

Efeito da Ressonância Plasmônica Sobre o Espectro de Absorção de Nanopartículas Metálicas

Maicon Bertin* e Cláudio Antônio Perottoni††

Resumo

O presente trabalho trata de uma alternativa para aumentar a eficiência da captação de energia solar com a utilização de coletores térmicos, baseados em fluidos de nanopartículas metálicas, que absorvam radiação com comprimentos de onda complementares àqueles usados para geração de eletricidade. Estas partículas são capazes de absorver radiação eletromagnética em determinadas faixas de comprimento de onda, que dependem das suas propriedades físicas e geométricas, por meio do fenômeno de ressonância de plásmos. O objetivo principal deste trabalho é, portanto, o estudo da interação da luz com partículas metálicas nanométricas. Para isto, foram usados modelos matemáticos baseados na teoria eletromagnética para calcular os espectros das seções de choque de extinção, espalhamento e absorção de nanopartículas metálicas em um meio dielétrico e sua dependência com as propriedades físicas e geométricas das partículas. Os cálculos foram realizados na aproximação *quasi*-estática, solução de Mie e aproximação de dipolo discreto, para esferas e cubos de dois diferentes materiais, prata e ouro, de diversos tamanhos. Todos os três parâmetros, tamanho, forma e material, influenciam significativamente em qual região do espectro solar estas partículas têm maior seção de choque de absorção. Em conclusão, apesar de teoricamente ser possível controlar o pico de absorção das nanopartículas metálicas pela modificação destes parâmetros, este é apenas um passo no desenvolvimento de nanofluidos térmicos. Subsequentemente, deve-se procurar conhecer o verdadeiro ganho em energia térmica absorvida usando esses nanofluidos, levando em conta a concentração das nanopartículas e, em última instância, os custos relacionados com sua produção, de modo a viabilizar o uso de coletores solares compostos.

Palavras-chave

Coletor solar híbrido fotovoltaico/térmico, nanopartículas metálicas, ressonância de plásmos espectro de absorção.

Effect of Plasmon Resonance on the Absorption Spectrum of Metallic Nanoparticles

Abstract

The present work deals with an alternative to increase the efficiency of solar energy capture by using thermal collectors, based on metallic nanoparticle fluids, in tandem with photovoltaic solar cells, to absorb radiation with wavelengths in a complementary range to that used electricity generation. These particles are capable of absorbing electromagnetic radiation at some particular wavelength range, depending on their physical and geometric properties, converting it to heat through the plasmon resonance phenomenon. The primary objective of this work is, therefore, the study of the interaction of light with nanometric-sized metallic particles, to help further development of these nanofluids for energy conversion applications. Mathematical models based on the electromagnetic theory were used to calculate the extinction, scattering, and absorption cross sections spectra for metallic nanoparticles in water as the dielectric medium, aiming to explore how these spectra change with the particles' physical properties and geometric parameters. The calculations were carried out within the *quasi*-static approximation, the Mie solution, and the discrete dipole approximation, for spheres and cubes of two different materials, gold and silver, and variable size. All three parameters, size, shape, and material, are highly influential in determining the interval of the solar spectrum the particles most absorbs light. In conclusion, although it is theoretically possible to control the peak absorption of metallic nanoparticles by modifying these parameters, this is just one step in the development of thermal nanofluids. Next, one should seek to know the actual gain in heat generation by using these nanofluids, taking into account the nanoparticles concentration and, ultimately, the costs associated with its production, to make composite solar panels viable.

Keywords

Photovoltaic thermal hybrid solar collector, metallic nanoparticles, plasmon resonance, absorption spectrum.

I. INTRODUÇÃO

*Universidade de Caxias do Sul, e-mail: mbertin2@ucs.br. Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil; ††PGMAT-Universidade de Caxias do Sul, e-mail: caperott@gmail.com. Caxias do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil

Data de envio: 23/03/2019

Data de aceite: 16/07/2019

<http://dx.doi.org/10.18226/23185279.v8iss1p12>

A demanda energética mundial cresce a cada dia, com expectativa de que até 2050 aumente em aproximadamente três vezes [1], [2]. No entanto, problema que enfrentaremos não é em si a falta de energia como um todo, mas o esgotamento de fontes de baixo custo [3]. Além disto, existe uma preocupação ambiental com o uso de fontes de energia convencionais, como combustíveis fósseis, que são responsáveis pelo aumento

da concentração atmosférica de CO₂ nas últimas décadas, considerado um dos fatores que intensificam o efeito estufa [4]. Estas demandas geraram um grande crescimento no mercado energias renováveis, sendo que somente na última década o setor de energia solar teve uma expansão de 4200% na demanda por células fotovoltaicas e de 500% na demanda por coletores térmicos [5].

Idealmente, células fotovoltaicas (PVs, da sigla em inglês para *photovoltaics*) seriam suficientes para a extração de energia solar, pois estas possibilitam a geração de eletricidade diretamente, sendo esta atualmente a forma mais desejada de energia devido a sua multifuncionalidade. Entretanto, a eficiência de conversão fotovoltaica é relativamente baixa, com a maioria dos painéis disponíveis comercialmente possuindo eficiência entre 14% e 16%, sendo que os melhores chegam a apenas 22,5% [6]. Os dois principais fatores responsáveis pelas perdas são a incapacidade de absorção de fótons com energia menor que o *band gap* (responsável por aproximadamente 23% das perdas) e o excesso de energia de fótons acima do *band gap* (~ 33% das perdas) [4]. Isto faz com que apenas uma pequena banda do espectro solar seja eficientemente convertida em eletricidade. Para células de silício, por exemplo, que possuem um *band gap* de aproximadamente 1,1 eV, esta banda consiste de fótons com comprimentos de onda entre cerca de 700 nm a 1100 nm [5]. Isto abre a possibilidade para o uso conjunto de um coletor térmico a fim de capturar o restante da energia solar, oportunizando uma maior conversão por metro quadrado de área coberta. Para isso é necessário o desenvolvimento de um coletor térmico capaz de absorver a energia solar remanescente, sem diminuir a eficiência da célula fotovoltaica.

Atualmente, coletores solares híbridos fotovoltaico/térmico (PVTs, da sigla em inglês para *photovoltaic thermal collector*), como são chamados os painéis que convertem luz solar em energia elétrica e calor conjuntamente, apresentam um grande problema: o coletor de calor é termicamente acoplado à célula fotovoltaica. Isto significa que o aumento de temperatura necessário para o coletor térmico funcionar também gera aquecimento da célula, causando redução em sua eficiência, sendo estimado que para cada 1°C acima da temperatura normal de trabalho a eficiência diminua em 0,5% [7]. Um modelo proposto para contornar este problema consiste em posicionar o coletor térmico acima da célula fotovoltaica, sem contato térmico, de modo a absorver parte da radiação que não será utilizada pela célula fotovoltaica [5]. Para tal feito, deve ser utilizado um fluido térmico capaz de absorver comprimentos de onda específicos, permitindo a passagem dos que serão utilizados pelo coletor PV, características estas que podem ser alcançadas pelo uso de nanofluidos, que são líquidos com nanopartículas (NPs) metálicas em suspensão [8]. Estes fluidos são caracterizados pelo fato de que o movimento Browniano das partículas é suficiente para estabilizar a suspensão [9].

É conhecido que NPs metálicas são capazes de absorver ondas eletromagnéticas por um efeito conhecido como **ressonância de plásmom de superfície localizado** (LSPR, da sigla em inglês para *Localized Surface Plasmon Resonance*). Este fenômeno ocorre quando a oscilação no campo elétrico da radiação incidente sobre a partícula faz com que os elétrons condutores do metal oscilem coerentemente. Para frequências específicas de oscilação do campo, que variam conforme o

tamanho, formato e material das NPs, bem como a permissividade elétrica do meio em que as estas estão inseridas, os elétrons na superfície do metal oscilam coletivamente, gerando assim uma ressonância devido ao confinamento pela geometria da partícula, aumentando a absorção nesta frequência [10], [11], [12]. Todos os materiais que possuem uma parte real negativa e uma pequena parte imaginária positiva em sua permissividade são capazes de sustentar LSPRs [13]. Contudo, metais como ouro, prata e cobre possuem uma resposta mais elevada devido à maior presença de elétrons livres [12]. Combinando o fato de que as NPs são ineficientes emissores de radiação, com elevada razão de área superficial pelo volume, resulta que praticamente toda a energia absorvida pelas NPs é convertida em calor e rapidamente dissipada para o meio [11], [5], tornando-as excelentes conversores de energia solar em térmica. É possível, então, projetar NPs com dimensão e geometria ajustadas para absorver somente fótons fora da banda de maior eficiência da célula fotovoltaica.

Para o desenvolvimento destas nanopartículas, é necessário, portanto, conhecer suas propriedades ópticas. O presente estudo se propõe a utilizar modelos matemáticos baseados na teoria eletromagnética para o estudo da interação da luz com partículas metálicas nanométricas em um meio dielétrico, de modo a obter os espectros de absorção das NPs na faixa de luz correspondente ao máximo da radiação solar. O foco principal é comparar a aplicabilidade de três métodos distintos para estes cálculos, avaliando a dependência dos espectros com as propriedades físicas e geométricas das partículas, e considerar a possibilidade da utilização de nanofluidos na extração de energia solar, tomando a célula de silício como exemplo para análise, já que é a mais utilizada comercialmente.

II. TEORIA

A obtenção do espectro de absorção das nanopartículas, que engloba a determinação das frequências de ressonância de plásmons, é fundamentalmente um problema de interação entre luz e matéria. Neste caso, mais especificamente, se trata do espalhamento e absorção de luz por partículas pequenas. Quando a luz atravessa um meio heterogêneo, sua intensidade é atenuada, sendo esta atenuação formalmente chamada de **extinção**. A extinção é composta por dois fenômenos distintos: **espalhamento**, que pode ser entendido como um desvio da trajetória da luz pelas heterogeneidades presentes no meio de propagação, e **absorção**, que é a transformação de parte da energia incidente sobre a partícula em outra forma de energia [14], [15]. Portanto, extinção é definida como a soma do espalhamento e absorção.

Estas grandezas são definidas matematicamente por **seções de choque** C , que representam a razão entre a potência total atenuada pela partícula W e a irradiação (potência por unidade de área) incidente, I_i [15].

$$C = \frac{W}{I_i} \quad (1)$$

Dividindo pela seção transversal geométrica G da partícula, obtém-se os **fatores de eficiência**

$$Q = \frac{C}{G} \quad (2)$$

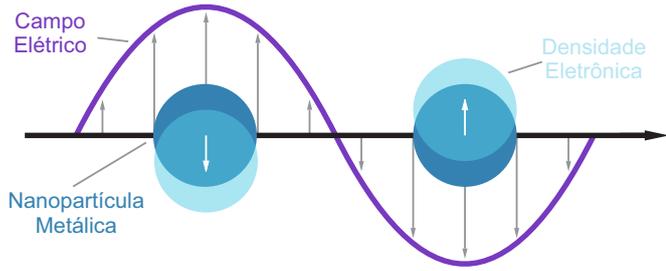


Fig. 1: Representação esquemática da oscilação de plásmons em uma nanopartícula, mostrando o deslocamento da densidade eletrônica.

As equações 1 e 2 são válidas tanto para extinção (*ext*), espalhamento (*sca*) e absorção (*abs*), sendo

$$Q_{\text{ext}} = Q_{\text{sca}} + Q_{\text{abs}} \quad (3)$$

A. Aproximação quasi-estática

A aproximação *quasi-estática* assume que o campo elétrico da radiação incidente é constante, devido ao fato das nanopartículas serem muito pequenas quando comparadas com o comprimento de onda. Assim, é possível utilizar os conceitos da eletrostática ao invés da eletrodinâmica, em uma abordagem mais simples do problema [15]. A figura 1 mostra uma representação do que ocorre com a densidade eletrônica da partícula quando esta é exposta a um campo elétrico gerado por luz com comprimento de onda muito maior que a partícula. Este deslocamento tende a oscilar com o campo, sendo que a ressonância ocorre quando a frequência de oscilação do campo coincide com a frequência natural de oscilação para determinado tamanho de partícula.

Resumidamente, a solução consiste em determinar o potencial elétrico (V) gerado por de uma dada distribuição de cargas estacionárias, pela resolução da equação de Laplace, $\nabla^2 V = 0$ [16], [17]. Obtendo a expressão geral para o potencial, aplica-se então as condições de contorno, considerando agora uma esfera de raio $r = a$ centrada na origem (com permissividade elétrica relativa ϵ_i , imersa em um meio com permissividade elétrica relativa ϵ_m), submetida a um campo elétrico constante E_0 na direção z , de modo que $E_0 = E_0 \hat{z} = E_0 r \cos \theta$, onde \hat{z} é o vetor unitário. Duas condições de contorno são aplicadas para a solução: que a componente tangencial do campo elétrico E seja contínua na superfície da esfera e que a componente normal do deslocamento elétrico D também seja contínua na interface NP-meio, lembrando que $E = -\nabla V$ e $D = \epsilon E$ [10], [18]. Ao final são obtidas expressões para o potencial na região interna à superfície da esfera ($r < a$) e na região externa ($r > a$). Somente o potencial externo é relevante, e este é dado por um somatório infinito, onde o primeiro termo representa o campo incidente, o segundo representa o momento de dipolo gerado pela interação do campo com a esfera e os demais termos representam os momentos de ordens superiores. Os dois primeiros termos da expansão para o potencial na região $r > a$ são dados por

$$V(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \frac{a^3}{r^2} \cos \theta \quad (4)$$

O próximo passo consiste em obter a polarizabilidade da partícula. Sabe-se que um objeto com distribuição de cargas móveis responde a um campo elétrico externo constante formando um dipolo de momento \mathbf{p} , que está relacionado com a polarizabilidade α do objeto por [14]

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{D} = \alpha \epsilon \mathbf{E} \quad (5)$$

Comparando o potencial obtido com potencial eletrostático de um dipolo é possível determinar a polarizabilidade da partícula, que é dada pela equação 6.

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (6)$$

A permissividade relativa de um material é fortemente dependente do comprimento de onda da luz incidente e costuma ser representada por um número complexo $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, onde a componente imaginária está associada às perdas ocorridas no material por este não ser um condutor perfeito [19]. Sendo assim, as seções de choque de extinção e espalhamento estão relacionadas com a polarizabilidade da partícula por [14]

$$C_{\text{ext}} = k \text{Im}(\alpha) \quad (7)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (8)$$

onde k é o número de onda da luz incidente, $k = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$.

Utilizado a polarizabilidade obtida em 6, e introduzindo o termo $x = ka = \frac{2\pi a}{\lambda} \sqrt{\epsilon_m}$, chamado de parâmetro de tamanho, obtém-se as os fatores de eficiência, que são a razão entre as seções de choque e a seção geométrica πa^2 [14]:

$$Q_{\text{ext}} = 4x \text{Im} \left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right) \quad (9)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3} x^4 \left| \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (10)$$

Na equação 4, quando $\epsilon_i = -2\epsilon_m$ o denominador do segundo termo seria zero, resultando em um potencial infinito, porém a componente imaginária da permissividade limita o campo induzido, sendo a ressonância do dipolo dos plásmons definida quando a parte real do denominador é igual a zero [20] [18]

$$\text{Re}(\epsilon_i + 2\epsilon_m) = 0 \quad (11)$$

que é denominada **Condição de Fröhlich**.

As equações 9 e 10 referem-se à contribuição do momento de dipolo da partícula. Para partículas esféricas muito pequenas, o momento de dipolo é dominante e suficiente para uma boa descrição da interação entre a radiação eletromagnética e a partícula metálica. Porém, quando a partícula cresce em tamanho, o termo de quadrupolo gera uma nova condição de ressonância e começa a ter significância no espectro de absorção. Considerando ambas contribuições, as eficiências de extinção, espalhamento e absorção são dadas por [10]

$$Q_{\text{ext}} = 4x \text{Im} \left[g_d + \frac{x^2}{12} g_q + \frac{x^2}{30} (\epsilon_i - 1) \right] \quad (12)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{8}{3}x^4 \left[|g_d|^2 + \frac{x^4}{240}|g_q|^2 + \frac{x^4}{900}|\epsilon_i - 1|^2 \right] \quad (13)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}} \quad (14)$$

onde

$$g_d = \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + 2\epsilon_m} \quad (15)$$

$$g_q = \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{\epsilon_i + \frac{3}{2}\epsilon_m} \quad (16)$$

Uma última correção ao modelo *quasi*-estático é necessária para o desenvolvimento de uma teoria mais completa. A Aproximação Modificada para Comprimento de Onda Longo (MLWA, da sigla em inglês para *Modified Long Wavelength Approximation*) consiste em corrigir efeitos de comprimentos de onda finitos pela modificação do campo de despolarização eletrostática dentro de uma esfera polarizável [21].

As correções eletrodinâmicas relativas à MLWA consistem em reescrever a equação 5 adicionando uma contribuição radiativa ao campo elétrico [10]

$$\mathbf{p} = \alpha (\epsilon_m E_0 + E_{\text{rad}}) \quad (17)$$

onde E_{rad} é dada por

$$E_{\text{rad}} = \frac{2}{3}ik^3\mathbf{p} + \frac{k^2}{2a}\mathbf{p} \quad (18)$$

O primeiro termo na equação 18 descreve o amortecimento radiativo, que se dá pela emissão espontânea de radiação pelo dipolo induzido e aumenta rapidamente com o tamanho de partícula. O segundo termo é referente a despolarização da radiação na superfície da partícula devido à razão finita entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda, que é o que causa o desvio para o vermelho da ressonância de plásmons com o aumento do tamanho das partículas [10].

O efeito destes dois termos faz com que a equação 5 seja multiplicada por um fator F

$$F = \left(1 - \frac{2}{3}ik^3\alpha + \frac{k^2}{2a}\alpha \right)^{-1} \quad (19)$$

que modifica a equação 6 para [21]

$$\alpha F = 4\pi a^3 g_d \quad (20)$$

B. Solução de Mie

A solução de Mie [22] consiste em determinar, em qualquer ponto no espaço, o campo eletromagnético gerado pela interação entre uma onda monocromática polarizada e uma partícula de tamanho, formato e propriedades elétricas conhecidas, imersa em um meio homogêneo [14]. A solução das equações de Maxwell aplicadas a estas condições consiste em uma expansão de múltiplos, cujos coeficientes são encontrados pela aplicação das condições de contorno a uma superfície esférica [20]. O campo externo à partícula é, então, uma superposição do campo incidente e do campo espalhado [15], [23].

De maneira análoga aos resultados encontrados na aproximação *quasi*-estática, esta abordagem resulta nas eficiências de extinção e espalhamento, dadas por

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (21)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (22)$$

onde a_n e b_n são os denominados *coeficientes de Mie*, expressos por

$$a_n = \frac{\psi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\psi'_n(x)}{\xi_n(x)\psi'_n(mx) - m\psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (23)$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\psi'_n(x)}{m\xi_n(x)\psi'_n(mx) - \psi_n(mx)\xi'_n(x)} \quad (24)$$

onde $m = \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\epsilon_m}}$, ou seja, a raiz quadrada da razão entre os índices de refração da partícula e do meio, e $\psi_n(x)$ e $\xi_n(x)$ são as **funções de Riccati-Bessel**, dadas por

$$\psi_n(x) = xj_n(x) \quad (25)$$

$$\xi_n(x) = xh_n^{(2)}(x) \quad (26)$$

onde $j_n(x)$ são as **funções esféricas de Bessel** de primeira espécie e $h_n^{(2)}(x)$ são as **funções esféricas de Hankel** de segunda espécie, respectivamente.

Ao calcular os coeficientes a_n e b_n computacionalmente, erros numéricos de arredondamento podem se acumular a ponto de gerarem resultados incorretos. Para minimizar esse efeito é introduzida a *derivada logarítmica* [14]

$$D_n(\rho) = \frac{d}{d\rho} \ln(\psi(\rho)) \quad (27)$$

em termos da qual os coeficientes a_n e b_n são reescritos como

$$a_n = \frac{\left[\frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x} \right] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left[\frac{D_n(mx)}{m} + \frac{n}{x} \right] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad (28)$$

$$b_n = \frac{\left[mD_n(mx) + \frac{n}{x} \right] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left[mD_n(mx) + \frac{n}{x} \right] \xi_n(x) - \xi_{n-1}(x)} \quad (29)$$

Além desta modificação nas expressões para o cálculo de a_n e b_n , observou-se que os erros são minimizados quando o número de termos nos somatórios 21 e 22 é dado pelo valor inteiro N mais próximo ao calculado como [14], [24]

$$N = x + 4x^{\frac{1}{3}} + 2 \quad (30)$$

sendo a utilização de uma quantidade maior podendo ocasionar divergências.

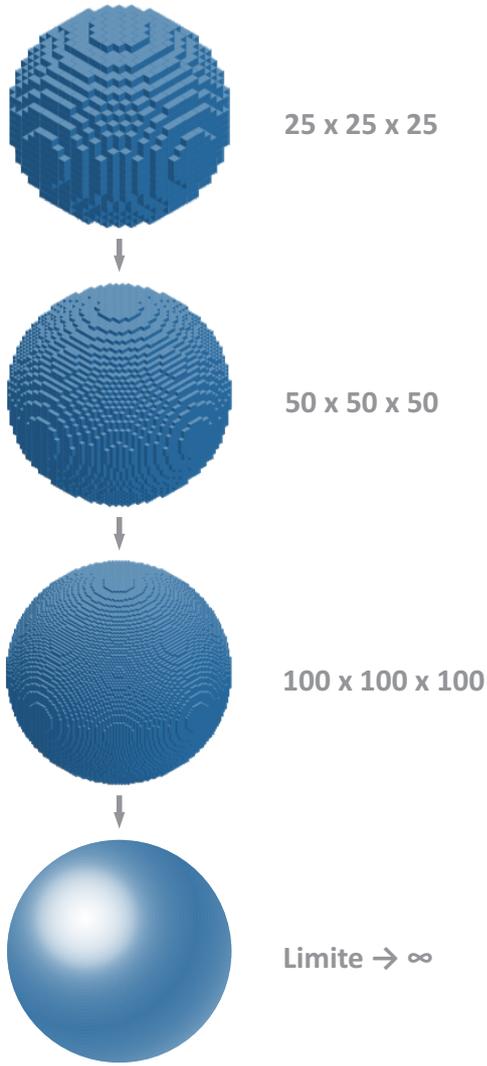


Fig. 2: Representação esquemática da discretização de uma esfera. Quanto maior a quantidade de sítios na grade, mais próximo a geometria real, porém mais computacionalmente exigente são os cálculos.

C. Aproximação de dipolo discreto

O método de *aproximação de dipolo discreto* (DDA) consiste em representar uma partícula por um grade cúbica de N elementos pontuais polarizáveis, que adquirem um momento de dipolo quando expostos a um campo elétrico, interagindo uns com os outros por meio de seus campos elétricos [25]. Não há restrições em quais sítios os elementos são posicionados, portanto é possível representar qualquer objeto ou conjunto de objetos de geometria e composição arbitrárias [11], [10]. A figura 2 demonstra como ocorre a discretização para uma esfera, onde uma grade cubica é criada com os sítios ocupados de forma a representar a geometria. Quanto mais fina a grade, mais próximo da geometria real, sendo que no limite de uma grade com infinitos sítios, a geometria é perfeitamente representada.

A resolução matemática consiste na criação de uma grade composta de dipolos pontuais P_j ($j = 1, 2, \dots, N$) com

polarizabilidades α_j , localizados em posições \mathbf{r}_j [26], [27]. Cada dipolo possui polarização

$$P_j = \alpha_j E_j \quad (31)$$

onde E_j é o campo elétrico na posição \mathbf{r}_j , e é dado pela soma do campo da onda incidente com a contribuição de cada um dos outros $N - 1$ dipolos

$$E_j = E_{\text{inc},j} - \sum_{k \neq j} A_{jk} P_k \quad (32)$$

sendo o campo incidente dado por

$$E_{\text{inc},j} = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j - \omega t)} \quad (33)$$

onde E_0 é a amplitude e \mathbf{k} o vetor de onda da radiação incidente. $A_{jk} P_k$ é a contribuição para o campo elétrico em \mathbf{r}_j devido ao dipolo P_k na posição \mathbf{r}_k , incluindo efeitos de retardação, dada por

$$A_{jk} P_k = \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}^3} \left\{ k^2 \mathbf{r}_{jk} \times (\mathbf{r}_{jk} \times \mathbf{P}_j) \right\} + \frac{e^{ikr_{jk}}}{r_{jk}^3} \left\{ \frac{1 - ikr_{jk}}{r_{jk}^2} [\mathbf{r}_{jk}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{jk} (\mathbf{r}_{jk} \cdot \mathbf{P}_j)] \right\} \quad (34)$$

onde $\mathbf{r}_{jk} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$. A equação 34 define os elementos de matriz A_{jk} para $j \neq k$. Para $j = k$,

$$A_{jj} = \alpha_j^{-1} \quad (35)$$

O problema se resume, então, em resolver um sistema de N equações vetoriais complexas lineares não homogêneas

$$\sum_{k=1}^N A_{jk} P_k = E_{\text{inc},j} \quad (j = 1, \dots, N) \quad (36)$$

Uma vez encontradas as polarizações P_j , as seções de choque de extinção, absorção e espalhamento são dadas por

$$C_{\text{ext}} = \frac{4\pi k}{|E_{\text{inc}}|^2} \text{Im} (E_{\text{inc},j}^* \cdot P_j) \quad (37)$$

$$C_{\text{abs}} = \frac{4\pi k}{|E_{\text{inc}}|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im} [P_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* P_j^*] - \frac{2}{3} k^3 P_j \cdot P_j^* \right\} \quad (38)$$

e

$$C_{\text{sca}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{abs}} \quad (39)$$

A polarizabilidade α_j é um fator importante para a resolução, sendo que alguns autores utilizam a **relação de Clausius-Mossotti** [27] dada pela equação 40, que relaciona a permissividade relativa do material com a polarizabilidade individual dos átomos do material.

$$\alpha_j^{CM} = \frac{3d^3 \epsilon_j - 1}{4\pi \epsilon_j + 2} \quad (40)$$

onde ϵ_j é a permissividade relativa do material na localização \mathbf{r}_j e d é a distância entre os dipolos discretos.

Entretanto, estudos mais recentes propõem uma correção para esta expressão, considerando a polarizabilidade para que um arranjo cúbico infinito de dipolos reproduza exatamente a resposta dielétrica à radiação eletromagnética do material contínuo [28], [25]. Esta relação, chamada de **relação de dispersão da estrutura** (LDR, da sigla em inglês para *lattice dispersion relation*), é geralmente a mais utilizada e é dada por [10], [11], [29]

$$\alpha^{LDR} = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \frac{\alpha^{CM}}{d^3} \left[(b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S) (kd)^2 - \frac{2}{3} i (kd)^3 \right]} \quad (41)$$

onde $b_1 = -1,891531$, $b_2 = 0,1648469$, $b_3 = -1,7700004$ e $S \equiv \sum_{j=1}^3 (\hat{a}_j \hat{e}_j)^2$, com \hat{a} e \hat{e} sendo os vetores unitários que definem a direção e polarização da onda incidente.

III. METODOLOGIA

A rotina para os cálculos utilizando a aproximação *quasi*-estática foi elaborada na linguagem *Python* utilizando a ferramenta *Jupyter Notebook*.

Para a solução de Mie, foi utilizada uma tradução para a linguagem *Python* [30] do código **BHMIE**, escrito originalmente em *Fortran* [14].

Para os cálculos na aproximação de dipolo discreto foi utilizado o **DDSCAT** [31], um código na linguagem *Fortran* que utiliza o método DDA para calcular o espalhamento e absorção de luz por partículas irregulares e arranjos periódicos de partículas irregulares. Os resultados obtidos pelo DDSCAT foram importados para um caderno *Jupyter Notebook* no qual, juntamente com os resultados das demais rotinas, foram gerados os gráficos apresentados mais adiante neste artigo.

A. Propriedades ópticas dos materiais

Um aspecto importante para a construção de um coletor solar híbrido é a escolha do fluido base, pois este, além de possuir um espectro de absorção próprio, influencia na absorção das próprias nanopartículas. A água é um forte candidato para esta aplicação, pois absorve bem em comprimentos de onda acima de 1350 nm, eliminando a necessidade de utilizar nanopartículas nesta região, e é transparente no visível. Entretanto, possui um pico em 975 nm, dentro da faixa de maior eficiência do silício, que acaba absorvendo radiação que seria usada pela célula. Uma maneira de minimizar esta absorção indesejada é controlando a espessura da camada de fluido e a concentração de nanopartículas [5].

Quanto ao material das nanopartículas, foram escolhidos os dois metais que exibem o fenômeno de ressonância mais acentuadamente na região de interesse, a prata e o ouro. Deste modo, a única propriedade destes materiais relevante neste contexto são suas permissividades. O intervalo de comprimento de onda explorado vai de 300 a 700 nm, por dois motivos: (1) este é o intervalo onde a eficiência das células de silício é menor e (2), este é o intervalo onde as NPs de prata e ouro exibem o pico de absorção.

A figura 3 mostra a variação da permissividade relativa complexa com o comprimento de onda para (a) água, (b) prata e (c) ouro

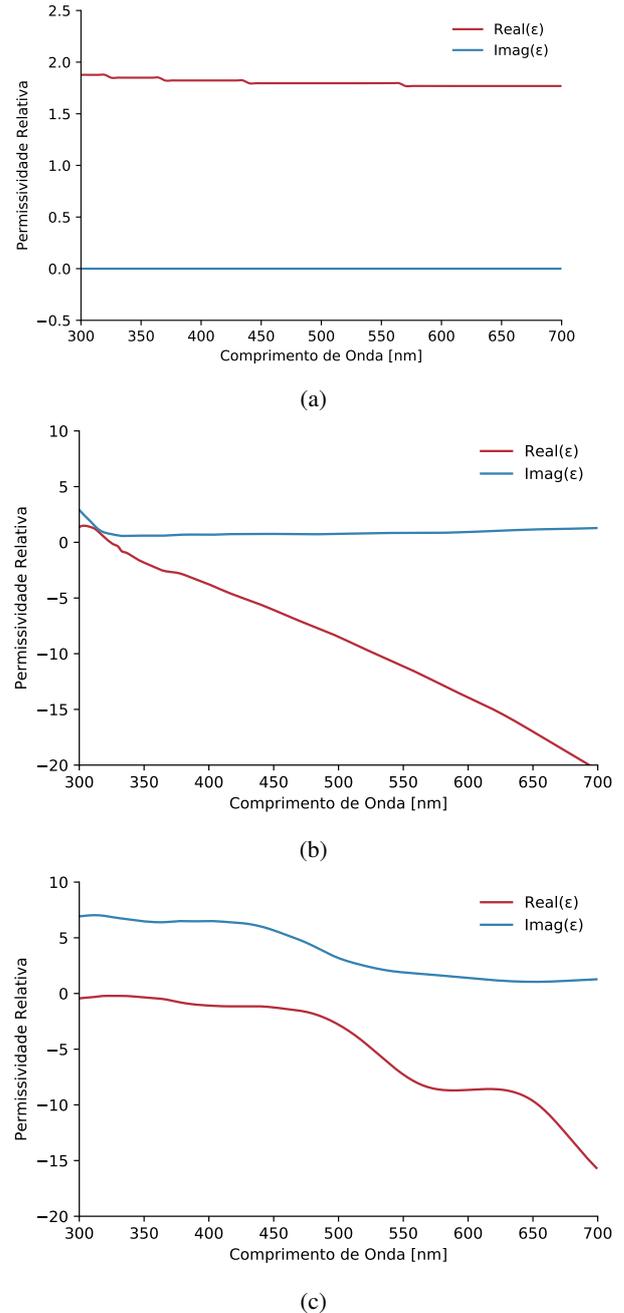


Fig. 3: Partes real e imaginária da permissividade relativa da (a) água, (b) prata e (c) ouro em função do comprimento de onda.

e (c) ouro. Os dados para a água foram obtidos de [32] e, para ambos os metais, de [33]. Utilizou-se a interpolação polinomial de *splines* cúbicas para a geração das curvas. Os dados completos foram utilizados para a realização dos cálculos, com exceção dos efetuados por DDA, pois o programa DDSCAT somente aceita um valor real e constante para a permissividade do meio. Isto, entretanto, não deve ser causa de maiores erros pois, como pode ser observado, a parte real da permissividade da água é praticamente constante no intervalo de interesse e a parte imaginária é muito próxima de zero. Para os cálculos de DDA, portanto, foi utilizado o valor médio da parte real da permissividade da água neste intervalo, que é de 1,802.

B. Teste de convergência

Como o DDA implica na discretização do problema e posterior solução numérica, é necessário em um primeiro momento analisar a convergência dos resultados obtidos de acordo com as condições utilizadas. O programa DDSCAT possui dois parâmetros que influenciam na convergência dos espectros obtidos: a tolerância do erro para a resolução do sistema de equações lineares, que é realizado pelo método do gradiente conjugado, e o tamanho da grade cúbica, que por sua vez define a densidade de dipolos (quantidade de dipolos por unidade de volume da partícula, dado em dipolos/nm³).

Inicialmente foi realizado o teste de convergência para a tolerância, utilizando uma partícula esférica de prata com diâmetro de 60 nm e densidade de dipolos 0,125. A convergência ocorreu para valores menores do que $1,0 \cdot 10^{-2}$. O teste de convergência para a densidade de dipolos foi realizado, portanto, utilizando uma tolerância de $1,0 \cdot 10^{-2}$ e para a mesma partícula. Notou-se que a absorção convergiu mais rapidamente do que o espalhamento e, conseqüentemente, a extinção. Foi definido que uma densidade de 0,5 dipolos/nm³ é um bom comprometimento entre precisão e tempo de computação.

IV. RESULTADOS

Inicialmente os três métodos foram comparados por meio de cálculos dos espectros utilizando as mesmas condições de partículas, a fim de definir qual é o mais indicado para cada tamanho. Após, utilizando o método mais adequado, foi analisando a real influência do tamanho, geometria e material das partículas, focando apenas nos espectros de absorção dos dois materiais escolhidos para duas diferentes geometrias, esferas e cubos, de variados tamanhos, tendo assim uma base para comparação de como cada uma destas variáveis pode influenciar nas propriedades finais do nanofluido. A escolha de cubos como exemplo de uma segunda geometria foi absolutamente arbitrária, de modo que o objetivo aqui é demonstrar como a variação da geometria influencia significativamente na absorção, bem como mostrar o potencial do método DDA em realizar estes cálculos para qualquer formato de partícula.

A. Comparação dos métodos

A figura 4 mostra uma comparação entre os resultados obtidos com os três métodos estudados. Foram realizados cálculos dos espectros de eficiência de absorção, espalhamento e extinção para nanopartículas de prata em um meio dielétrico de água para três diferentes tamanhos de partícula. Os gráficos da primeira linha representam os resultados do modelo *quasi*-estático para partículas com diâmetro de 20, 60 e 100 nm, respectivamente. Na segunda linha estão os resultados da solução de Mie, para os mesmos tamanhos de partícula e, finalmente, na última linha são apresentados os resultados do método DDA.

De modo geral, é possível observar que, para partículas de 20 nm, o espectro de extinção possui um pico mais bem definido e dominado pela absorção, com uma pequena contribuição de espalhamento. Com o aumento do diâmetro da partícula, há um deslocamento do pico para comprimentos de ondas maiores, com atenuação da absorção e crescimento do espalhamento. Para um diâmetro de 100 nm, a extinção

é dominada pelo espalhamento, com uma contribuição de absorção mais relevante somente para o quadrupolo. Além disto, o espectro é muito mais largo, a ponto de não possuir mais um pico definido, como esperado quando não há mais o confinamento dos plasmões devido a estarmos saindo da escala nanométrica.

Como a solução de Mie é um resultado analítico exato, é possível comparar a aplicabilidade dos demais métodos a ela. Para partículas pequenas, os três métodos apresentam curvas quase idênticas, com apenas o DDA mostrando o valor máximo do pico menor do que Mie. Para partículas de 60 nm, é possível perceber algumas variações significativas, com o DDA subestimando os valores para espalhamento, e conseqüentemente, extinção. O modelo *quasi*-estático apresenta curvas mais similares a Mie, porém com um pequeno deslocamento do ponto máximo para menores comprimentos de onda e sobestimando a contribuição do quadrupolo. Em partículas de 100 nm é onde se torna possível ver mais claramente os desvios da aproximação *quasi*-estática em relação a Mie. A contribuição do quadrupolo é bastante deslocada para comprimentos de onda menores, com uma grande contribuição do espalhamento, que não ocorre em Mie. O método de DDA, por outro lado, continua se mantendo muito próximo a Mie, porém mantendo a tendência de subestimar o espalhamento.

A comparação foi realizada somente até partículas de 100 nm de diâmetro pois a aproximação *quasi*-estática começa a apresentar resultados errôneos acima deste tamanho, superestimando excessivamente o espalhamento, resultando em um valor superior ao da extinção, e, conseqüentemente, em uma absorção negativa, o que é impossível por definição.

Analisando os resultados, percebe-se que o modelo *quasi*-estático fornece resultados com boa precisão para partículas pequenas e, como esperado, falha quando o tamanho da partícula começa a ser comparável ao comprimento de onda da luz incidente. Diante disto, talvez o maior benefício de se estudar o modelo *quasi*-estático seja a compreensão do fenômeno de ressonância de plasmões. Por sua vez, o método DDA, apesar de fornecer bons resultados independentemente do tamanho de partícula, é computacionalmente exigente, sendo que tempo necessário para os cálculos aumenta rapidamente com o tamanho de partícula, já que uma mesma densidade de dipolos resulta em um número total que é proporcional ao volume da partícula. Deste modo, seu uso não é justificado para partículas esféricas, para as quais Mie provê uma solução exata. O método DDA, porém, é o único capaz de fornecer resultados para partículas não-esféricas, destacando-o dos demais devido à sua versatilidade.

Portanto, os resultados apresentados a seguir foram obtidos utilizando Mie para partículas esféricas e DDA para partículas cúbicas, supondo que no caso de cubos os resultados sejam tão bons quando comparados ao valor exato quanto os apresentados para esferas quando comparados a Mie. Para cubos, também, é necessário deixar claro que a orientação da partícula em relação a luz incidente pode influenciar no espectro de absorção devido à assimetria geométrica. Portanto, numa situação real de um nanofluido com partículas aleatoriamente distribuídas, os espectros de absorção podem ser levemente alterados frente àqueles apresentados a seguir.

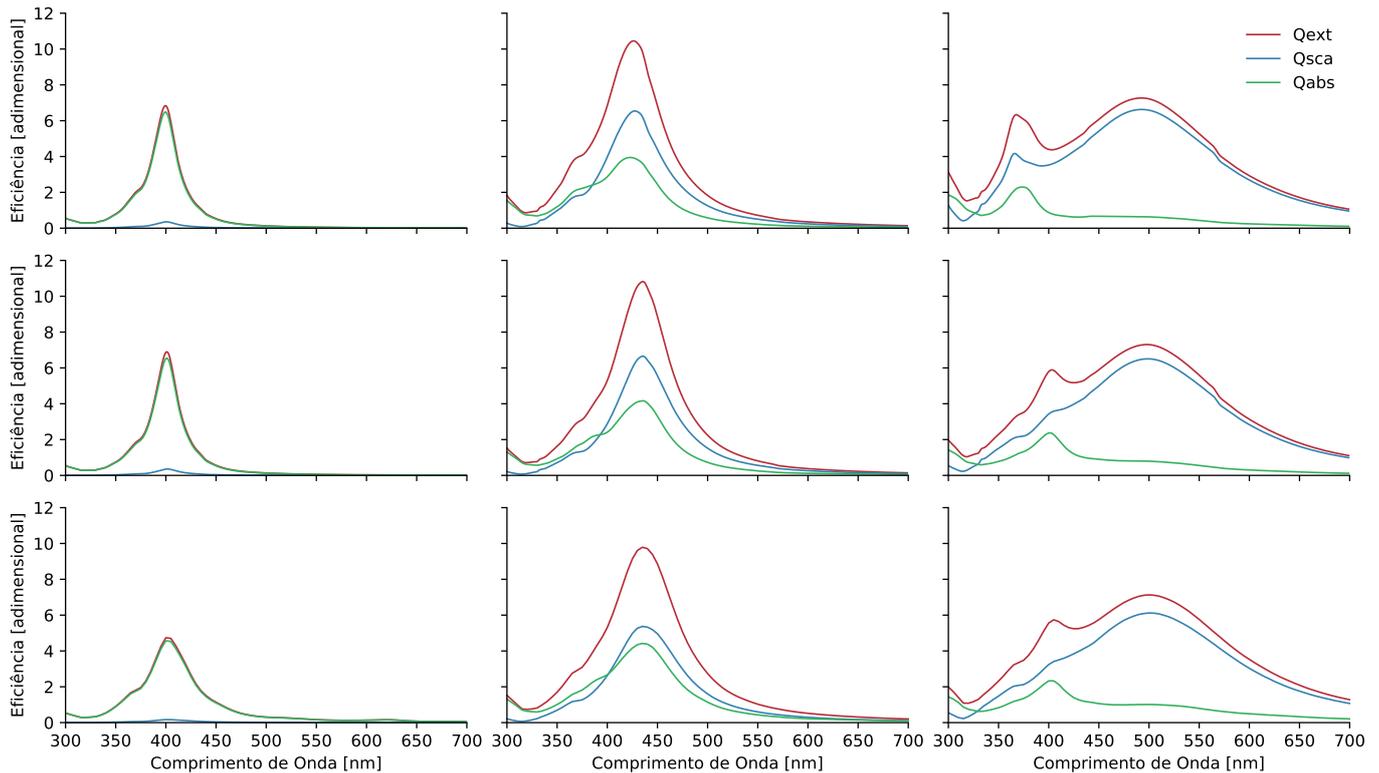


Fig. 4: Comparação das eficiências de extinção, espalhamento e absorção em função do comprimento de onda para partículas esféricas de prata utilizando água como meio dielétrico. De cima para baixo, as linhas representam o modelo *quasi*-estático, Mie e DDA. Da esquerda para direita, as colunas correspondem a tamanhos de partículas de 20, 60 e 100 nm.

B. Partículas esféricas

As figuras 5a e 5b mostram as curvas de absorção para esferas de prata e ouro, respectivamente, de diversos tamanhos. Observa-se que a prata apresenta um valor máximo do pico de eficiência por volta de 405 nm para uma partícula de 30 nm, enquanto o ouro exibe o maior pico próximo a 525 nm para diâmetro de 60 nm. Comparando os dois materiais, os espectros do ouro estão deslocados para comprimentos de onda maiores, o que condiz com os valores das permissividades apresentados na figura 3 quando avaliadas na condição de Fröhlich (equação 11). O ouro também apresenta os valores absolutos de eficiência menores do que a prata. Em ambos materiais, o aumento do diâmetro é seguido por leve um deslocamento dos picos para o vermelho, que após atingirem um máximo, vão diminuindo gradativamente, tomando a forma do espectro de absorção do material *bulk*.

A figura 6a compara os picos de absorção para um mesmo tamanho de partícula dos dois materiais. Aqui percebe-se claramente a sensibilidade de cada material ao tamanho de partícula, bem como a influência do material no espectro de absorção. Em relação à prata, o espectro do ouro é bastante deslocado para o vermelho e menos sensível à variação dimensional. Um mesmo aumento do diâmetro desloca mais a posição do pico da prata em relação ao do ouro, que talvez seja consequência do fato de que a prata apresenta o máximo em um tamanho de partícula menor. O ouro também apresenta uma absorção praticamente constante e não nula para comprimentos de onda abaixo do pico, o que pode ser interessante para aplicações em nanofluidos para conversão

térmica. Observando o início do gráfico, percebe-se que a prata talvez apresente um comportamento similar, porém neste caso os comprimentos de onda já são muito curtos para a conversão de energia solar.

C. Partículas cúbicas

A figura 5c mostra as curvas de absorção para cubos de prata. Do mesmo modo que para esferas, é observado um deslocamento para o vermelho com o aumento do tamanho de partícula e também um leve alargamento da curva. Em cubos também há uma forte influência do modo de quadrupolo, que gera essencialmente um segundo pico em comprimentos de onda menores, fenômeno que não ocorre em esferas de tamanho comparável. O maior pico se apresenta para um nanocubo com tamanho de aresta levemente maior do que o diâmetro correspondente ao pico máximo de absorção para esferas (40 nm para cubos contra 30 nm para esferas).

A figura 5d mostra as curvas de absorção para cubos de ouro. Ao contrário da prata, que possui o pico do quadrupolo bem definido, o ouro apresenta um espectro mais amplo, com o pico do dipolo definido, porém reduzindo levemente a eficiência em ondas mais curtas, mantendo este valor por uma faixa de aproximadamente 50 nm, onde começa a diminuir novamente. Não é claro onde se encontra a ressonância do quadrupolo neste caso. Para o ouro, o máximo de eficiência se apresenta para nanocubos com 60 nm de aresta, sendo este o mesmo valor do diâmetro para o máximo em esferas. Apesar do máximo ser para cubos de 60 nm, o espectro de cubos de 40 nm tem uma redução menor em menores comprimentos

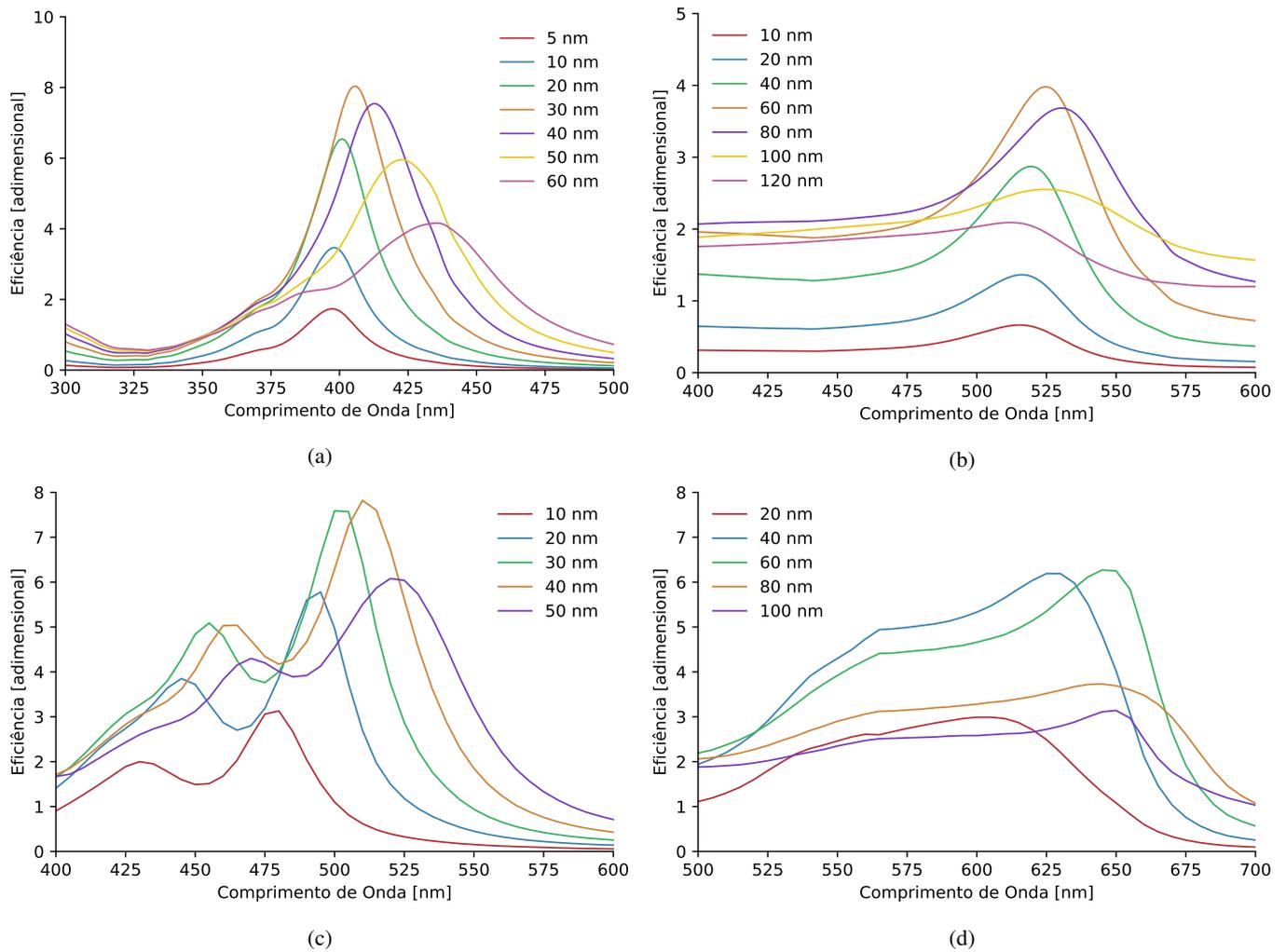


Fig. 5: Espectros de eficiência de absorção de nanopartículas esféricas de (a) prata e (b) ouro e cúbicas de (c) prata e (d) ouro, em água. A legenda indica o diâmetro para as esferas e a aresta para os cubos

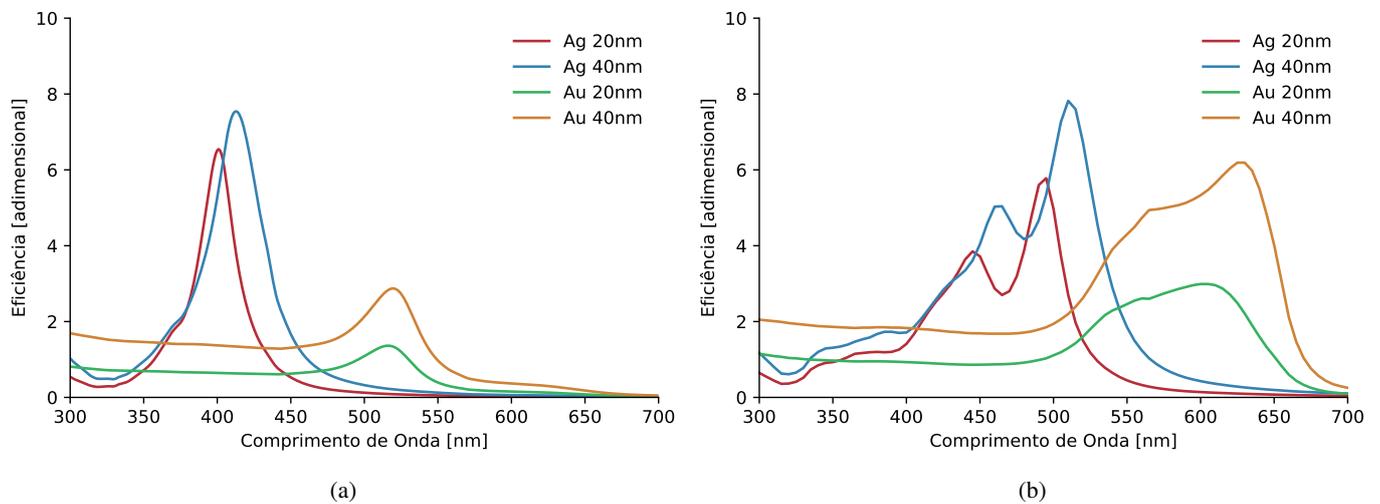


Fig. 6: Comparação dos espectros de absorção de (a) nanoesferas e (b) nanocubos de prata e ouro

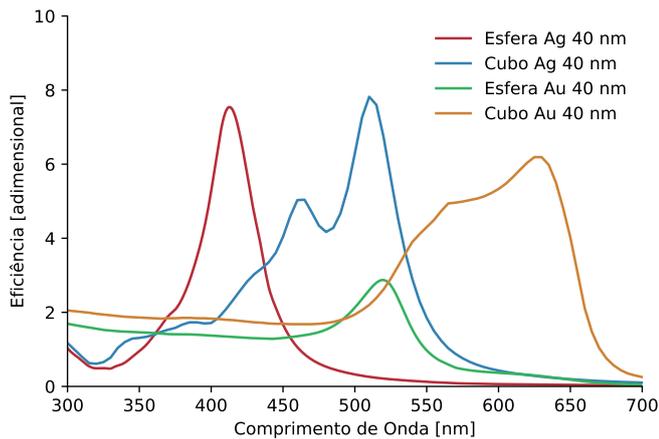


Fig. 7: Comparação entre os espectros de absorção de esferas e cubos para ambos materiais.

de onda, ficando acima do de 60 nm até ondas de 525 nm. Em contrapartida, o espectro de cubos de 60 nm se prolonga para comprimentos de onda mais longos, sendo que se fossem deslocados os espectros para coincidirem os máximos, as curvas se tornam muito similares.

A figura 6b exibe os espectros para cubos de mesmo tamanho dos dois materiais. Novamente observa-se que a prata é mais sensível a variações dimensionais do que o ouro com relação a posição dos picos, porém neste caso o ouro tem um maior aumento na eficiência de absorção para uma mesma variação de tamanho. Como para esferas, a prata mais uma vez apresenta ressonância em comprimentos de onda menores.

Finalmente, a figura 7 exibe as curvas de absorção entre esferas e cubos dos dois materiais para um mesmo tamanho de partícula. Neste gráfico é possível observar que tanto para prata como para ouro o espectro dos cubos é deslocado para o vermelho em relação aos das esferas, sendo este deslocamento levemente maior para o ouro do que para a prata. Mais interessante do que isto é o grande aumento na eficiência de absorção para o cubo de ouro quando comparado com uma esfera de mesmo diâmetro, o que não ocorre na prata. Isto demonstra o potencial de não só deslocar o espectro, mas proporcionar um considerável aumento na eficiência de absorção controlando cuidadosamente a geometria das NPs. Um outro aspecto em relação a cubos que pode ser benéfico nesta aplicação é o fato da curva ser mais larga em consequência da maior contribuição do quadrupolo, possibilitando cobrir uma região maior do espectro solar com uma mesma nanopartícula.

D. Comparação com valores experimentais

É notável a proximidade das curvas dos três modelos descritos, porém mais importante que a similaridade entre eles é a correspondência com dados experimentais. Normalmente o valor medido experimentalmente não é diretamente a absorção, mas sim a **densidade óptica**, que corresponde a atenuação por centímetro de material utilizando um espectrofotômetro padrão e é diretamente proporcional a concentração [34]. Esta medida, porém, leva em conta todos os fenômenos de atenuação, incluindo, além da absorção, espalhamento e reflexão. Deste modo, os valores de densidade óptica são melhor representados quando comparados com os espectros de extinção.

A figura 8 mostra as curvas de densidade óptica fornecidas por um fabricante de nanopartículas metálicas [35], juntamente com as curvas de extinção e absorção calculadas por Mie. Os diâmetros de partícula escolhidos para esta comparação foram os que apresentaram o maior valor de eficiência, sendo estes 30 nm para a prata (8a) e 60 nm para o ouro (8b). A semelhança das curvas teóricas com os valores experimentais é considerável, principalmente para a prata, cuja diferença na posição do pico é de menos de 5 nm. Para o ouro, esta diferença é um pouco maior, em torno de 15 nm. Se observa que as curvas de densidade óptica são mais largas que as calculadas, o que sugere uma plausível distribuição de tamanho de partícula, sendo que esta pode ser assimétrica, sendo uma possível explicação para o maior deslocamento da curva do ouro.

E. Considerações de engenharia

Voltando o foco para o desenvolvimento de nanofluidos que absorvam comprimentos de onda complementares aos de células fotovoltaicas de silício, é preciso sobrepor os espectros de absorção das NPs ao espectro da radiação solar e à curva de resposta espectral (i.e. eficiência de conversão) do silício. A figura 9 mostra as curvas das partículas que demonstraram o maior pico de eficiência de absorção para uma dada combinação de geometria e material, sobrepostas ao espectro da radiação solar de referência (AM 1.5) e a resposta espectral de células de silício. Nota-se que todas as curvas de absorção calculadas estão posicionadas na região de interesse, onde a eficiência de conversão energética do silício é menor. Aqui, chega-se a um ponto onde é necessário decidir o quão será comprometido a eficiência da célula fotovoltaica em prol da conversão em energia térmica. Esta é uma questão que deve ser respondida dependendo da aplicação, levando em conta a demanda específica por cada uma destas formas de energia.

Os resultados obtidos demonstram que, dentre as partículas calculadas, uma combinação de nanoesferas (30 nm) e nanocubos (40 nm) de prata mostra-se capaz de absorver bem na região de menor eficiência do silício. A utilização de nanocubos (40 nm) de ouro também é viável caso se deseje aumentar a absorção em maiores comprimentos de onda. Nanoesferas de ouro não demonstram potencial pois estão na mesma faixa do espectro que nanocubos de prata, porém com eficiência menor. Apesar do cubo de ouro de 60 nm apresentar um pico de absorção levemente maior, aqui foi escolhido o de 40 nm para minimizar o espalhamento, já que este tende a aumentar com o aumento do tamanho de partícula. Esta é mais uma questão que deve ser levada em conta no desenvolvimento do nanofluido, já que o espalhamento tende a diminuir a quantidade de energia absorvida no painel. Pode ser necessário optar por diminuir o tamanho da partícula a fim de reduzir o espalhamento, mesmo que isto reduza a eficiência de absorção. Uma outra preocupação é a possível aglomeração das nanopartículas no fluido, podendo causar desvios indesejados dos espectros e interferir na eficiência da célula fotovoltaica de maneira não controlada [36].

Um outro ponto a ser considerado é o acoplamento entre múltiplas partículas em um nanofluido causado pelo aumento do campo próximo devido a ressonância de plásmons. Cálculos realizados estimam que o aumento do campo próximo na

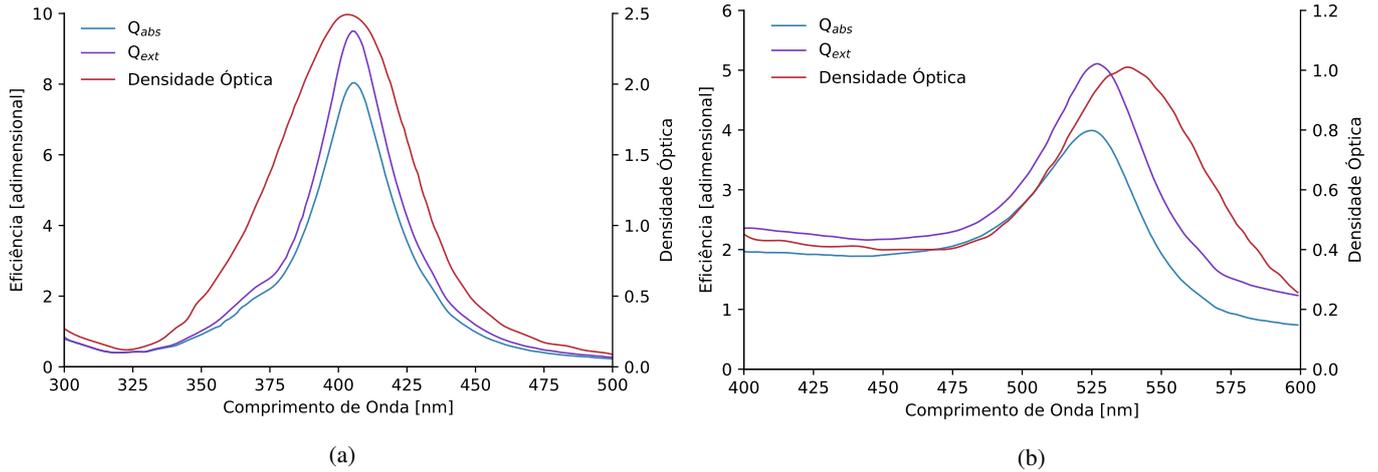


Fig. 8: Comparação dos espectros de absorção e extinção de nanoesferas de (a) prata 30 nm e (b) ouro 60 nm com dados de densidade óptica fornecidos pelo fabricante.

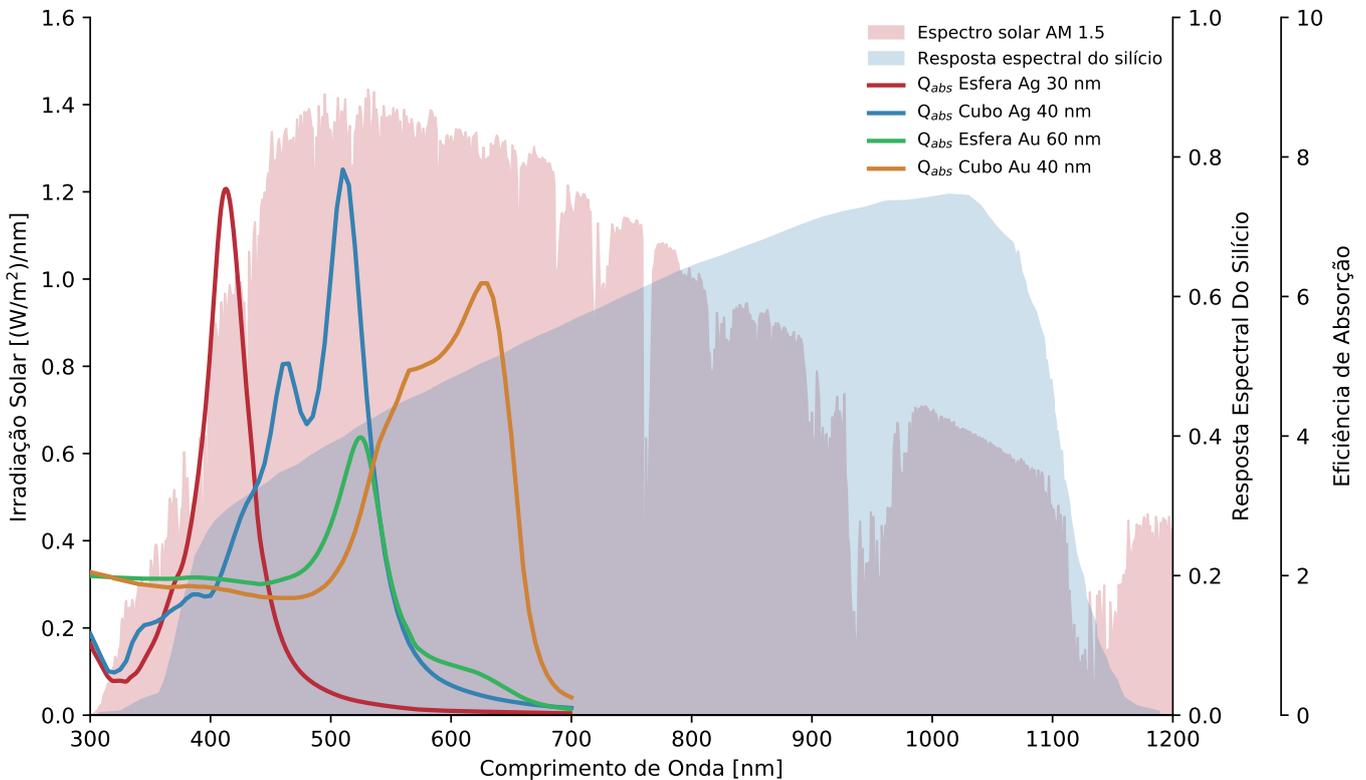


Fig. 9: Espectros de absorção de nanopartículas metálicas sobrepostos ao espectro solar e à resposta espectral do silício.

superfície de uma partícula de prata de 20 nm pode chegar a 200 vezes, sendo ainda maior no caso de partículas assimétricas como nano-cilindros [37]. Estes efeitos, dependendo da concentração de nanopartículas (que consequentemente influencia no espaçamento entre elas), podem levar a um regime onde o espalhamento e a absorção não são mais razoavelmente explicados por modelos de partículas isoladas. Felizmente, utilizado o programa DDSCAT é possível calcular o espalhamento de arranjos periódicos de partículas. Em trabalhos futuros pode ser interessante estudar o efeito que a distância entre partículas tem sobre os espectros, procurando estabelecer a distância mínima em que os resultados obtidos

aqui são aplicáveis a um nanofluido real.

Em relação à geometria das partícula, aqui foram utilizados esferas e cubos como demonstração. Porém, mesmo se fossem encontradas geometrias distintas que possam apresentar eficiências de absorção maiores, há a limitação do que a tecnologia atual consegue produzir. Além do mais, para o cálculo são considerados cubos de mesmo tamanho, arestas perfeitamente perpendiculares e cantos vivos, o que nem sempre ocorre em um processo de fabricação. De fato, apesar de já existir a produção de nanocubos de prata, estes possuem uma distribuição de tamanhos e cantos arredondados [38]. Estes fatores devem ser levados em conta no projeto destes coletores, de modo que se deve começar definindo quais geometrias de

são possíveis de serem fabricadas de um ponto de vista técnico e, a partir disto, utilizar dos recursos matemáticos apresentados para encontrar a forma/dimensão que potencialize a absorção no comprimento de onda desejado. O material utilizado para as nanopartículas também tem sua parcela de responsabilidade que vai além do espectro de absorção. Como estamos trabalhando em água, é necessário que estes metais não oxidem, pois isto alteraria suas propriedades. Felizmente, tanto a prata como o ouro são estáveis neste ambiente, porém há que se considerar o fator custo, já que se tratam de metais nobres.

Finalmente, aqui foram obtidas somente as eficiências de absorção destas partículas, o que determina em qual comprimento de onda estas irão absorver a radiação mais acentuadamente. É preciso converter esta informação em dados reais de aumento de energia térmica captada por um fluido contendo estas partículas, analisando a influência da concentração e espessura da camada do nanofluido. Estudos anteriores demonstraram que é possível atingir eficiências de conversão superiores a 50% utilizando nanofluidos com concentrações volumétricas menores que 0,5% [36]. Os resultados obtidos nestes estudos também indicam que o máximo de conversão térmica ocorre para nanopartículas de prata entre 20 e 40 nm, corroborando nossos cálculos, que apresentam um máximo de absorção neste mesmo intervalo.

V. CONCLUSÕES

Neste artigo foram apresentados três modelos distintos para o cálculo dos espectros de absorção, espalhamento e extinção de nanopartículas metálicas, sendo estes o modelo *quasi-estático*, cujo assume um campo constante, levando em conta que o comprimento de onda é muito maior que o diâmetro das NPs; o modelo exato de Mie, construído a partir da aplicação das condições de contorno na interface da NP esférica com o meio nas equações de Maxwell, sendo válido, portanto, apenas para esta geometria; e o modelo numérico DDA, discretizado, baseado nas descobertas de Hendrik Lorentz em 1909, que mostrou que para materiais de estrutura cristalina cúbica, suas propriedades dielétricas podem ser relacionadas diretamente com a polarizabilidade individual de cada átomo. Portanto, é de se esperar que uma grade de pontos polarizáveis represente uma partícula tão bem quanto uma estrutura cristalina de átomos representa um sólido [25] no limite de elementos no volume tendendo ao infinito.

Em relação a comparação entre os métodos, o modelo *quasi-estático* apresentou boa concordância, quando comparado à solução exata de Mie, para partículas com tamanho consideravelmente menor do que o comprimento de onda da luz incidente. Quando o tamanho de partícula entra na ordem de 20% do comprimento de onda, as curvas começam a se diferenciar significativamente de Mie, sendo estas deslocadas para comprimentos de onda menores e superestimando o espalhamento. A aproximação de dipolo discreto, por outro lado, apresentou resultados próximos a Mie para todos os tamanhos de partícula analisados, que foram de 20 até 100 nm em diâmetro, apenas apresentando valores absolutos levemente menores nas eficiências de espalhamento.

Os resultados dos cálculos realizados para diversos tamanhos de esferas indicaram que, para prata, obtém-se um máximo de eficiência de absorção em um comprimento de onda de

~ 405 nm para esferas de 30 nm de diâmetro. Para o ouro, as curvas são deslocadas para o vermelho, com máximo em ~ 525 nm para um diâmetro de 60 nm. Ou seja, o material influencia não só na posição do pico, mas também no tamanho de partícula em que a absorção é maior. Analisando as curvas para cubos, foi observado um comportamento similar ao de esferas, com a prata apresentando máximos em comprimentos de onda mais curtos e para partículas menores. Para a prata, o máximo de absorção se dá para um cubo de aresta de 40 nm em luz de ~ 510 nm, enquanto para o ouro o maior pico está em ~ 645 nm para uma aresta de 60 nm.

Comparando esferas e cubos de um mesmo material, foi observado que os espectros dos cubos são deslocados para o vermelho e são mais largos devido à grande contribuição do momento de quadrupolo, o que não é observado em esferas nesta faixa de tamanho. O ouro também apresentou um considerável ganho no valor máximo de eficiência de absorção para cubos em relação à esferas. Diante destas observações é possível concluir que modificando a geometria e o material pode-se alterar controladamente o formato e a posição da curva de absorção de uma partícula, aumentando sua eficiência de absorção.

No desenvolvimento de um nanofluido térmico para coletores solares híbridos é necessário considerar não somente o espectro de absorção. Os custos relacionados com o material e a produção das nanopartículas devem ser levados em conta, bem como fatores indesejados que podem reduzir a eficiência do conversor fotovoltaico como, por exemplo, o espalhamento de luz pelas nanopartículas e a consequente redução da conversão de energia no coletor.

VI. BIBLIOGRAFIA

- [1] Ibrahim Dincer, "Renewable energy and sustainable development: a crucial review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, no. 2, pp. 157–175, jun 2000.
- [2] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, and H.M. Upadhyaya, "Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects," *Solar Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 1580–1608, aug 2011.
- [3] John P. Holdren, "Population and the energy problem," *Population and Environment*, vol. 12, no. 3, pp. 231–255, mar 1991.
- [4] John Twidell and Tony Weir, *Renewable Energy Resources*, Routledge, 2005.
- [5] Natasha E. Hjerrild and Robert A. Taylor, "Boosting solar energy conversion with nanofluids," *Physics Today*, vol. 70, no. 12, pp. 40–45, dec 2017.
- [6] EnergySage, "What are the most efficient solar panels on the market?," 2018, Disponível em: <<https://news.energysage.com/what-are-the-most-efficient-solar-panels-on-the-market/>>. Acesso em: 15 abr 2018.
- [7] Swapnil Dubey, Jatin Narotam Sarvaiya, and Bharath Seshadri, "Temperature dependent photovoltaic (PV) efficiency and its effect on PV production in the world – a review," *Energy Procedia*, vol. 33, pp. 311–321, 2013.
- [8] R. Saidur, K.Y. Leong, and H.A. Mohammad, "A review on applications and challenges of nanofluids," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, no. 3, pp. 1646–1668, apr 2011.
- [9] Robert Taylor, Sylvain Coulombe, Todd Otanicar, Patrick Phelan, Andrey Gunawan, Wei Lv, Gary Rosengarten, Ravi Prasher, and Himanshu Tyagi, "Small particles, big impacts: A review of the diverse applications of nanofluids," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 1, pp. 011301, jan 2013.
- [10] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, jan 2003.
- [11] Eduardo A. Coronado, Ezequiel R. Encina, and Fernando D. Stefani, "Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, pp. 4042, 2011.

- [12] Luis M Liz-Marzán, “Nanometals,” *Materials Today*, vol. 7, no. 2, pp. 26–31, feb 2004.
- [13] Katherine A. Willets and Richard P. Van Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing,” *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, may 2007.
- [14] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley-VCH, 1998.
- [15] H. C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles (Dover Books on Physics)*, Dover Publications, 1981.
- [16] David J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics (2nd Edition)*, Pearson Prentice Hall, 2004.
- [17] David J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics (4th Edition)*, Pearson, 2012.
- [18] Robert Filter, “A dielectric sphere in a homogeneous electric field,” 2018, Disponível em: <<http://photonics101.com/dielectrics/a-dielectric-sphere-in-a-homogeneous-electric-field>>. Acesso em: 18 mar 2018.
- [19] Georgios Giannoukos, Mart Min, and Toomas Rang, “Relative complex permittivity and its dependence on frequency,” *World Journal of Engineering*, vol. 14, no. 6, pp. 532–537, dec 2017.
- [20] V.A.G. Rivera, F.A. Ferri, and E. Marega, “Localized surface plasmon resonances: Noble metal nanoparticle interaction with rare-earth ions,” in *Plasmonics - Principles and Applications*. InTech, Oct. 2012.
- [21] Hung Yi Chung, Pui Tak Leung, and Din Ping Tsai, “Modified long wavelength approximation for the optical response of a graded-index plasmonic nanoparticle,” *Plasmonics*, vol. 7, no. 1, pp. 13–18, aug 2011.
- [22] Gustav Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Annalen der Physik*, vol. 330, no. 3, pp. 377–445, 1908.
- [23] Julius Adams Stratton, *Electromagnetic Theory*, Wiley-IEEE Press, 2007.
- [24] W. J. Wiscombe, “Improved mie scattering algorithms,” *Applied Optics*, vol. 19, no. 9, pp. 1505, may 1980.
- [25] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau, “Discrete-dipole approximation for scattering calculations,” *Journal of the Optical Society of America A*, vol. 11, no. 4, pp. 1491, apr 1994.
- [26] B. T. Draine, “The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains,” *The Astrophysical Journal*, vol. 333, pp. 848, oct 1988.
- [27] Edward M. Purcell and Carlton R. Pennypacker, “Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains,” *The Astrophysical Journal*, vol. 186, pp. 705, dec 1973.
- [28] B. T. Draine and Jeremy Goodman, “Beyond clausius-mossotti - wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation,” *The Astrophysical Journal*, vol. 405, pp. 685, mar 1993.
- [29] Vincenzo Amendola, Osman M. Bakr, and Francesco Stellacci, “A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly,” *Plasmonics*, vol. 5, no. 1, pp. 85–97, jan 2010.
- [30] Herbert Kaiser, “Bohren and huffman mie code - python version,” 2017, Disponível em: <<http://scatterlib.wikidot.com/mie>>. Acesso em: 23 sep 2018.
- [31] Bruce T. Draine and Piotr J. Flatau, “Ddscat light scattering code,” 2016, Disponível em: <<http://ddscat.wikidot.com/>>. Acesso em: 28 may 2018.
- [32] David J. Segelstein, *The Complex Refractive Index of Water*, phdthesis, University of Missouri, 1981.
- [33] Edward D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. 1 (Academic Press Handbook)*, Academic Press, 1985.
- [34] NanoHybrids, “What is the difference between optical density, absorbance and extinction of gold nanoparticles?,” 2019, Disponível em: <<https://nanohybrids.net/pages/differences-between-optical-density-absorbance-and-extinction-of-gold-nanoparticles>>. Acesso em: 01 jul 2018.
- [35] Cytodiagnosics, “Technical notes,” 2019, Disponível em: <<http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Technical-Notes-d18.htm>>. Acesso em: 01 jul 2018.
- [36] Omid Mahian, Ali Kianifar, Soteris A. Kalogirou, Ioan Pop, and Somchai Wongwises, “A review of the applications of nanofluids in solar energy,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 57, no. 2, pp. 582–594, feb 2013.
- [37] Prashant K. Jain and Mostafa A. El-Sayed, “Plasmonic coupling in noble metal nanostructures,” *Chemical Physics Letters*, vol. 487, no. 4-6, pp. 153–164, mar 2010.
- [38] nanoComposix, “Plasmonic nanoparticles,” 2018, Disponível em: <<https://nanocomposix.com/>>. Acesso em: 22 abr 2018.