 490-930 nm and to 1600-2200 nm scatter more efficiently.

$$C_{sca} = \left(\frac{\lambda^2}{2\pi} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \}$$

$$Q_{sca} = \left(\frac{2}{\alpha^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \}$$

where:

Q_{sca} = scattering efficiency;

C_{sca} = scattering cross-section

n = relative refractive index;

$\alpha = 2\pi b/\lambda$ with b the size particle;

λ = wavelength;

a_n and b_n = scattering coefficients.

M. Kerker, The scattering of light and other electromagnetic radiation, New York:Academic Press, 1969.

Alguns resultados

- **o cálculo do poder de cobertura conferido a filmes de tintas, pela presença de pequenas bolhas;**
 - Biphor
- **a verificação de que a densidade ótica de uma dispersão coloidal de nanopartículas metálicas depende quase exclusivamente da absorção da luz pelas partículas, e não do espalhamento da luz;**
 - Tese de doutorado de I. Joeques
- **o cálculo da dependência angular da intensidade da luz espalhada, que permite prever e realizar "janelas" que são transparentes em alguns ângulos de visada, mas opacas em outros.**
 - Telas à prova de curiosos para laptops

- Okamoto T, Haraguchi M, Fukui M
[Light intensity enhancement and optical nonlinear response due to localized surface plasmons in nanosize Ag sphere](#)
 JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS 43 (9A): 6507-6512 SEP 2004 2. Lyamani H, Olmo FJ, Alados-Arboledas L
[Long-term changes in aerosol radiative properties at Armilla \(Spain\)](#)
 ATMOSPHERIC ENVIRONMENT 38 (35): 5935-5943 NOV 2004 3. Liu GS
[Approximation of single scattering properties of ice and snow particles for high microwave frequencies](#)
 JOURNAL OF THE ATMOSPHERIC SCIENCES 61 (20): 2441-2456 OCT 2004 4. Reinholdt A, Pecenka R, Pinchuk A, et al.
[Structural, compositional, optical and colorimetric characterization of TiN-nanoparticles](#)
 EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL D 31 (1): 69-76 OCT 2004 5. Yang Y, Zhang ZX, Yang XH, et al.
[Blood cell counting and classification by nonflowing laser light scattering method](#)
 JOURNAL OF BIOMEDICAL OPTICS 9 (5): 995-1001 SEP-OCT 2004
- Ponyavina A, Kachan S, Sil'vanovich N
[Statistical theory of multiple scattering of waves applied to three-dimensional layered photonic crystals](#)
 JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA B-OPTICAL PHYSICS 21 (10): 1866-1875 OCT 2004 7. Iranipour GT, Garcia-Rubio LH, Harmon JP
[Modeling and simulation of aggregation processes in colloidal systems](#)
 JOURNAL OF DISPERSION SCIENCE AND TECHNOLOGY 25 (4): 555-565 JUL 2004 8. McFarquhar GM, Cober SG
[Single-scattering properties of mixed-phase Arctic clouds at solar wavelengths: Impacts on radiative transfer](#)
 JOURNAL OF CLIMATE 17 (19): 3799-3813 OCT 2004 9. Asllanaj F, Jeandel G, Roche JR, et al.
[Transient combined radiation and conduction heat transfer in fibrous media with temperature and flux boundary conditions](#)
 INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMAL SCIENCES 43 (10): 939-950 OCT 2004 10. Laven P
[Simulation of rainbows, coronas and glories using **Mie theory** and the Debye series](#)
 JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY & RADIATIVE TRANSFER 89 (1-4): 257-269 NOV-DEC 2004

Podemos fazer um pigmento branco de fosfato de alumínio?

- **Sim, pigmento branco baseado na formação de vazios em filme de polímero e partículas.**
- **Os vazios podem ser:**
 - preformados
 - formados durante a secagem da tinta
 - uma propriedade **emergente**
 - o resultado de um raro processo de formação de nano-estruturas auto-organizadas.

Método de Zimm

A intensidade da luz espalhada por partículas **com dimensões comparáveis à de λ** (o comprimento de onda da luz) é dada pela equação:

$$Kc/R_{\theta} = 1/(M.P(\theta)) + 2 A_2c$$

onde $K = 2\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (\lambda^4 N_A)$; $R_{\theta} = (I r^2 / I_o)_{\theta}$;

$$1/P(\theta) = 1 - (16\pi^2/3\lambda^2) .S^2 \sin^2 \theta/2$$

e o significado dos símbolos é: **n**: índice de refração; **c**: concentração; λ : comprimento de onda da luz; **N_A**: número de Avogadro; **I**: intensidade detectada à distância **r**; **I_o**: intensidade incidente; θ : ângulo entre feixe incidente e feixe espalhado; **S**: raio de giração.

Static laser light scattering (SLLS) investigations of the scattering parameters of a synthetic polymer

R. Ghazy_, B. El-Baradie, A. El-Shaer and F. El-Mekawey

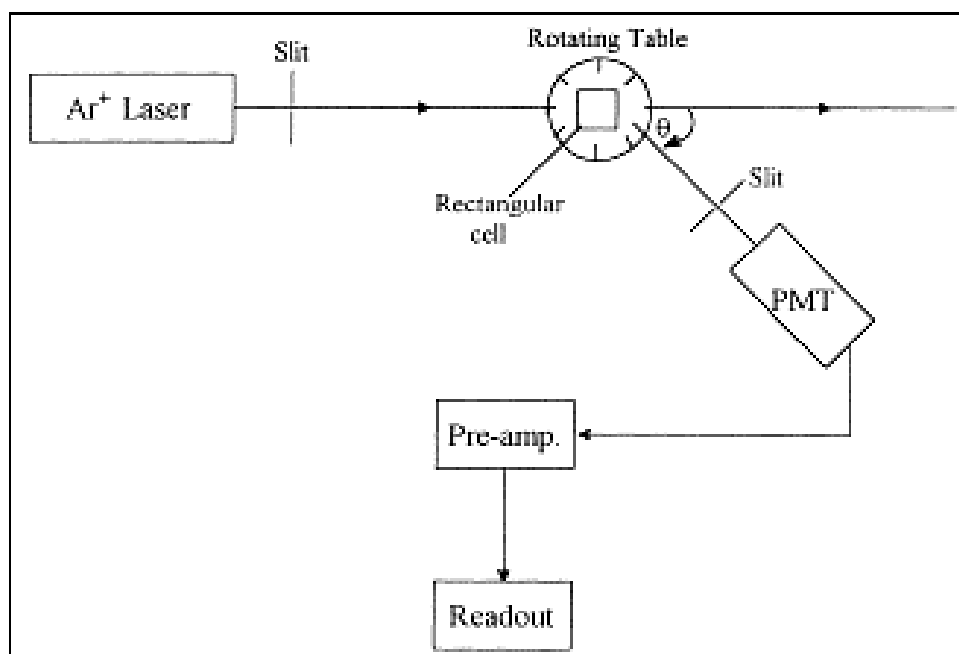


Fig. 1. Schematic diagram of experimental set-up of static laser light scattering (SLLS) measurements.

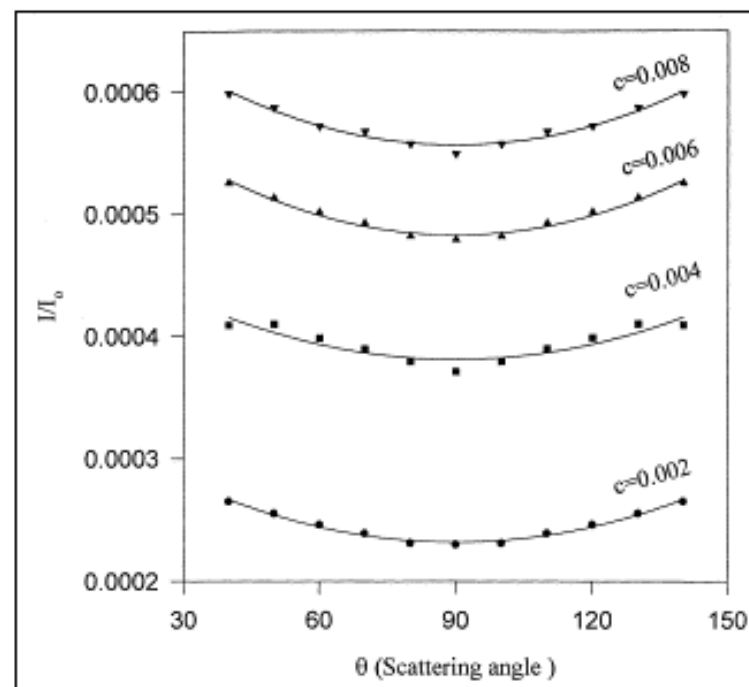


Fig. 2. The angular distribution of static laser light scattering intensities for PMMA solved in acetone.

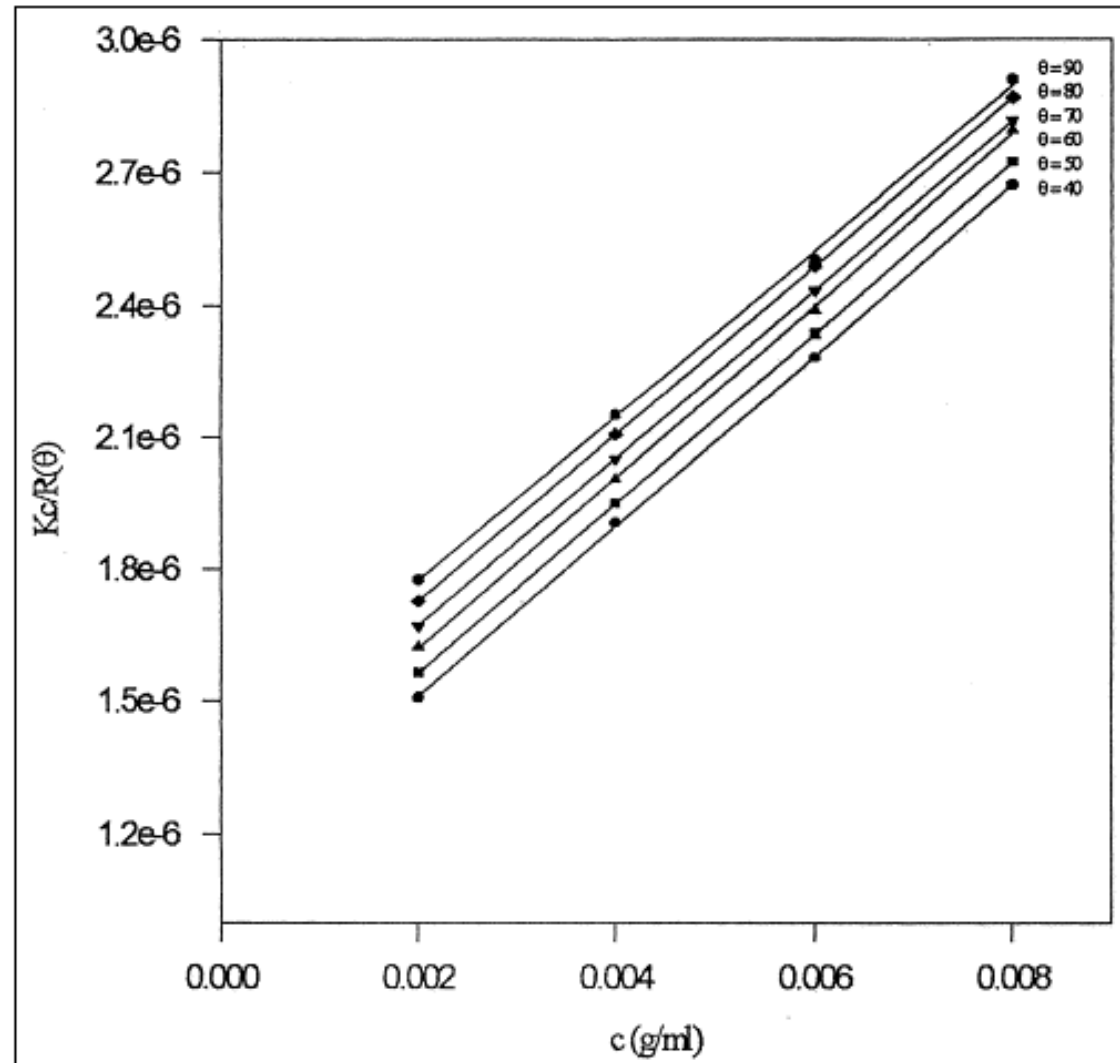


Fig. 3. $Kc/R(\theta)$ for polymethyl-methacrylate as a function of the concentrations, c , at constant observation angles, θ .

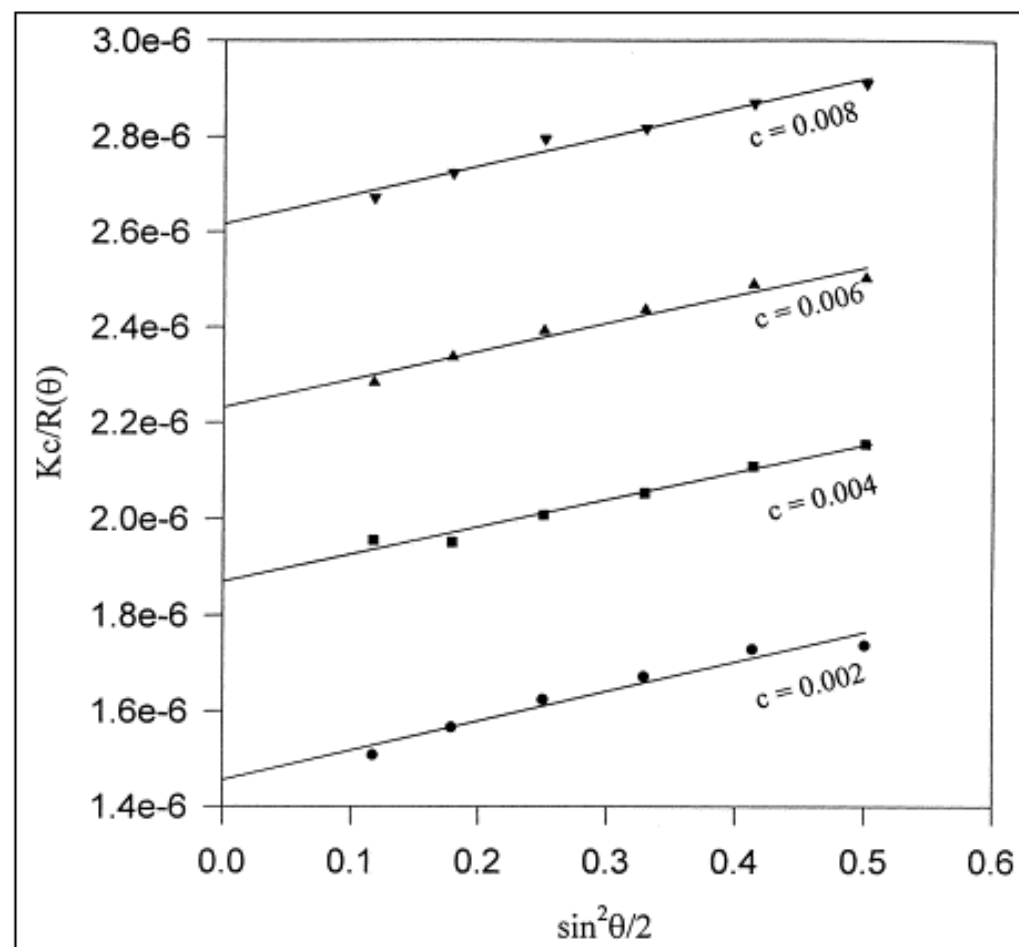


Fig. 4. $Kc/R(\theta)$ for polymethyl-methacrylate as a function of the observation angles, θ at constant concentrations, c .

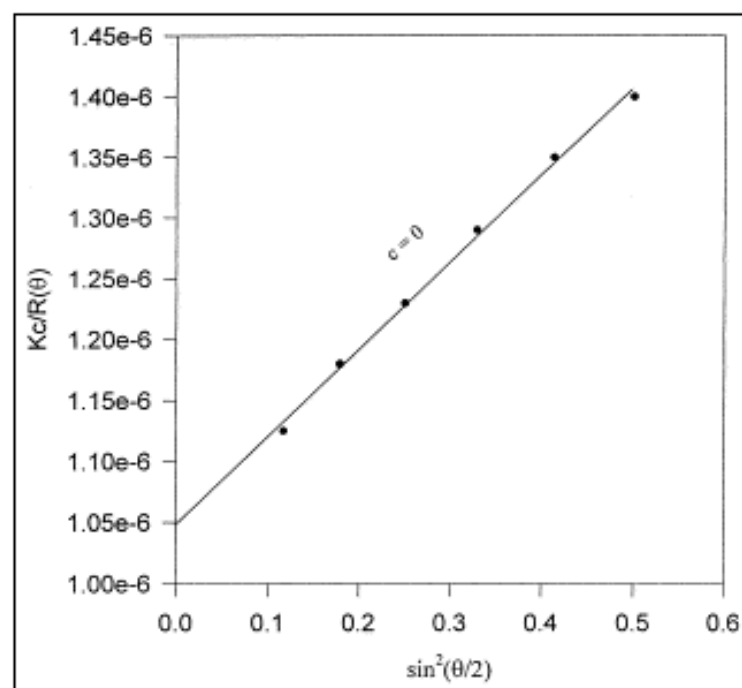


Fig. 5. Extrapolation of the limiting values $Kc/R(\theta)$ at $c=0$ for PMMA vs $\sin^2(\theta/2)$.

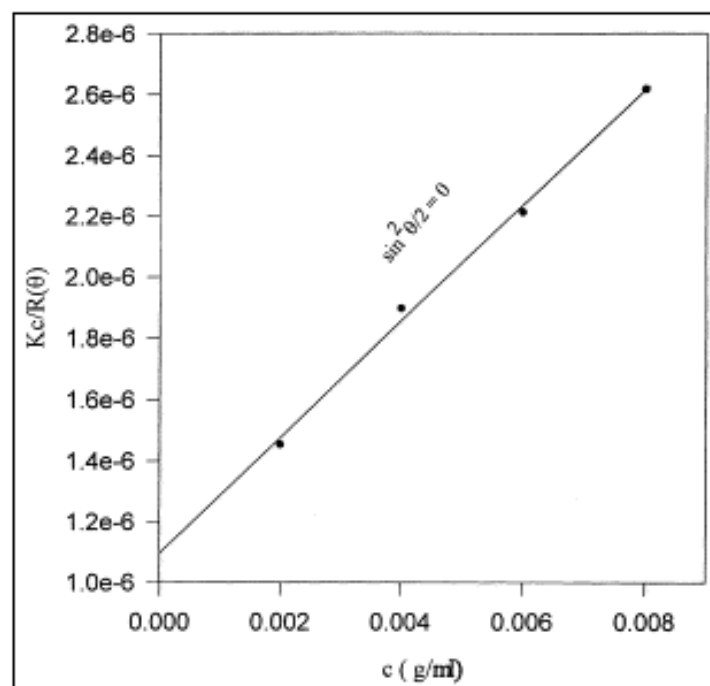


Fig. 6. Extrapolation of the limiting values $Kc/R(\theta)$ at $\sin^2 (\theta/2)=0$ for PMMA vs c .

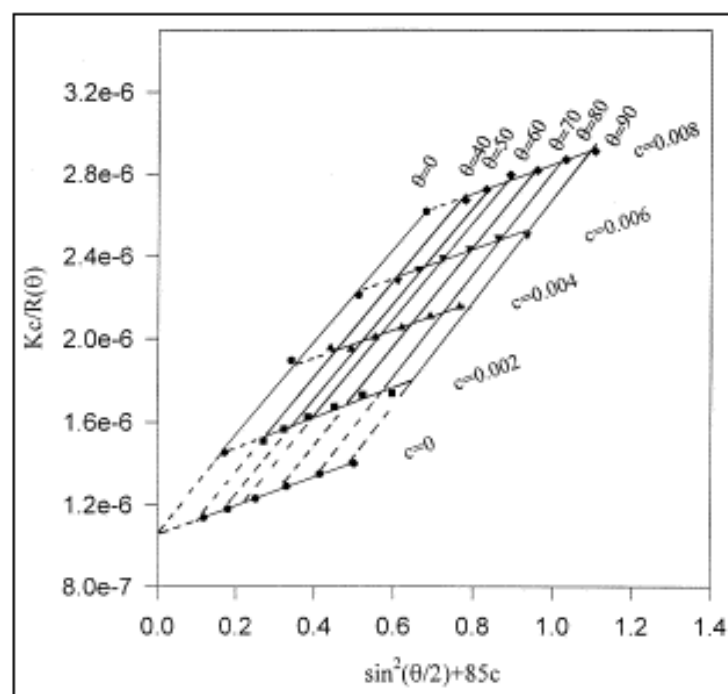


Fig. 7. Zimm plot for PMMA solved in acetone at room temperature (24°C).

Raios-X, LALS, SAXS

- $Kc/R_\theta = f(\sin^2 \theta/2 + kc)$ fornece o **raio de giração S**, a **massa molar** das partículas e o **coeficiente virial** de interação entre as partículas. Usando-se a massa molar e o raio de giração é possível saber se as partículas estão mais ou menos intumescidas com solvente.
- No caso do espalhamento de luz em pequeno ângulo (LALS) ocorre uma importante simplificação no tratamento dos resultados, devido à possibilidade de se fazer $P(\theta)=1$.
- Quando se quer obter o raio de giração de partículas pequenas, é preferível usar raios-X (SAXS) do que usar luz visível, para que o termo S/λ seja significativo.

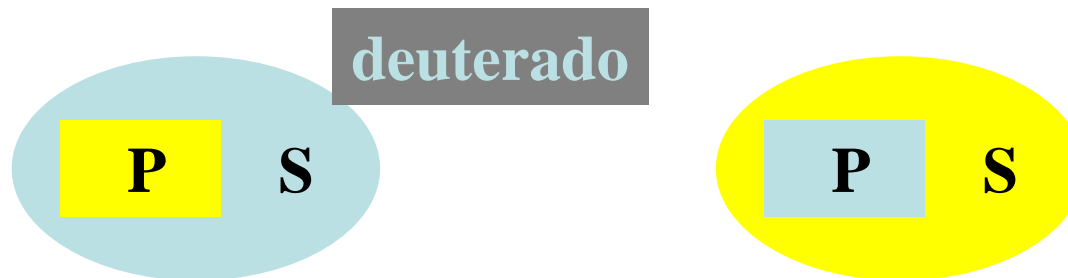
Second virial coefficient measurements of dilute gold nanocrystal dispersions using small-angle X-ray scattering, Saunders AE, Korgel BA

JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B 108 (43): 16732-16738 OCT 28 2004

Abstract: Small-angle X-ray scattering (SAXS) was used to study the size-dependent two-body solvent-mediated **interparticle interactions** between **dodecanethiol-coated gold** nanocrystals (2-6 nm in diameter) in dilute toluene dispersions. Using a modified **Zimm** analysis of concentration-dependent X-ray scattering data, the **second virial coefficient B_2** was measured as a function of nanocrystal diameter and compared to theoretical predictions. **The measured values of B_2 are more negative than those expected for hard spheres, indicating that interparticle attractions are significant in this system, even though the particles are dispersed in good solvents for the ligands.** The data can be fit using a square well potential to model the pair interactions with nanocrystal size-dependent well depths ranging between **0.1 and 0.4 kT** and a **range of interaction of 30 Å**. The interaction potentials between particles in the larger size range (i.e., >5 nm diameter) are close to those expected from a simple steric stabilization model accounting for the core-core van der Waals attraction modified by an osmotic repulsion between adsorbed chains. Smaller particles, however, exhibited significantly stronger attraction than expected from this simple model, which could possibly be due to decreased ligand surface coverage at the smaller nanocrystal sizes.

Espalhamento de nêutrons

- A seção de choque de nêutrons com compostos deuterados é muito maior do que com compostos com hidrogênio.
- Fornece contraste quando se quer examinar as partículas formadas pela agregação de moléculas orgânicas de natureza diferente, como por exemplo um complexo entre polímero (H ou D) e detergente (D ou H), em solução.



Turbidez $(\tau = 16\pi R_{90} / 3)$

- Definida de maneira idêntica à absorvância, pode ser determinada em qualquer espectrofotômetro ou colorímetro.
- Na turbidez a transmitância é reduzida pelo **espalhamento** da luz.
- Na absorvância, é reduzida pela **absorção** da luz.
- Quando ocorrem absorção e espalhamento simultaneamente, não medimos absorvância nem turbidez, e sim a **densidade ótica**.
- É uma grandeza fácil de medir e extremamente poderosa no estudo de dispersões coloidais complexas.

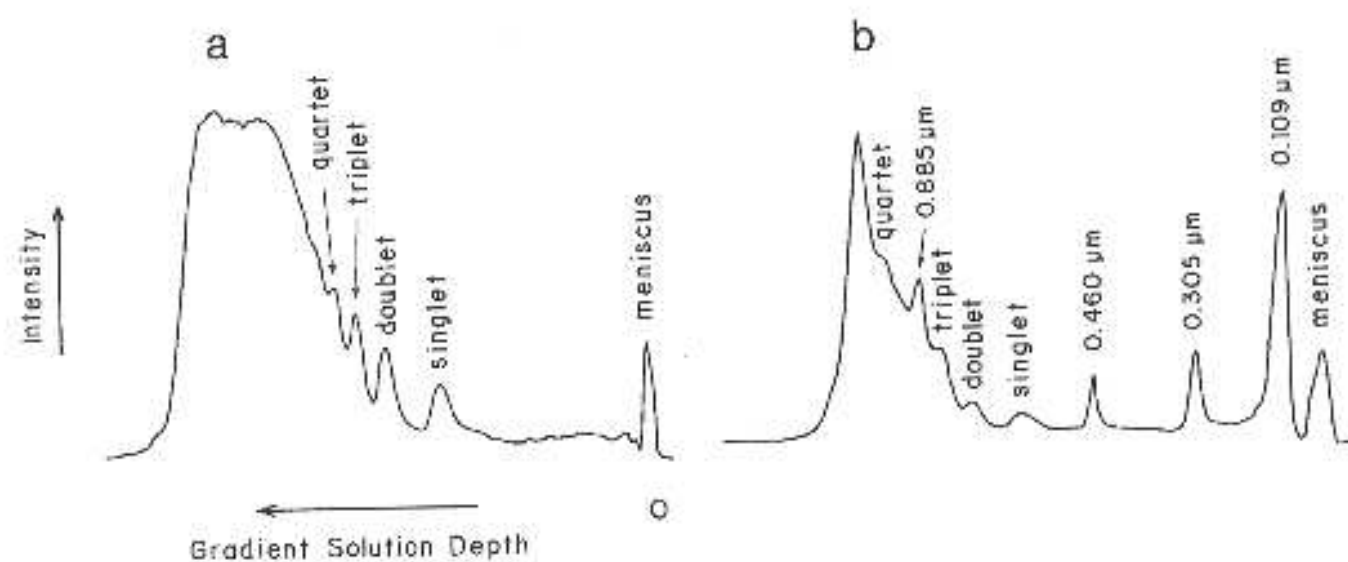
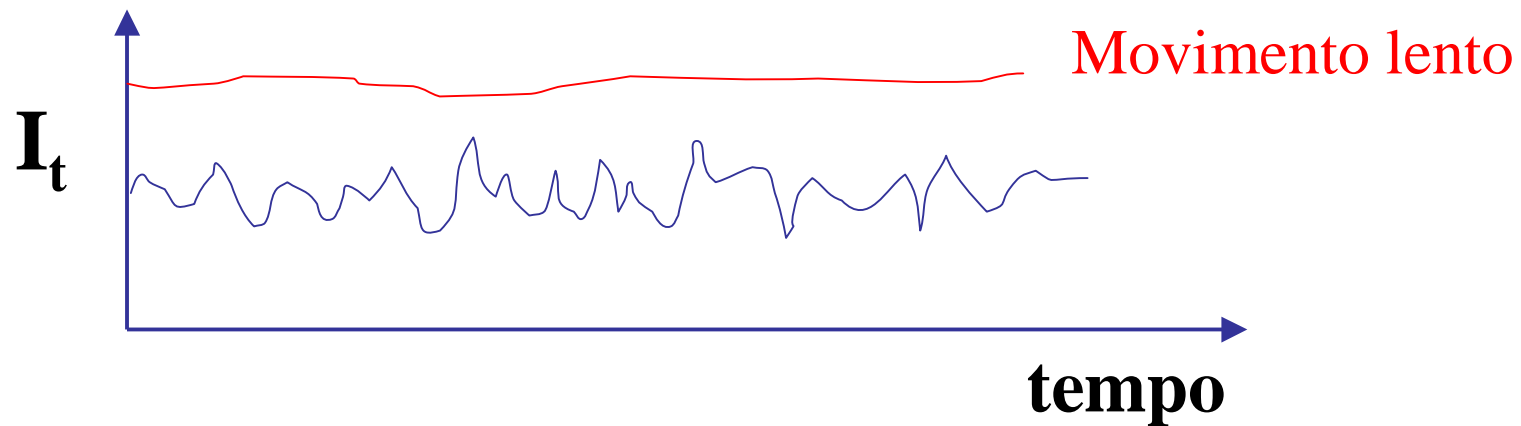


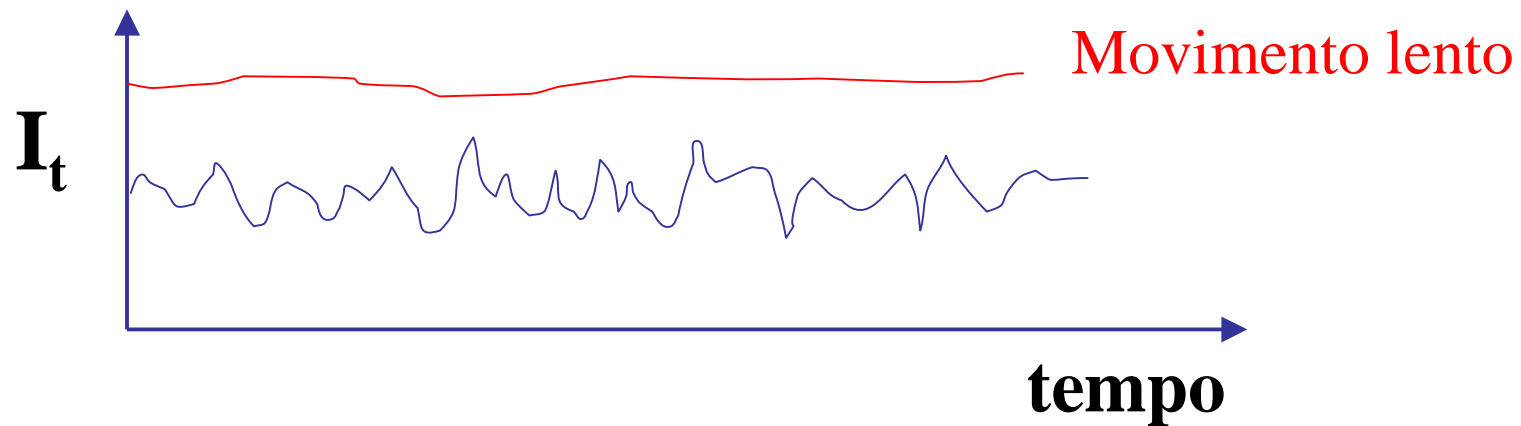
FIG. 1. Scattered light scan of centrifugation tubes containing (a) a latex sample coagulated in 0.50 mol/L NaCl after centrifugation in a density gradient and (b) the same gradient tube used in (a) but after layering a mixture of calibration latexes on top of the solution column and further centrifugation, in the same conditions.

Espalhamento de luz dinâmico.



$$G_{\phi}(\tau) = \left\langle e^{-iqr(t)} e^{iqr(t+\tau)} \right\rangle$$
$$= \exp(-Dq^2t)$$

Espalhamento de luz dinâmico.



$$g^2(q; \tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

$$g^2(q; \tau) = 1 + \beta \left[g^1(q; \tau) \right]^2$$

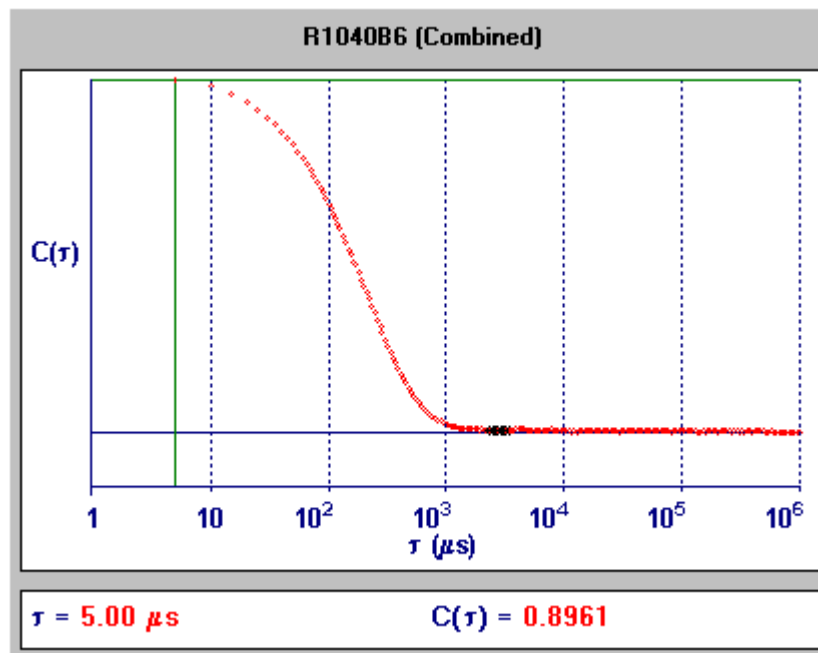
$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

$$g^1(q, \tau) = \exp \left(-\bar{\Gamma} \tau \right) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \dots \right)$$

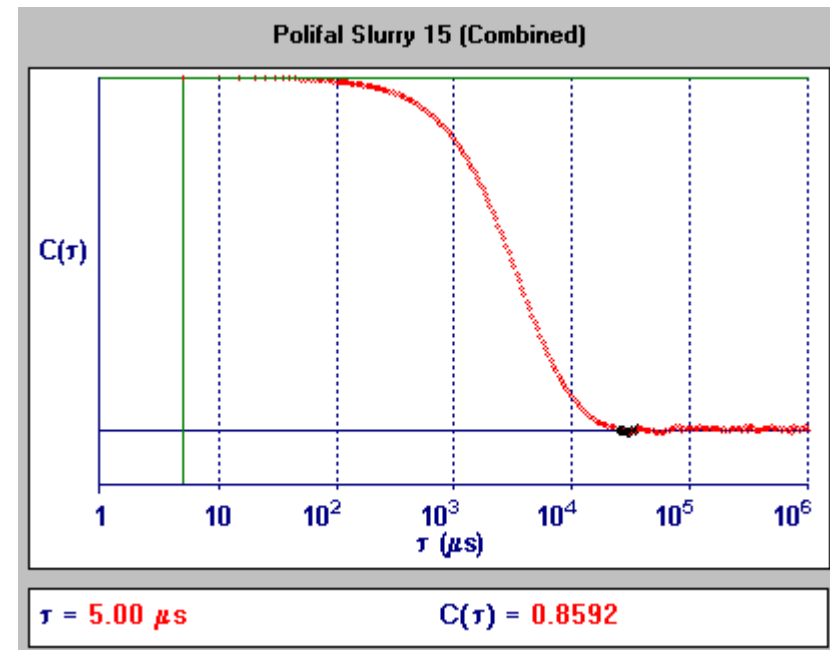
$$\bar{\Gamma} = q^2 D_z$$

Função de autocorrelação

- Tempo de correlação aumenta, com o tamanho das partículas



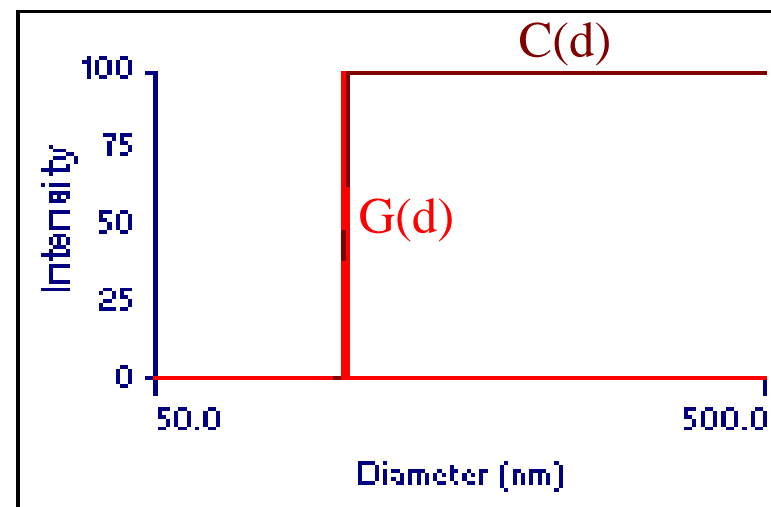
Látex



Polifosfato de Alumínio

Determinação dos tamanhos das partículas da amostra D por PCS: diâmetros uniformes

Effective Diameter: 102.7 nm
Polydispersity: 0.004
Avg. Count Rate: 399.7 kcps
Sample Quality: 9.9



d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)	d(nm)	G(d)	C(d)
99.7	0	0	101.8	5	1	103.8	0	100
99.9	0	0	102.0	14	4	104.2	0	100
100.1	0	0	102.2	34	10	104.4	0	100
100.2	0	0	102.3	62	23	104.6	0	100
100.4	0	0	102.5	89	40	104.8	0	100
100.6	0	0	102.7	100	60	105.0	0	100
100.8	0	0	102.9	89	77	105.2	0	100
101.0	0	0	103.1	62	90	105.4	0	100

Efeitos do meio

diâmetros médios em diferentes meios

Amostra		A	B	C	D	E
água, 25°C	PCS (nm)	54±5	66±6	77±2	103±1	136±1
etanol, 25°C	PCS (nm)	72±2	74±2	67±6	99±1	131±1
ar, 55% UR, 25°C	AFM (nm)	33±2	45±4	57±5	81±8	125±11
10 ⁻⁶ mbar	FESEM(nm)	22±2	39±3	51±4	79±7	118±10
10 ⁻⁶ mbar	TEM (nm)	15±2	33±3	47±4	76±7	115±10
Coeficiente de intumescimento em água (% em volume)		4500	700	340	149	65
Coeficiente de intumescimento em etanol (% em volume)		10900	1028	190	121	48
Conteúdo de sólidos (% em massa)		2.7	2.7	2.6	2.5	2.5
Potencial Zeta (em KCl 10 ⁻³ M) (mV)		-27	-38	-36	-46	-49

- As partículas apresentam grandes variações de volume em função do meio, especialmente as partículas menores